



食品与发酵工业
Food and Fermentation Industries
ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目：乳蛋白对冰淇淋体系稳定性的作用机制
作者：井琳，刘建福，刘爱国，李曼，冯哲瀚，李睿，曲睿晶
DOI：10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038768
收稿日期：2024-01-30
网络首发日期：2024-03-28
引用格式：井琳，刘建福，刘爱国，李曼，冯哲瀚，李睿，曲睿晶. 乳蛋白对冰淇淋体系稳定性的作用机制[J/OL]. 食品与发酵工业.
<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038768>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

乳蛋白对冰淇淋体系稳定性的作用机制

井琳^{1,2}, 刘建福^{1,2}, 刘爱国^{1,2}, 李曼^{1,2}, 冯哲瀚³, 李睿³, 曲睿晶^{1,2}✉

1 (天津商业大学 生物技术与食品科学学院, 天津, 300134)

2 (天津市食品生物技术重点实验室, 天津, 300134)

3 (天津海河乳品有限公司, 天津, 300300)

*通信作者 曲睿晶, 讲师, 为通信作者, E-mail: ruijingqu@126.com

摘要 冰淇淋是一类固-液-气三相共存的复杂胶体体系, 具有热力学不稳定性, 在贮存过程中会发生一系列物理化学变化, 从而引起冰晶粗化、基质水分流失以及空气分散不均匀等现象, 进而导致冰淇淋质量下降。因此, 如何提高冰淇淋体系的稳定性是食品工业中亟待解决的问题。乳蛋白是一种天然动物蛋白, 在冰淇淋体系中可作为乳化剂和稳定剂, 通过与油脂、多糖等产生分子间相互作用增加吸附膜黏度、静电斥力和空间位阻等, 从而防止液滴聚集, 达到改善冰淇淋稳定性的目的。该文概述冰淇淋体系的结构特点和形成机制, 总结其存在的稳定性问题, 重点分析乳蛋白在冰淇淋的油-水界面、气泡界面和连续相的行为特征及其对稳定性的影响, 以期乳蛋白在冰淇淋体系中的加工及应用提供理论依据。

关键词 冰淇淋; 乳清蛋白; 酪蛋白; 稳定性; 部分聚结

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038768

Mechanism of milk protein on stability of ice cream system

JING Lin^{1,2}, LIU Jianfu^{1,2}, LIU Aiguo^{1,2}, LI Man^{1,2}, FENG Zhehan³, LI Rui³, QU Ruijing^{1,2}✉

(1.College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 2.Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin 300134, China; 3.Tianjin Haihe Dairy Co. Ltd., Tianjin 300300, China)

Abstract Ice cream is a kind of complex colloidal system of solid-liquid-gas three-phase coexistence with thermodynamic instability. A series of physical and chemical changes occur during the storage stage, leading to ice crystal coarsening, water loss in the matrix and uneven air dispersion, which consequently lead to ice cream decline. Therefore, how to improve the stability of the ice cream system is an urgent problem to be solved in the food industry. Milk protein is a kind of natural animal protein, which can be used as an emulsifier and stabilizer in ice cream systems, preventing droplets from aggregating through intermolecular interaction with oil and polysaccharide, adsorption film viscosity, electrostatic repulsion, and steric hindrance. Thus, the stability of ice cream was improved. The structural characteristics and formation mechanism of the ice cream system were summarized. Then the behavior characteristics of milk protein in the oil-water interface, bubble interface, and continuous phase of ice cream as well as its influence on stability were discussed to provide a theoretical basis for the processing and application of milk protein in the ice cream system.

Key words ice cream; whey protein; casein; stability; partial coalescence

冰淇淋是一种典型的冷冻乳制甜品, 因其冰爽、细腻的口感在世界各地畅销^[1]。从结构特点来说, 冰淇淋是由多种分散相构成的一类复杂胶体体系, 主要包括: (1) 脂肪球及其吸附的界面物质; (2) 气泡及其吸附的界面物质; (3) 冰晶, 多种分散系统共同作用, 赋予冰淇淋独特的口感和质地^[2]。多相共存的复杂结构给冰淇淋带来的稳定性问题也进入了大众的视野。冰淇淋的稳定性是其产品开发和货架期测定中的一个重要考虑因素。冰淇淋体系在加工过程中, 既要求在静态过程(老化阶段及以前)保持相对稳定性, 同时又要求脂肪球在动态过程(凝冻阶段)发生一定的低温失稳作用, 从而形成三维空间网络结构, 其网络结构形成能力对保证冰淇淋稳定性具有重要意义^[3]。

收稿日期: 2024-01-30

作者简介: 井琳, 硕士研究生

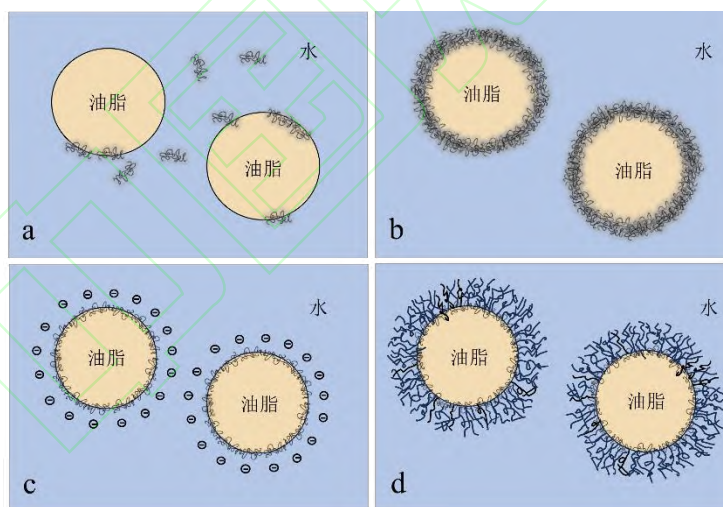
网络首发时间: 2024-03-28 19:01:55 网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.1802.TS.20240327.1552.003>

牛乳是人类饮食中的优质蛋白质来源之一,属于复杂胶体混合物,主要由 87%左右的水和乳固体组成,其中,乳固体中蛋白质约为 27%^[4]。乳蛋白主要包含酪蛋白和乳清蛋白,一直以来乳蛋白都因其良好的起泡性和乳化等功能特性被广泛用于改善冰淇淋的品质。近年来,基于乳蛋白及其衍生物改善冰淇淋稳定性的研究与开发利用成为研究热点。目前已有文献研究了脂肪、多糖以及乳化剂等对冰淇淋稳定性的影响,但无系统性阐述乳蛋白对冰淇淋稳定机制的综述报道。基于此,本文综述了冰淇淋体系的形成机制和影响因素,重点概述乳蛋白的结构特点及其功能特性,分析讨论乳蛋白对冰淇淋稳定性的作用机制,以期乳蛋白在稳定冰淇淋体系中的深化应用提供参考。

1 冰淇淋体系形成机制及存在问题

1.1 食品乳状液的稳定性

乳状液通常是由水和油组成的分散体系,其中一相以小液滴形式分散在另一相中^[5]。根据其分散性质的不同,乳状液通常可分为两类:水包油型(O/W,如牛奶、冰淇淋等)和油包水型(W/O,如黄油、人造奶油等)。乳状液是一种热力学不稳定体系,其内部存在较大的相界面,体系的总界面能相对较高,形成了一种使乳状液液滴发生聚结的推动力^[6]。液滴的聚结减少了乳状液的界面面积,从而降低界面能,使得乳状液趋于热力学稳定。但聚结在增加乳状液热力学稳定性的同时,加剧了乳状液的动力学不稳定性^[7]。随着贮藏环境的改变和贮藏时间的延长,乳状液就会发生重力分离、分层、絮凝、聚结、沉积、奥氏熟化和相转化等不稳定现象^[8]。其中,最常见的是重力分离,这主要是由于在 O/W 型乳状液中分散相密度低于连续相,导致分散相向上移动,从而发生乳析现象^[9]。失稳现象最终导致水油两相完全分离。乳状液的动力学稳定主要是由纳米至微米级油滴和水滴界面膜相互作用的结果,蛋白质能够吸附至油-水界面形成界面膜,通过静电相互作用和空间位阻效应等增加乳状液的稳定性,原理如图 1 所示。



a-蛋白质至油-水界吸附面; b-蛋白质在油脂液滴表面形成界面膜; c-静电相互作用; d-空间位阻效应

图 1 乳状液的稳定机理^[10]
Fig.1 Stability mechanism of emulsion^[10]

LV 等^[11]和 CHEN 等^[12]研究发现,乳蛋白可作为固体颗粒型的乳化剂,用于稳定 Pickering 乳液。蛋白质颗粒的湿润性、粒径、表面电荷、界面张力及吸附作用等都会对乳状液的稳定性产生影响^[13]。 β -乳球蛋白是组成乳清蛋白的重要成分,其形成的 Pickering 乳液,液滴粒径分布在 11~19 μm ,在长期贮存过程中不会聚结,具有良好的物理稳定性。LIU 等^[14]提出乳清蛋白热变性聚集体和糖化乳清蛋白分离物产生的纳米原纤维可作为 Pickering 乳液的有效颗粒稳定剂。此外,酪蛋白天然的两亲性也使其成为制备 Pickering 乳液的优质选择。CHEN 等^[12]证明了酪蛋白可在戊二醛作用下形成酪蛋白纳米凝胶,可用于制备 Pickering 高内相乳液的有效稳定剂。综上,乳蛋白在提高乳液稳定

性方面具有一定的潜力。

1.2 冰淇淋结构特性

冰淇淋是以非脂乳固体、甜味剂、油脂、乳化剂、稳定剂等为主要原辅料，经混合、灭菌、均质、冷却、老化、凝冻、硬化等工艺加工而成的冷冻饮品，具有典型的体积膨胀特性^[15, 16]。在凝冻前冰淇淋浆料是一种以液-液相共存的乳状液体系（O/W），部分结晶的脂肪球作为分散相，蛋白质和乳化剂组成的界面层将其包围，连续相则由悬浮在糖（包括乳糖）、未吸附的乳清蛋白、盐和高分子量多糖溶液中未吸附的酪蛋白胶束组成。凝冻后，冰淇淋分散体系中固-液-气三相共存，结构更为复杂。冰淇淋浆料经过发泡和冷冻形成部分冷冻的泡沫结构，气泡分散在水性基质中，气泡（30~150 μm）和冰晶（20~75 μm）占据了大量空间，连续相被冷冻浓缩，部分结晶的脂肪球在搅打和冷冻下发生部分聚结形成脂肪网络，吸附在被蛋白质和乳化剂包围的气泡表面，成为连接气泡的“骨架”^[17, 18]。冰淇淋乳液和冰淇淋的结构如图2所示。

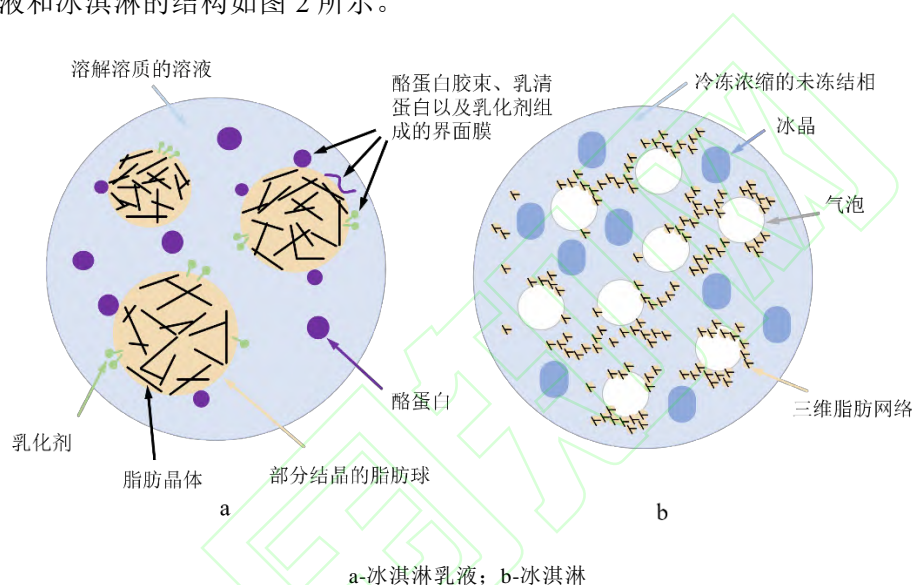


图2 冰淇淋乳液和冰淇淋的结构^[3]
Fig.2 The structure of the ice cream emulsion and ice cream^[3]

冰淇淋加工工艺流程中的各个步骤都推动了上述这种结构的形成和发展。均质后，冰淇淋浆料中的油脂被破碎成细小的脂肪球，并分散在连续相中，形成了乳液体系。其中，乳蛋白和乳化剂可用于稳定油-水两相界面，并竞争性吸附在界面空间^[19]。老化过程中，冰淇淋乳液中的蛋白质和稳定剂发生水合作用，黏度增加。此外，随着老化温度的降低（2~4 ℃），分散相中的脂肪球发生结晶和重排，脂肪球膜倾向于重排至最低自由能状态（乳化剂置换蛋白质）。老化后的冰淇淋乳液具有合适的固体脂肪指数，这有利于凝冻过程中（-2~-6 ℃）冰淇淋乳液形成特殊的固-液-气三维空间网络结构。最终，冰淇淋体系中形成四个主体结构：不连续的气泡、包裹气泡的脂肪球膜网络、冰晶以及连续的、冷冻浓缩的未冻结相^[20, 21]。

1.3 冰淇淋稳定性

泡沫体系与乳状液体系的主要区别在于分散相，泡沫体系的分散相是气体，界面面积很大，所以其界面张力也远大于乳状液，泡沫比乳状液更不稳定，易发生破裂。也就是说，搅打充气后形成的冰淇淋比冰淇淋乳液的稳定性更难以控制。从微观尺度看，冰淇淋的分散相由冰晶、气泡以及脂肪球组成，分散相嵌入到基质中，不稳定的脂肪以部分聚结的脂肪球形式包裹并稳定气泡，并且通过在单个气室之间建立网络结构贯穿在冰淇淋内部形成网络骨架，从而稳定冰淇淋^[22]。但即使在理想的贮存条件下，冰淇淋不稳定的分散相，特别是冰晶和气泡，也会随着时间的推移粗化，从而导致冰淇淋发生失稳现象^[18]。如何从动力学上控制冰淇淋的稳定性就成为一个亟待解决的问题。复杂的分子相互作用影响着微观结构，微观结构决定了冰淇淋的稳定性。冰淇淋的稳定性对于生产者控制运输成本、保障

质量以及让消费者获得良好的感官体验具有十分重要的意义。因此,改善冰淇淋的稳定性需要关注其整个体系的微观结构,对其进行调整以赋予冰淇淋最佳的品质。

2 乳蛋白

牛乳中乳蛋白含量约为 3.3%^[23],乳蛋白主要由两种蛋白质组成:一种是占总蛋白比例约 80%的酪蛋白,通常通过酸(等电点沉淀)或者酶(凝乳酶凝结)沉淀的方法从脱脂乳中提取;另一种是占比约 20%的乳清蛋白,这是酪蛋白提取后的副产品^[24]。乳清蛋白和酪蛋白因其独特的结构特点,在冰淇淋中表现出优异的性能。

2.1 乳清蛋白

乳清蛋白(whey protein, WP)主要由以下几个类型组成:β-乳球蛋白(β-lactoglobulin, β-Lg)、α-乳白蛋白(α-lactalbumin, α-La)、牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA)、免疫球蛋白(immune globulin, Ig)以及乳铁蛋白(lactoferrin, LF)等。其中,β-Lg 和 α-La 是乳清蛋白中的主要蛋白,β-Lg 占牛乳中总乳清蛋白的 50%左右,α-La 占总乳清蛋白的 20%左右。β-Lg 和 α-La 表现出优异的功能特性,如增稠性、乳化性、凝胶性和发泡性^[25]。β-Lg 含有两个二硫键(S-S)和一个游离巯基(-SH),天然条件下主要以非共价键连接的二聚体形式存在。α-La 是金属结合蛋白,分子中的 4 个天门冬氨酸可以结合一分子的 Ca^{2+} 。乳清蛋白大多数为球蛋白,球蛋白具有紧凑的结构,这主要是由于疏水相互作用,非极性基团埋藏在蛋白质折叠结构的核心,远离极性水分子,而其内部构象则通过氢键、二硫键、静电相互作用、范德华力和离子键在特定位点的优先结合进一步稳定^[26]。乳清蛋白的多数功能特性有时需要通过变性(如通过加热)表达。乳清蛋白在加热时会发生变性和聚集^[27]。将乳清蛋白加热到变性温度以上(60~80 ℃之间),会导致部分去折叠,埋藏在乳清蛋白结构内部的疏水基团以及二硫键和游离巯基暴露,从而引起聚集的发生^[28]。聚集体的大小和性质取决于环境条件,包括温度、pH 和离子强度等^[29]。

乳清蛋白分子中同时存在亲水基团和疏水基团。在水溶液中,乳清蛋白的亲水基团大多数分布于外侧呈现出较好的水溶性,这种两亲性的结构赋予其极佳的乳化稳定性^[30],有益于改善冰淇淋乳化体系的黏度和胶凝性,在低脂冰淇淋产品中可以有效补充脂肪的奶油感和质地。GENOVESE 等^[31]研究了乳蛋白对低脂冰淇淋感官特性的影响,研究发现乳蛋白有助于补偿固体脂肪的损失,并且改善低脂冰淇淋的口感,保持其香味,替代水平为 50%左右能够达到最佳感官性能。乳清蛋白的其它功能特性,如搅打起泡性、胶凝性、持水性等,能够很大程度地改善冰淇淋的品质。TVOROGOVA 等^[32]研究了使用蛋白质浓缩物和分离物代替非脂乳固体生产高蛋白/高乳脂(12%)冰淇淋的可行性,发现用牛乳和乳清蛋白的浓缩物和分离物替代非脂乳固体是在生产高蛋白冰淇淋的同时保持或改善其感官特性的有效方法。乳清蛋白良好的乳化稳定性还使得冰淇淋中水分分布得更加均匀,提高抗融性,防止不均一的冰晶带来的砂感。BARROS 等^[33]使用浓缩乳清作为牛奶替代品应用在冰淇淋中,研究发现替代水平在 50%时制备的冰淇淋表现出更好的抗融化性,且冰晶、脂肪球和气泡直径大小基本不发生较大的变化,此外,较高的总固体含量使得冰淇淋的组织状态更细腻光滑。

2.2 酪蛋白

酪蛋白(casein, CN)由四种主要的不同类型组成:α S1-, α S2-, β-和 κ-CN,分别占酪蛋白的 38%、10%、35%和 12%。牛乳中约 95%的酪蛋白存在于胶体聚集体中,称为酪蛋白胶束(casein micelles, CMs),并结合钙和磷酸盐,其余小部分的酪蛋白以非胶体颗粒存在,或溶解在牛乳中^[34]。CMs 具有高度水合、完全开放的结构。有多种模型描述 CMs 的结构,一般认为 α S1-、α S2-和 β-CN 通过疏水相互作用形成松散聚集体,这些聚集体通过胶体磷酸钙和酪蛋白磷酸丝氨酸之间的相互作用连接缠绕一起组成微簇复合物,κ-CN 覆盖在酪蛋白胶束的外层以维持其稳定性^[35]。由于缺乏三级结构,酪蛋白在加热时没有表现出典型的变性和聚集行为,但是酪蛋白对加工诱导的化学修饰和聚集很敏感。

酪蛋白含有亲水基团和疏水基团,其肽链中相对分开的亲水、疏水区域和无规则卷曲的结构特点

赋予其优良的乳化性,有利于提高冰淇淋的稳定性^[36]。酪蛋白的乳化稳定作用有助于减少冰晶的大小,改善冰淇淋的组织结构,使冰淇淋更加光滑、细腻,并提供更好的风味。酪蛋白本身不易溶于水,通过氢氧化钠的碱性处理后再经脱水干燥,即可变为可溶于水的酪蛋白钠盐^[37]。酪蛋白酸钠(sodium caseinate, SC)中蛋白质含量约占 90%,起泡性好,酪蛋白酸钠的适量加入有助于改善冰淇淋的黏度、提高搅打起泡性和泡沫稳定性以及膨胀率。此外,酪蛋白酸钠与其他乳化剂的连用还可起到增效效果,使得乳化效果大大增强,进而极大改善冰淇淋体系的稳定性,提高产品品质。与乳清蛋白和大豆蛋白相比,由酪蛋白酸钠制备的乳化剂稳定性更好。不同于酪蛋白胶束,酪蛋白酸钠可以有效促进凝冻过程中空气的搅入,但可能导致冰淇淋乳液过于稳定,无法经历所需程度的部分聚结。因此,酪蛋白酸钠在连续相是最理想的,而非在相界面处。

3 乳蛋白对冰淇淋稳定性的影响及作用机制

一般来讲,乳蛋白作为非脂乳固体成分添加到冰淇淋中,含量约为 4%时感官质量最佳^[38]。乳蛋白通过其乳化、搅打和持水能力,在冰淇淋结构形成和稳定性维持上发挥着重要功能作用:(1)乳蛋白的乳化作用使其吸附在油-水界面形成良好的粘弹性薄膜,降低了表面张力,有效提高冰淇淋的结构稳定性;(2)乳蛋白的搅打特性有助于冰淇淋初始气泡的形成,并可用来维持泡沫稳定性;(3)乳蛋白良好的持水性增加了冰淇淋浆料的黏度,抑制冰晶生长^[19]。

3.1 乳化作用

已有研究表明,蛋白质的乳化性主要来源于以下特性:(1)能够容易地吸附到界面上;(2)能够在界面上快速展开;(3)能够通过分子间相互作用在界面上形成内聚膜^[19]。冰淇淋体系中起乳化作用的表面活性剂有乳化剂(小分子表面活性剂)和蛋白质(大分子表面活性剂)。吸附在界面层上的蛋白质与冰淇淋的质地和口感相关,同时还需要使用小分子的乳化剂来减少蛋白质的吸附并产生对剪切作用敏感的弱脂肪膜^[39]。蛋白质和乳化剂在油-水界面上的竞争吸附对冰淇淋的质地和质量至关重要。在与乳化剂竞争吸附的过程中,酪蛋白胶束比乳清蛋白或酪蛋白酸盐更容易从油水界面转移^[40]。在没有乳化剂时,脂肪球上吸附了大量的酪蛋白胶束,而当乳化剂存在时,很少量甚至没有酪蛋白吸附在脂肪球上,此时酪蛋白胶束大量存在于连续相中。胶束吸附导致的脂肪球空间稳定性损失是其在凝冻过程中更倾向于部分聚结的原因,部分聚结是脂肪球三维聚集建立的基础,为冰淇淋提供了结构完整性^[41]。

乳蛋白在油-水界面上的吸附行为对乳状液的稳定性造成较大的影响。王耿^[42]等认为,相较于酪蛋白酸钠、乳清蛋白和全乳蛋白盐,乳蛋白浓缩物(milk protein concentrate, MPC)和脱脂乳粉(skimmed milk powder, SMP)制成的乳状液稳定性较差。这主要是因为上述蛋白质在钙盐的作用下紧密连接形成聚集体,一方面使得蛋白质不能在油水界面迅速展开,乳化能力降低;另一方面表面疏水性降低,在油水界面的吸附力减弱。矿物质螯合剂 EDTA 可以分解上述的蛋白聚集体,增强其乳化性和乳化稳定性。酪蛋白酸钠稳定的乳液比乳清蛋白稳定的乳液表现出更大的稳定性。乳蛋白需要保持冰淇淋乳液体系的静态稳定性,且允许冰淇淋乳液在剪切时能经历部分聚结。由过量乳清蛋白(来自乳清分离蛋白, whey protein isolate, WPI)稳定的脂肪球膜通常由于过于稳定而不能经历部分聚结;由有限乳清蛋白(来自 WPI)稳定的脂肪球膜比酪蛋白酸钠或酪蛋白胶束制成的脂肪球膜更易发生部分聚结,这是因为与乳清蛋白相比,酪蛋白胶束的分子量更大,结构更为复杂,表面层含有酪蛋白胶束的脂肪液滴不容易生部分聚结。ZHANG 等^[43]研究了以 SMP 和 WPI 作为不同蛋白质来源,分别和乳化剂单硬脂酸甘油酯(glyceryl monostearate, GMS, 饱和)和单油酸甘油酯(glyceryl monooleate, GMO, 不饱和)组合制成冰淇淋时对冰淇淋脂肪失稳和空气界面的影响,结果显示当乳清蛋白作为唯一的蛋白质来源时,空气界面主要包含 β -Lg, 很少的脂肪球吸附到空气界面,乳液过于稳定而不能经历所需要的脂肪不稳定;而在 SMP-GMS 的组合在空气界面检测到了 CMs、 β -CN 和 β -Lg, 脂肪球吸附或驻留在空气界面。SEGALL 等^[44]认为通过“两相”冰淇淋工艺可以尽量避免乳蛋白从连续相迁移至油水界面,以限制油水界面形成过程中可用的乳蛋白,这是有效保持乳液静态稳定性但在搅打过程

中发生脂肪不稳定的有效手段,前提是连续相中含有多糖(如卡拉胶)。因此,了解乳蛋白结构和蛋白质-乳化剂在油水界面的相互作用,以及控制油水界面的蛋白质含量使得脂肪液滴发生最佳水平的部分聚结是至关重要的。

在生产时,为了改善冰淇淋的口感和质构,避免非脂乳固体含量低而造成粗糙和不稳定等,通常需要加入乳粉、炼乳等增加蛋白质含量。但这些物质中的蛋白质含量相对来说不如乳中提取出的蛋白质产品,而且乳糖含量偏高。如果添加较多的这些物质,而带入的乳糖溶解度不高,冰淇淋浆料经过凝冻后储藏时就会产生结晶,使得成品质地粗糙,甚至有沙质感。为了避免上述情况,可以适当加入酪蛋白。DAW 等^[45]使用不同蛋白质来源(SMP、WPI、MPC 85 和 procream)来增加冰淇淋体系中的蛋白质含量,研究发现不同类型和浓度的乳蛋白会影响脂肪球的失稳程度和融化速度。总体上随着蛋白质含量的增加,脂肪的部分聚结程度降低,融化速率增加。柔软、细腻的口感和良好的膨胀率对优质冰淇淋十分重要。ROY 等^[38]报告了类似的结果,认为 SMP 含有 45%-50%的乳糖,使用 SMP 作为冰淇淋配方的一部分来增加蛋白质含量会使得冰点降低,并影响冰淇淋的相关性质。他们以 4%蛋白质含量(来自 SMP)的冰淇淋为对照组,使用 WPI 替代 SMP 来补充传统冰淇淋中的蛋白质含量(6%~10%),粒度结果显示只有对照组具有酪蛋白胶束、单个和团块脂肪球的明显峰,随着蛋白质含量的增加,冰淇淋的膨胀率降低,融化速率增加。上述结果证明当冰淇淋体系中蛋白质含量为 4%左右时,其感官质量最佳,蛋白质过量添加会在一定程度上损害冰淇淋的质量属性。

3.2 充气作用和维持泡沫稳定性

乳蛋白良好的发泡性有助于稳定冰淇淋的空气相。冰淇淋体系需要蛋白质、乳化剂和脂肪的结合形成一个连续层来将气泡与冰晶分隔开来,这对于维持结构稳定性至关重要。乳蛋白的量不足会导致冰淇淋中没有充入足够的空气,气泡缺乏稳定性,进而导致收缩缺陷现象。PAGLIA 等^[46]以牛奶浓缩蛋白(MPC)和还原钙牛奶浓缩蛋白(reduced calcium milk protein concentrate, RCMPC)分别作为天然乳化剂来提高冰淇淋的贮存稳定性,结果表明在添加量 $\geq 2\%$ 的水平下,MPC 和 RCMPC 均可以有效抑制冰淇淋的收缩现象,在低水平添加量(1%)时,相比 MPC,RCMPC 效果更明显。球状脂肪吸附到空气表面能够稳定气泡^[47],防止其迅速坍塌,由于脂肪球膜非常稳定,冰淇淋的气泡表面显示出低水平的脂肪吸附。同时,油-水界面上的蛋白质也显示出在乳状液中充气的重要性。蛋白质先吸附到空气表面形成气泡膜,随后离散的和部分聚结的脂肪球吸附到气泡上已存在的蛋白质膜上,如图 3 所示。但是吸附到空气表面上的蛋白质难以被量化。ZHANG 和 GOFF 等^[48]使用透射电子显微镜观察蛋白质在空气相上的吸附行为,研究发现,与酪蛋白胶束相比,可溶性酪蛋白和乳清蛋白在很大程度上稳定了空气相。因此,对酪蛋白胶束进行修饰可以增强可溶性酪蛋白比例(如通过添加 EDTA),进而增强其在气泡表面上的吸附。在凝冻过程中,空气经过搅打作用迅速混入冰淇淋乳液中,同时由于温度的降低,冰淇淋乳液的黏度指数型增加,形成的气泡被物理性地束缚,从而导致冰淇淋结构不易塌陷。此外,混入的空气还赋予冰淇淋更光滑的质地、更高的抗融性和更低的硬度^[49]。

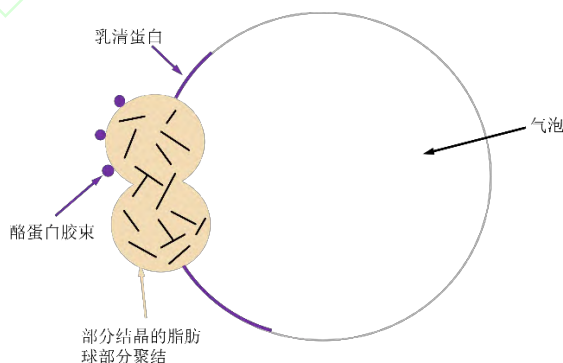


图 3 部分聚结的脂肪球及其相关的蛋白质膜在气泡界面吸附的示意图^[50]

Fig.3 A schematic illustration of the adsorption of partially-coalesced fat globules and their associated protein membranes to the surface of an air bubble interface^[50]

3.3 溶解特性

蛋白质的水合作用在维持冰淇淋的稳定性上非常重要。未在界面上的乳蛋白存在于未冻结的水相中,这部分蛋白质的持水能力有助于增加冰淇淋浆料的黏度。此外,在连续相经历冷冻浓缩后,未冻结相中的乳蛋白浓度增大导致其黏度增加,赋予了冰淇淋良好的形体和细腻的质地,延缓了冰淇淋的融化,并在硬化和贮存过程中通过持水性和空间位阻效应抑制冰晶的生长^[51]。LIU 等^[52]验证了上述结论,以不同比例(0:10~10:0)混合乳清蛋白(WP)和大豆蛋白(soybean protein, SP),利用核磁共振技术测定混合蛋白水溶液的持水性,模拟冰淇淋的生产制备了蛋白质和蔗糖的分散液,并通过冷冻显微镜观察冰晶大小。结果表明,比例为 3:7 的 WP:SP 持水性能最好,对冰晶形成的大小也表现出强烈的抑制作用。当冰淇淋中的冰晶尺寸在 20~75 μm 时,冰淇淋的组织状态最佳^[53]。事实上,由于其热力学不稳定性,冰淇淋在低温贮存期间发生一定的重结晶现象,导致其冰晶尺寸增加,质量下降。重结晶现象的发生与冰淇淋的组分和贮存期间的热应力密切相关。LOMOLINO 等^[54]在热应力前后通过冷台显微镜和融化试验分析了预测 5 种冰淇淋配方(有无蛋白质或稳定剂)的稳定性,用于模拟长时间的贮存条件,结果表明,无论稳定剂还是乳蛋白的缺失,都会导致冰晶的异质化发展,在酪蛋白的存在下,卡拉胶在延缓重结晶和低温活性保护方面更有效,它能与酪蛋白相互作用形成强凝胶网络。同时,研究也表明了多糖与乳蛋白的相互作用有利于冰淇淋保持结构和形状稳定性。而当稳定剂存在时,马铃薯蛋白与多糖分子间相互作用形成的网络结构不能有效抑制冰淇淋的融化行为,其稳定性较差,这也进一步表明乳蛋白对于维持冰淇淋结构稳定的重要性。

4 总结与展望

冰淇淋是一种复杂的胶体体系,同时存在水相、油相、气相三相,表现出热力学不稳定性。乳蛋白是典型的两亲性分子,具有亲油和亲水基团,可以自发吸附到油水界面,降低界面张力,不仅能提供营养价值,赋予冰淇淋细腻的组织状态,还可以作为一种天然乳化剂,用来稳定冰淇淋体系,维持其动力学稳定性。冰淇淋体系中的部分乳蛋白可以自发吸附到油-水界面,表现出优良的乳化性能。为了增强冰淇淋的稳定性,通常在冰淇淋开发中,会同时存在乳蛋白和其它乳化剂,在均质和老化阶段乳蛋白会与乳化剂发生竞争性吸附,降低界面上蛋白质的吸附量,从而使得整个体系在凝冻过程中发生部分聚结,有利于形成三维网络结构,这对于冰淇淋的稳定性至关重要。此外,乳蛋白还可以增加冰淇淋浆料的黏度,降低冰的重结晶速率,有助于在剪切-冷冻过程中形成小而稳定的气泡界面。综上所述,乳蛋白对保证冰淇淋稳定性具有重要的意义。

虽然乳蛋白可用于稳定冰淇淋体系,然而,仍有一些挑战需要解决,其应用潜力仍需挖掘。首先,仅仅只使用乳蛋白作为乳化剂,而不联合其它乳化剂使用,所能达到的冰淇淋稳定性有限,仍需进一步挖掘如何通常调控乳蛋白更好的维持冰淇淋体系稳定性。其次,简单、绿色和低成本的制备方法仍需探索。最后,在实际的加工和贮存过程中,乳蛋白与冰淇淋体系中其它成分如电解质和多糖等会发生反应,可能会对产品稳定性产生影响。因此,仍需进一步研究冰淇淋体系中各种组分之间相互作用,结构与性能的关系,从宏观到微观探究冰淇淋复杂结构的改变及其对稳定性的影响机制,扩大其应用范围,为拓宽乳蛋白在食品中的应用提供更多的理论依据。

参 考 文 献

- [1] 范军营, 尹永智, 逯彩云, 等. 脂肪替代物在低脂冰淇淋中的应用研究进展[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(4): 63-68.
FAN J Y, YIN Y Z, LU C Y, et al. Research progress of fat substitutes in low fat ice cream[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(4): 63-68.
- [2] GHADERI S, MAZAHARI TEHRANI M, HESARINEJAD M A. Qualitative analysis of the structural, thermal and rheological properties of a plant ice cream based on soy and sesame milks[J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(3): 1289-1298.
- [3] 程金菊. 脂肪球的低温失稳机制及其对冰淇淋质构形成的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
CHENG J J. The destabilization mechanism of fat globules at low temperatures and its effects on texture development of ice cream[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [4] 韩蕊璐. 高压均质和超声处理对酪蛋白和乳清蛋白结构及功能特性的研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2020.
HAN T L. Study on structural and functional properties of casein and whey protein by high-pressure homogenization and ultrasonic treatment[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2020.
- [5] 王爱华. 乳状液的结构、种类及在递送脂溶性生物活性物质方面的应用[J]. 中南农业科技, 2022, 43(3): 149-156,

- 160.
- WANG A H. Structural types of emulsions and their applications in delivering fat-soluble bioactive substances[J]. South-Central Agricultural Science and Technology, 2022, 43(3): 149-156, 160.
- [6] LU Y, MAO L, HOU Z, et al. Development of emulsion gels for the delivery of functional food ingredients: from structure to functionality[J]. Food Engineering Reviews, 2019, 11(4): 245-258.
- [7] FREDRICK E, WALSTRA P, DEWETTINCK K. Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 153(1-2): 30-42.
- [8] MCCLEMENTS D J, JAFARI S M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 251: 55-79.
- [9] 方甜. 枸杞叶黄酮-蛋白质共价复合物的制备、表征及应用[D]. 银川: 宁夏大学, 2021.
- FANG T. Preparation, Characterization and application on covalent complexes of proteins and flavonoids from lycium barbarum leaves[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2021.
- [10] 李天赐, 陈毅保, 刘昆仑, 等. 界面蛋白对水酶法提取植物油过程中乳状液稳定性影响的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(17): 188-195.
- LI T C, CHEN Y B, LIU K L, et al. Research progress on the effect of interfacial proteins on the stability of emulsion during aqueous enzymatic oil extraction[J]. Food Science, 2023, 44(17): 188-195.
- [11] LV P, WANG D, DAI L, et al. Pickering emulsion gels stabilized by high hydrostatic pressure-induced whey protein isolate gel particles: Characterization and encapsulation of curcumin[J]. Food Research International (Ottawa, Ont.), 2020, 132: 109032.
- [12] CHEN S, ZHANG L M. Casein nanogels as effective stabilizers for Pickering high internal phase emulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123662.
- [13] 郝梦, 毛书灿, 汪兰, 等. 食品中动物蛋白形成皮克林乳液的研究进展[J]. 中国食品学报, 2023, 23(6): 420-430.
- HAO M, MAO S C, WANG L, et al. Research progress on formation of Pickering emulsion from animal protein in food[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(6): 420-430.
- [14] LIU G, LI W, QIN X, et al. Pickering emulsions stabilized by amphiphilic anisotropic nanofibrils of glycosylated whey proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105503.
- [15] 陈雪, 刘立增, 刘爱国, 等. 脂肪球的部分聚结对冰淇淋品质的影响[J]. 食品与发酵工业: 1-9.
- CHEN X, LIU L Z, LIU A G, et al. Effect of partial coalescence of fat globules on quality of ice cream[J]. Food and Fermentation Industries: 1-9.
- [16] LOFFREDI E, MORIANO M E, MASSERONI L, et al. Effects of different emulsifier substitutes on artisanal ice cream quality[J/OL]. LWT, 2021, 137: 110499.
- [17] MO J, GROOT R D, MCCARTNEY G, et al. Ice crystal coarsening in ice cream during cooling: A Comparison of Theory and Experiment[J]. Crystals, 2019, 9(6): 321.
- [18] CRILLY J F, RUSSELL A B, COX A R, et al. Designing multiscale structures for desired properties of ice cream[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(17): 6362-6367.
- [19] 徐莹. 高乳化稳定性大豆蛋白的酶法制备及在冰淇淋中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- XU Y. Preparation of soy protein with better emulsifying stability by enzymatic modification and its application in ice cream[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.
- [20] VELÁSQUEZ-COCK J, SERPA A, VÉLEZ L, et al. Influence of cellulose nanofibrils on the structural elements of ice cream[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 204-213.
- [21] ALJEWICZ M, FLORCZUK A, DĄBROWSKA A. Influence of β -Glucan structures and contents on the functional properties of low-fat ice cream during storage[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2020: 233-240.
- [22] MUSE M R, HARTEL R W. Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness[J]. Journal of Dairy Science, 2004, 87(1): 1-10.
- [23] VAN DE LANGERIJT T M, O'MAHONY J A, CROWLEY S V. Structural, binding and functional properties of milk protein-polyphenol systems: A review[J]. Molecules, 2023, 28(5): 2288.
- [24] MINJ S, ANAND S. Whey proteins and its derivatives: bioactivity, functionality, and current applications[J]. Dairy, 2020, 1(3): 233-258.
- [25] BALIVO A, D'ERRICO G, GENOVESE A. Sensory properties of foods functionalized with milk proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 147: 109301.
- [26] WAGNER J, BILADERIS C G, MOSCHAKIS T. Whey proteins: Musings on denaturation, aggregate formation and gelation[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(22): 3793-3806.
- [27] VAN LIESHOUT G A A, LAMBERS T T, BRAGT M C E, et al. How processing may affect milk protein digestion and overall physiological outcomes: A systematic review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(14): 2422-2445.
- [28] 孙颖. 酪蛋白与乳清蛋白比例对乳蛋白结构的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2009.
- SUN Y. Structure characteristics of milk proteins complexes with altered casein to protein ratios[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2023.
- [29] DICKINSON E. Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 81(1): 130-140.
- [30] 韩越. 混合蛋白体系的稳定性研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017.
- HAN Y. The stability of mixed protein system[D]. Harin: Northeast Agricultural University, 2017.
- [31] GENOVESE A, BALIVO A, SALVATI A, et al. Functional ice cream health benefits and sensory implications[J]. Food Research International, 2022, 161: 111858.
- [32] TVOROGOVA A A, GURSKIY I A, SHOBANOVA T V, et al. Effect of Protein Concentrates and Isolates on the Rheological, Structural, Thermal and Sensory Properties of Ice Cream[J]. Current Research in Nutrition and Food Science, 2023, 11(1): 294-306.
- [33] BARROS E L D S, SILVA C C, CANELLA M H M, et al. Effect of replacement of milk by block freeze concentrated whey in physicochemical and rheological properties of ice cream[J]. Food Science and Technology, 2022, 42: e12521.
- [34] 李宏梁, 薛丹. 牛乳蛋白与钙磷结合特性的研究进展[J]. 食品工业, 2015, 36(3): 265-268.
- LI H L, XUE D. The research about milk protein and calcium phosphate binding properties[J]. The Food Industry, 2015, 36(3): 265-268.
- [35] O'MAHONY J A, FOX P F. Milk Proteins: Introduction and Historical Aspects[M]//MCSWEENEY P L H, FOX P F. Advanced Dairy Chemistry. Boston, MA: Springer US, 2013: 43-85.
- [36] 刘永峰, 张薇, 刘婷婷, 等. 乳蛋白中乳清蛋白与酪蛋白组成、特性及应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41

- (23): 354-358.
- LIU Y F, ZHANG W, LIU T T, et al. Research progress on composition, characteristics and applications of whey protein and casein in milk protein [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(23): 354-358.
- [37] JANA A. High protein milk ingredients—a tool for value—addition to dairy and food products[J]. Journal of Dairy, Veterinary & Animal Research, 2017, 6(1).
- [38] ROY S, HUSSAIN S A, PRASAD W G, et al. Quality attributes of high protein ice cream prepared by incorporation of whey protein isolate[J]. Applied Food Research, 2022, 2(1): 100029.
- [39] LIU X, SALA G, SCHOLTEN E. Structural and functional differences between ice crystal-dominated and fat network-dominated ice cream[J/OL]. Food Hydrocolloids, 2023, 138: 108466.
- [40] GOFF H D. 65 Years of ice cream science[J]. International Dairy Journal, 2008, 18(7): 754-758.
- [41] LIU X, SALA G, SCHOLTEN E. Effect of fat aggregate size and percentage on the melting properties of ice cream[J]. Food Research International (Ottawa, Ont.), 2022, 160: 111709.
- [42] 王耿, 李妍, 石场场, 等. 乳蛋白乳化特性的研究进展[J]. 中国乳品工业, 2016, 44(3): 27-31.
- WANG G, LI Y, SHI Y Y, et al. Researches of emulsifying properties of milk proteins[J]. China Dairy Industry, 2016, 44(3): 27-31.
- [43] ZHANG Z, GOFF H D. On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride[J]. International Dairy Journal, 2005, 15(5): 495-500.
- [44] SEGALL K I, GOFF H D. Secondary adsorption of milk proteins from the continuous phase to the oil-water interface in dairy emulsions[J]. International Dairy Journal, 2002, 12(11): 889-897.
- [45] DAW E, HARTEL R W. Fat destabilization and melt-down of ice creams with increased protein content[J]. International Dairy Journal, 2015, 43: 33-41.
- [46] PAGLIA J, FUNG C, YEUNG C K. Milk protein concentrate and reduced-calcium milk protein concentrate as natural emulsifiers in clean label high-protein ice cream manufacture[J]. Journal of Future Foods, 2023, 3(2): 175-182.
- [47] ZHAO Y, KHALES I H, HE J, et al. Application of different hydrocolloids as fat replacer in low-fat dairy products: Ice cream, yogurt and cheese[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 138: 108493.
- [48] ZHANG Z, GOFF H D. Protein distribution at air interfaces in dairy foams and ice cream as affected by casein dissociation and emulsifiers[J]. International Dairy Journal, 2004, 14(7): 647-657.
- [49] FREIRE D O, WU B, HARTEL R W. Effects of structural attributes on the rheological properties of ice cream and melted ice cream[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(11): 3885-3898.
- [50] EISNER M D, WILDMOSER H, WINDHAB E J, 2005. Air cell microstructuring in a high viscous ice cream matrix[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 263(1-3): 390-399.
- [51] E. X, PEI Z J, SCHMIDT K A. Ice cream: foam formation and stabilization—A review[J]. Food Reviews International, 2010, 26(2): 122-137.
- [52] LIU Y Y, LIU A G, LIU L Z, et al. The relationship between water-holding capacities of soybean-whey mixed protein and ice crystal size for ice cream[J]. Journal of Food Process Engineering, 2021, 44(7): e13723.
- [53] AMADOR J, HARTEL R, RANKIN S. The effects of fat structures and ice cream mix viscosity on physical and sensory properties of ice cream[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(8): 1851-1860.
- [54] LOMOLINO G, ZANNONI S, ZABARA A, et al. Ice recrystallisation and melting in ice cream with different proteins levels and subjected to thermal fluctuation[J]. International Dairy Journal, 2020, 100: 104557.