

# 技术报告： 认识乳蛋白在配料和产品性能中的作用



## 撰写:

Hasmukh Patel  
Sonia Patel  
南达科他州立大学

## 编辑:

Robert Beausire  
KaiNutra LLC.

## 审稿:

Shantanu Agarwal  
美国乳业委员会  
(National Dairy Council)

## 引言

蛋白质是膳食的基本组成成分，充分摄入蛋白质对健康和均衡膳食至关重要。目前，消费者逐渐认识并了解了饮食中蛋白质的诸多益处。他们知道蛋白质可以饱腹、提供能量并帮助身体呈现最佳状态。乳品是高品质、多样化和多功能蛋白质的重要来源。许多食品和饮料制造商都在试着把乳蛋白应用于产品中。牛奶蛋白除了提供优质营养，还能够提供消费者所期望的清洁标签，并赋予终产品一系列功能特性，例如溶解性、热稳定性、胶凝性、发泡性和乳化性。

牛奶是一个复杂且颇具活力的营养体系，可以提供多种营养和功能性。加工处理程度势必会影响它的性质及其在食品体系中的表现。牛奶中的蛋白质极其复杂，容易受各种乳品和食品加工处理条件的影响（例如剪切和热处理）。加工处理会造成乳蛋白结构改变，从而引起蛋白质变性、聚合和相互作用。蛋白质相互作用的形式和程度会随加工工艺条件（例如时间-温度组合）、产品组成、pH值、蛋白质浓度和离子强度等多种因素的改变而不同。蛋白质的这种改变也会影响乳品配料的功能性，如溶解性、凝胶性、热稳定性和乳化性，以至于最后影响其在终产品中的性能。另一方面，由于加热引起的牛奶蛋白功能特性变化有助于改善乳制品和食品的感官性状，例如酸奶、烘焙食品和糖果。这就是为什么了解乳蛋白质及其功能特性有助于为乳品配料以及最终的乳制品和食品提供特定的功能特性。

本技术报告主要供食品和饮料配方设计师使用，帮助他们认识牛奶蛋白的复杂性、不同类型蛋白质及其特点，也包括不同乳蛋白质的研究。报告也探讨了加工条件如何影响乳蛋白质的性能，并就改善品质和应用乳蛋白开发食品和饮料新产品的方法给出建议。本报告的目录索引见16页。

## 蛋白质结构

氨基酸是构成蛋白质的基石，蛋白质的特定氨基酸序列决定着它的结构、构象和功能特性。依据氨基酸存在的类型，蛋白质可能有多种不同构象，这些构象在各种分子力的作用下维持稳定。决定蛋白构象的分子力包括静电作用、氢键、二硫键、偶极-偶极作用、疏水相互作用和范德华力（图1）。<sup>1,2,3</sup>

天然蛋白质分子的结构可以划分为四级：初级、二级、三级和四级结构（图2）。初级结构是组成共价连接多肽链的特定氨基酸序列（图2a）。由于氨基酸侧链之间分子力的相互作用，初级结构会以一种有序的方式折叠，形成二级和三级结构，其独特折叠的天然结构含有最低可能自由能。蛋白质中最多的常规二级结构是 $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -折叠。 $\alpha$ -螺旋是氨基酸链螺旋盘绕的存在形式，靠肽键中的原子间形成的氢键维持稳定。 $\beta$ -折叠由线性排列的多组氨基酸链组成（图2b），这种结构也是靠链之间的氢键维持稳定。

三级结构是蛋白质中多个氨基酸链的三维排列。分子间和分子内相互作用力巧妙地达到平衡，从而形成蛋白质的三维结构，其稳定性由氢键、疏水相互作用、范德华力和静电作用维持（图2c）。四级结构是单体蛋白质分子的超级组装。四级结构的产生是两个或两个以上的多肽链之间相互作用的结果（图2d），是多肽链间经非共价相互作用形成空间排列产生的多肽链蛋白结构。<sup>2,5</sup>

## 蛋白质变性

蛋白质的变性或解折叠是天然结构中的稳定性发生破坏或改变造成的。变性会导致蛋白质分子解折叠，失去其天然结构。热处理、压力、剪切或配方环境变化（如pH或离子强度）可能会导致蛋白质失去其天然结构；致密的蛋白质天然结构开始打开，形成混乱、无序

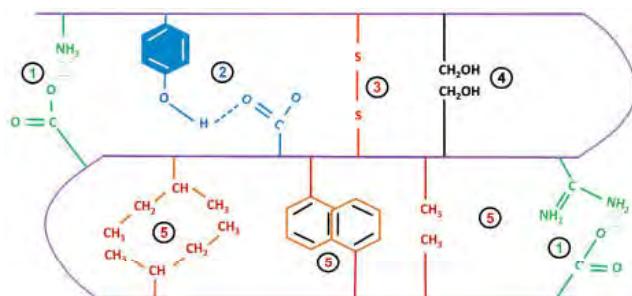


图1. 稳定蛋白质构象的作用力示意图

1. 静电作用；2. 氢键；3. 二硫键；4. 偶极-偶极作用；5. 疏水相互作用。

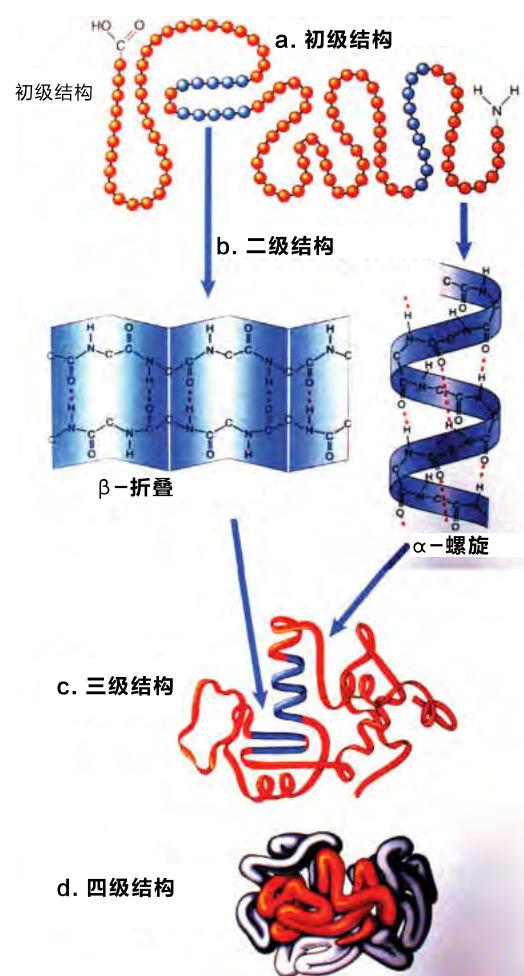


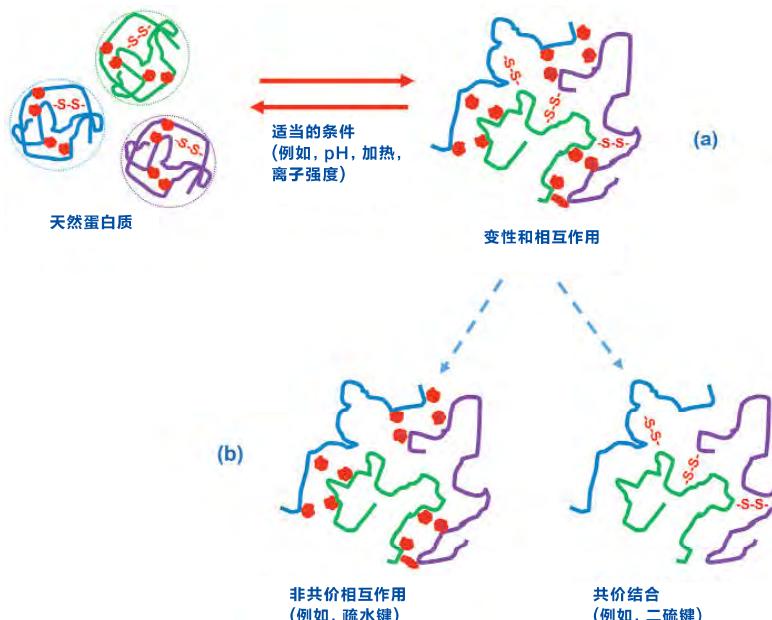
图2. 四种不同级别的蛋白质结构示意图

a. 初级结构；b. 二级结构；c. 三级结构；d. 四级结构<sup>4</sup>

的结构(图3)。蛋白质有可能通过分子间和分子内的共价键(例如二硫键)和非共价键(例如范德华力和静电作用)结合而发生聚集,这取决于配方和加工工艺条件。尤其需要注意的是,通常所说的变性可能包括蛋白质的多种不同变性形式:三级结构发生微小变化而二级结构不变(例如外来形式),或者主要变化发生在二级结构而引发三级结构的改变。<sup>1</sup>

## 牛奶蛋白质: 鉴定、结构和理化性质

牛奶是一种复杂的生物学液体,包含水、脂肪、乳糖、多种蛋白质和矿物质(表1)。水以连续相形式存在,其它成分溶解或者悬浮于其中。乳糖和部分矿物质盐溶解在水溶液中,蛋白质和其余的矿物质呈胶体悬浮状态。



**图3.** 热处理导致天然蛋白质结构变化的示意图

a. 蛋白质的变性和聚集 b. 蛋白质共价和非共价相互作用的形成

每千克牛奶含有30~35克蛋白质,主要分为两大类,即酪蛋白和乳清蛋白。<sup>6,7</sup> 酪蛋白主要以胶体状态存在。乳清蛋白以可溶形式存在。依据酪蛋白和乳清蛋白在水溶液中不同的状态和结构,它们具有不同的功能特性,发挥不同的作用。

**表1: 生牛奶的一般组成<sup>6</sup>**

成 分	在牛奶中所占比例% (W/W)
水	87.30
乳糖	4.60
脂肪	3.90
蛋白质	3.30
酪蛋白 2.60	
乳清蛋白 0.70	
矿物质	0.70
有机酸	0.20

酪蛋白和乳清蛋白结构不同，因而理化性质也不相同，基于此可以生产许多不同的乳制品和食品。**表2**概括了酪蛋白和乳清蛋白理化性质的区别。从表中所列出的酪蛋白和乳清蛋白的特性，不难看出牛奶蛋白质的性质会影响其在食品中表现。一个常见的例子就是酪蛋白的沉淀。通过发酵或者直接酸化降低牛奶的pH值生产酸奶和农家奶酪等产品。利用凝乳酶凝固 $\kappa$ -酪蛋白( $\kappa$ -CN)生产奶酪。

$\kappa$ -CN是四种主要类型的酪蛋白分子之一，其它三种是 $\alpha$ -s1、 $\alpha$ -s2和 $\beta$ -酪蛋白。 $\alpha$ -和 $\beta$ -酪蛋白是疏水性蛋白质，遇钙容易沉淀。 $\kappa$ -CN分子截然不同，它遇钙不沉淀。酪蛋白分泌出来就发生自我结合形成聚合物，称为胶束。胶束中 $\alpha$ -和 $\beta$ -酪蛋白通过与 $\kappa$ -CN的相互作用而避免沉淀。本质上， $\kappa$ -CN通常使大多数牛奶蛋白保持可溶性，阻止其自发聚集。

## 酪蛋白

酪蛋白是牛奶中的主要蛋白质，约占牛奶中总含氮物质的80%，以酪蛋白胶束的形式存在于牛奶中。自1969年以来，已经提出许多不同的关于酪蛋白胶束结构的模型。<sup>9</sup>因为酪蛋白的两性结构性质，使其具有优良的表面

表2：酪蛋白和乳清蛋白部分理化性质比较<sup>8</sup>

性 质	酪蛋白	乳清蛋白
结构	二级、三级和四级结构不明确；具有无规则卷曲结构	具有明确的三级和四级结构
氨基酸组成	含硫氨基酸含量低，脯氨酸含量高	含硫氨基酸相对较高；脯氨酸含量低
物理状态	以大的胶体聚合物形式存在，称为酪蛋白胶束	存在形式为单体-八聚体球蛋白形式，因pH变化而变化
pH 4.6的溶解性	pH 4.6不溶	pH 4.6可溶
热稳定性	热稳定性非常好(可以经受剧烈的热处理，例如灭菌、超高温或者是保持式灭菌处理)	不耐热(可以完全变性，尤其在加热90°C或更高温度情况下)
经限制性蛋白水解或乙醇处理而凝固的性质	可以通过特定的、限制性蛋白水解而发生凝聚(例如，酶凝乳或者酒精)	不能轻易的通过酶、限制性蛋白水解或者乙醇处理而凝聚

活性和乳化性能。酪蛋白有较高的电荷，含有许多脯氨酸残基，但半胱氨酸残基的含量很少。<sup>10</sup>关于酪蛋白胶束的性质和结构已有一篇详细的综述文章发表。<sup>11</sup>

酪蛋白具有较低水平的二、三级结构，这有助于其在高温下保持优良的稳定性。然而，当受到严重的热处理时酪蛋白也会发生变化，例如脱磷酸化和蛋白质水解。发生缩合反应(例如美拉德型反应)和赖丙氨酸形成时会引起酪蛋白聚合反应。随热处理程度的不同，酪蛋白胶束的变化不同，包括：流体力学直径增加、zeta电位和水合作用降低、酪蛋白胶束解离，<sup>12, 13</sup> 详情可参考文献综述。<sup>14, 11</sup>

随着加工处理条件的变化，例如pH值和离子环境变化，酪蛋白胶束可能会发生聚合或解离，这是酪蛋白胶束的一个重要特性。正是基于这一特性才有了各种各样的产品和功能性乳基配料，例如酸奶，奶酪和酪蛋白酸钠(**图4**)。

牛奶的许多重要的加工技术特性，例如热稳定性、凝乳酶凝固特性、酶凝胶的强度和脱水收缩都受钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )的强烈影响。 $\text{Ca}^{2+}$ 主要通过磷酸丝氨酸残基以及羧酸侧链与酪蛋白结合。

## 乳清蛋白

乳清蛋白或牛奶血清蛋白是牛奶在pH4.6、20°C下酪蛋白等电点沉淀得到酸性乳清之后，或者利用凝乳酶使

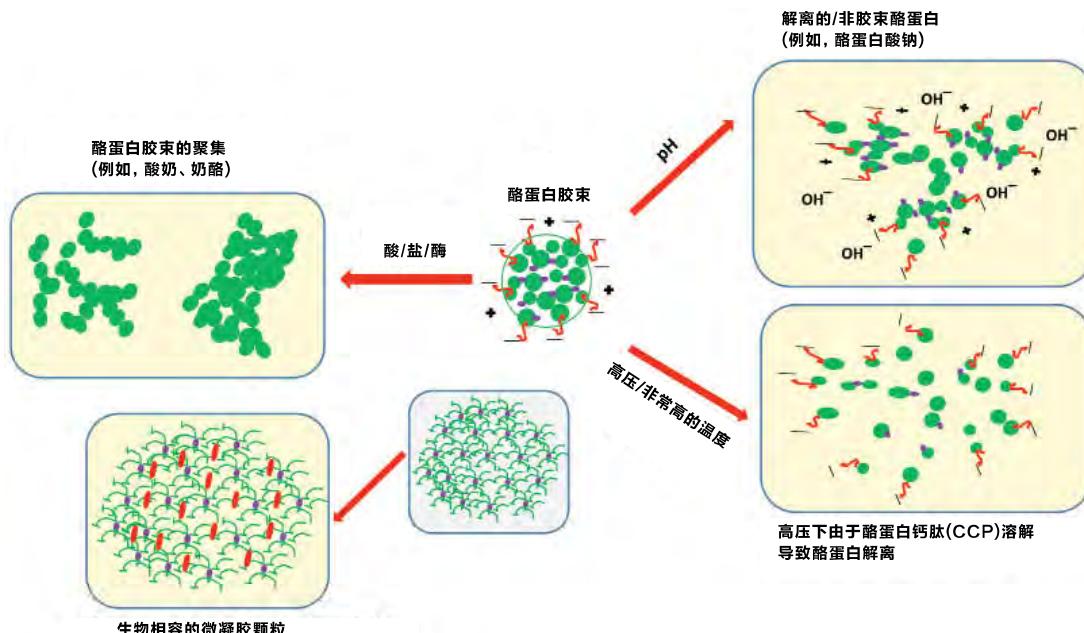


图4. 调整牛奶蛋白功能特性的各种方法,<sup>15</sup> 加工工艺和配方条件变化引起酪蛋白胶束变化的示意图

酪蛋白凝固得到甜性乳清之后，剩余在乳清中保持可溶性的那部分蛋白质。<sup>16,17</sup>这两种乳清的平均组成成分在表3中给出。

乳清蛋白约占牛奶中总含氮物质的20%（即5–7克/升）。主要的乳清蛋白按含量降低的顺序依次为 $\beta$ -乳球蛋白( $\beta$ -LG)、 $\alpha$ -乳白蛋白( $\alpha$ -LA)、牛血清白蛋白(BSA)和免疫球蛋白(Igs)。<sup>3</sup>乳清蛋白主要是球状蛋白，疏水/亲水性氨基酸在多肽链上分布相当均匀（与酪蛋白相比而言）。它们不具备酪蛋白单体亚基的两性分子结构特性，这一特点赋予乳清蛋白许多独特的功能特性。<sup>18</sup>乳清蛋白中脯氨酸含量非常低，使其能够形成含有大量螺旋结构的球状构象，这再次说明乳清蛋白对热高度敏感，容易变性。<sup>20</sup>

表3：甜乳清和酸乳清的蛋白组成<sup>18, 19, 17</sup>

蛋白质	占总乳清蛋白的大致比例(%)	
	酸乳清	甜乳清
$\beta$ -乳球蛋白	54	45
$\alpha$ -乳白蛋白	23	18
牛血清白蛋白	6	5
免疫球蛋白	6	5
酪蛋白来源肽	2	20
酶	2	2
磷脂-蛋白复合物	5	5

乳清蛋白产品作为食品和营养配料销售，例如乳清粉、乳清浓缩蛋白(WPCs)和乳清分离蛋白(WPIs)。WPCs和WPIs是食品工业中的高价值配料，因为它们具有特殊的营养价值和重要功能特性，例如乳化作用、溶解性和在热或压力诱导下形成凝胶的特性。<sup>21,22</sup> 因受到各种因素的影响，市售的WPCs成分差异很大<sup>23,24</sup>(表4)，例如浓度、季节差异(乳清来源)的类型和WPC的生产加工工艺参数。

当氢键、疏水键或共价键受到影响时，乳清蛋白变性。这时隐藏在天然三维结构中的疏水氨基酸侧链暴露，导致这些基团反应活性的提高。通过巯基-二硫键交换和疏水相互作用，解折叠的蛋白质分子可以彼此互相结合形成聚集物(图3)，随着聚集物颗粒增大而变得不溶。高强度的热处理会造成与其它蛋白分子的相互作用，造成分子间缔合和凝集，最后产生沉淀或形成凝胶，这些变化受制于多方面因素，包括蛋白质浓度、加热和冷却速度、pH值和离子强度。<sup>25,26,18,2,14,3</sup> 表4总结了牛奶蛋白在加热条件下可能发生的一些变化。

## 牛奶蛋白质结构与功能的关系

牛奶蛋白的结构和功能之间的关系决定着其在终产品中的作用。牛奶是一种胶体体系，内源和外源因素影响蛋白质内部和蛋白质之间的相互作用。在分子层面上影响蛋白变性、聚集以及蛋白-蛋白交互作用程度的外源因素包括温度、蛋白浓度、pH、离子强度和离子类型、加工处理条件以及剪切、高温、高压或超声波等外部能量。内

**表4：加热可能引起蛋白发生的一些变化<sup>27</sup>**

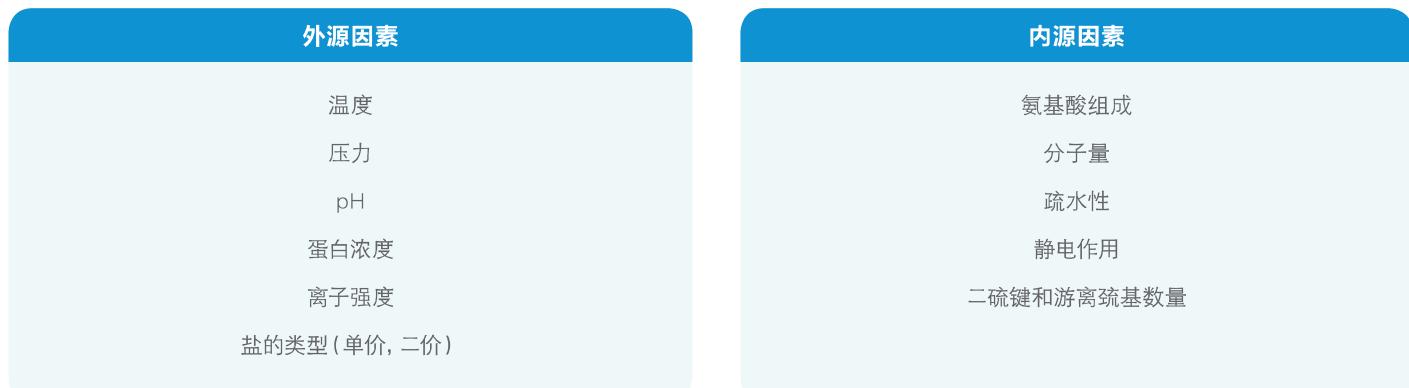
**蛋白质变性**指任何二级、三级或者四级构象的改变，但并不会发生初级结构中肽键的破裂。变性后的最终形态相当于完全(无规则卷曲)或部分解折叠的多肽结构。

**聚集或聚合：**聚合或聚集、沉淀、凝固和絮凝这些词指的是非特异性的蛋白-蛋白之间恶相互作用，结果形成大的高分力量的复合物。

**凝胶**是指天然和/或(部分)变性蛋白质的有序聚集，形成三维的网状结构，其中蛋白质-蛋白质和蛋白质-溶剂之间的相互作用达到平衡，从而形成一个有序的基质，能将大量的水保持于其中。

源因素包括疏水性、静电作用、二硫键，分子量和氨基酸组成(图5)。<sup>28</sup>

食物的结构决定着其终产品的外观、形状、质地、感官属性、生物利用度和营养传输。因此，特定的配方和加工工艺条件可用以获得特定的蛋白-蛋白相互作用，并最终开发出具有不同结构的食品。蛋白质相互作用的类型因所在食品体系环境的不同而不同，具体见图6。因此，蛋白质结构和蛋白-蛋白相互作用的相关知识可用于开发具有特定功能的乳基配料，也可用于开发最终的食品和饮料。



**图5. 影响蛋白-蛋白相互作用的因素<sup>28</sup>**

把蛋白质结构与功能关系、蛋白-蛋白相互作用、功能特性方面的知识结合起来，就有机会对加工处理的结果（如牛奶蛋白的变性和聚集方式）进行调控。例如，牛奶蛋白具有优良的稳定性、持水性和乳化性能，这些属性会被优化以开发清洁标签食品（即，最大程度减少稳定剂和乳化剂的用量）。要得到按需定制的食物结构，需要将蛋白质的理化性质与加工工艺和配方参数的相互作用方面的知识相结合才能实现。

蛋白质结构、蛋白-蛋白相互作用以及蛋白与食品体系中其它组分的相互作用方面的改变，对终产品的质地和功能特性有利（例如，凝胶性、粘度）。蛋白质可以与食品体系中的其他蛋白质和其他组分（例如碳水化合物、脂肪和矿物质）发生相互作用，这使得体系变得更加复杂，但却为开发具有新质地的产品提供了机会。例如，有文献报道，在有脂肪（粒径分布范围较窄的小脂肪球）存在的时候，蛋白质凝胶具有光滑的质地和更高的凝胶强度。<sup>30</sup> 这说明通过调控食物体系中的蛋白质和脂肪之间的相互作用，也可能调节终产品的质地和平滑度。

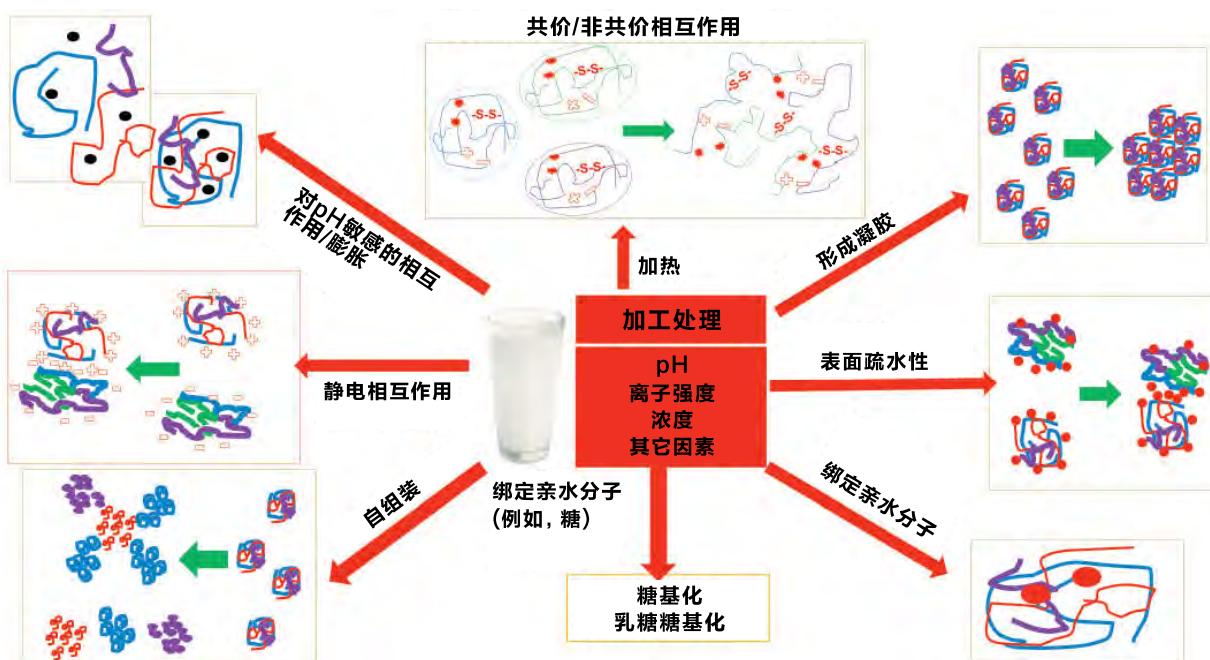


图6. 各种不同工艺和配方条件影响蛋白质相互作用调控的可能性示意图<sup>29</sup>

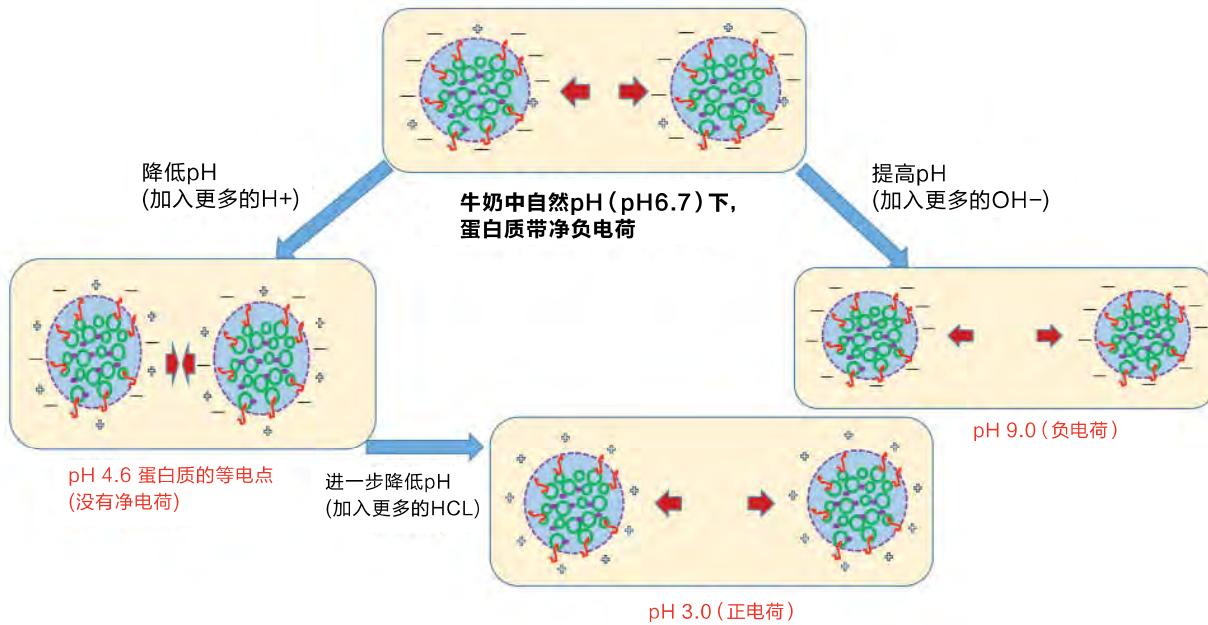
一定pH下蛋白质分子的电荷很重要，因为它会影响蛋白的静电排斥和蛋白质的相互作用（图7）。<sup>31,32</sup> 通过改变蛋白溶液的pH，或是向蛋白溶液中加盐或离子，可以改变排斥作用力，这也可用以实现特定蛋白-蛋白相互作用。

这是离子强度增加的情况下静电排斥力会减小的一个原因。<sup>33</sup> 盐的类型（例如，一价或二价）也会影响蛋白-蛋白相互作用和凝胶的类型。改变凝胶分子结构所需要盐的浓度是由盐在霍夫梅斯特序列中的位置决定的。<sup>34</sup>

## 牛奶蛋白的功能特性

除了作为优质营养物质来源以外，牛奶蛋白在提供终产品所需要的功能特性方面也发挥着重要作用。乳基配料作为功能性添加物在食品工业中应用广泛（表5）。全脂奶粉（WMP）、脱脂奶粉（SMP）、浓缩牛奶蛋白（MPC）、WPCs和WPIs等配料广泛应用于营养和代餐饮料以及再制乳制品配方中。

多数情况下，这些食品和饮料要经过高强度的热处理，如超高温（UHT）或保持式灭菌，从而延长产品货架



**图7.** 净负电荷: pH对蛋白分子电荷和蛋白相互作用的影响示意图<sup>35</sup>

期, 保证消费者食用时的食品安全。因此, 应用于食品和饮料(例如即饮品(RTD), 要求蛋白质体系保持溶解性)中的乳基配料必须是热稳定的, 能够承受常规的高强度的热处理。

热稳定性是指蛋白质能够承受高强度的热处理而不发生不良变化的能力。不良变化指加热处理期间或处理后不久出现变浑浊、粘度增加、相分离、沉淀或凝胶等。<sup>41</sup> 牛奶的热稳定性是其蛋白稳定性的一个功能。<sup>42</sup> 加热会导致蛋白一定程度的变性和聚集, 结果使混合体系可能发生增稠或凝胶。<sup>43</sup> 在需要热稳定性的情况下, 乳清蛋白的变性和聚集是不利的。下面例举一些加工过程中因热稳定性不好而造成的后果:

- 可处理料液的固形物浓度(总固形物)受限制
- 加工效率降低
- 对加工过程中的温度和时间的承受力降低

因此, 在选择用于生产食品和饮料的配料时, 考虑到其在加工中的热稳定性至关重要。

乳清蛋白尤其容易发生热诱导的变性、聚集和凝胶(**图8**)。乳清蛋白一个重要的功能特性就是通过形成热诱导凝胶来满足食品所需要的感官和质地特点。这些凝胶可分为“线性型(fine stranded)”或“颗粒型(particulate)”(依据外观、微观结构和流变特性)。凝胶结构类型可使最终产品具有不同的质地特性。乳清蛋白聚集和凝胶过程中可能会形成非共价键(大多是疏水键)和二硫键连接的蛋白聚集物。<sup>44,45,46</sup>

蛋白质凝胶化通常通过加热实现, 但其他物理和化学处理方法也可以采用。<sup>47</sup> 高压就是一种物理方法。化学处理方法包括酸化、酶交联和加盐。这些方法会改变蛋白质结构、改变蛋白与蛋白之间以及蛋白质与溶液中其他成分之间的相互作用。每一种凝胶的特点都会随着蛋白质浓度、pH、温度、离子强度和/或压力造成的蛋白变性程度等因素的变化而变化。<sup>48</sup> 影响蛋白凝胶化的因素会影响蛋白-蛋白、蛋白-溶剂之间的相互作用, 也会影响凝胶的特性和类型。<sup>49, 31</sup>

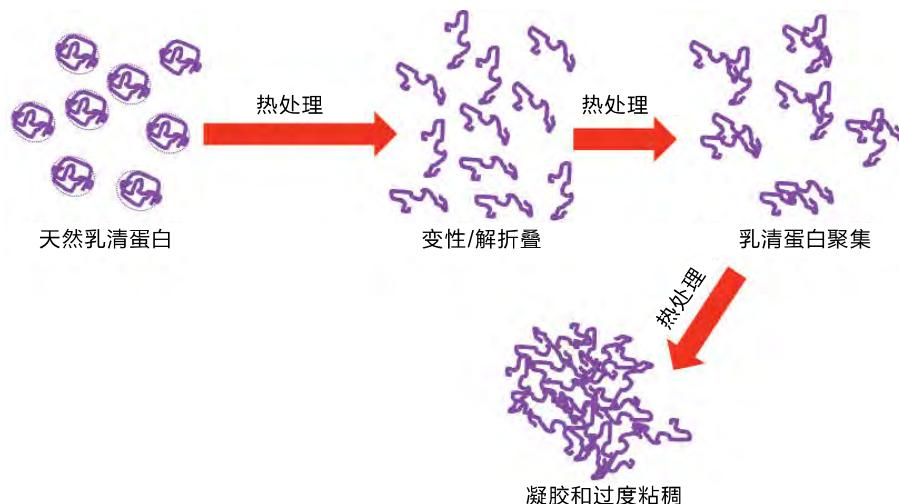
**表5：乳基配料的功能特性及其在终产品中的应用<sup>36,37,38,39,40</sup>**

序号	性质	描述	特定的应用实例
1	持水性	与产品中的成分相互作用来提供较强的水分保持能力	肉制品 焙烤制品 糖果 仿制奶酪 冷冻甜点 预制食品
2	粘度	与产品中其他成分相互作用、浓度、蛋白质结构和热处理都起作用	汤和酱汁 酸奶 布丁 饮料
3	乳化性	使不相溶的两种液体(例如水和油)共存于一个稳定的乳浊液中的能力	咖啡伴侣 冰淇淋 沙拉酱 香肠(肉糜) 汤、酱汁和蘸料 蛋黄酱 再制奶酪
4	起泡性	气-水界面形成稳定的泡沫的能力, 提供优良的搅打起泡性能(即使空气融入产品中并保持稳定的能力)	冰淇淋 冷冻甜点 打发奶油和糕点裱花 充气糖果(例如, 牛轧糖和棉花糖) 蛋糕和慕斯 蛋白糖饼
5	凝胶性	通过蛋白质交联为食品提供物理结构; 在某些应用中改善口感	酸奶 面包 蛋奶糕 糖果 肉制品 预制食品
6	溶解性/热稳定性	在不同加工处理条件和浓度下, 以及在pH、矿物质含量和热处理条件改变等不同条件下, 保持溶解状态的能力	复原乳、UHT和灭菌乳 汤和酱汁 婴儿和病人的营养品 咖啡伴侣 运动饮料 强化蛋白的果汁饮料
7	透明度/清澈度	从在饮料中不透明到在高酸性运动饮料中透明的视觉属性	强化乳饮料 蛋白运动饮料 巧克力 糖果/焦糖酱 酱汁 蘸料汁
8	促进风味/色泽	通常与美拉德反应有关, 提供期望的特性, 例如均匀的褐色和焦糖风味	糖果, 焦糖色素 软糖和糖果涂层 焙烤食品 (面团, 蛋糕、松饼、脆饼) 酱汁/汤

## 热处理和牛奶蛋白质：对功能特性的影响

热处理是乳制品工业中必需的操作单元，用以保证产品微生物学上安全，延长保质期和改变乳制品的功能特性。<sup>17,14,44,50,51</sup> 表6例举了乳品加工最常用的热处理方法。<sup>17,14</sup>

这些热处理都会造成蛋白不同程度的变性，聚集和相互作用。<sup>50,52,53</sup> 免疫球蛋白、乳铁蛋白和牛血清白蛋白



**图8.** 图示高强度热处理(如UHT或保持式灭菌)对乳清蛋白溶液的影响。对乳清蛋白溶液的高强度热处理会造成乳清蛋白的变性、聚集和凝胶或过度粘稠。

(BSA)对热处理非常敏感。商业巴氏杀菌过程中这些蛋白会部分变性。在UHT处理和乳粉生产的预热处理过程中 $\beta$ -LG和 $\alpha$ -LA会完全变性。随热处理强度的变化，它们通过二硫键形成大分子聚集物或者通过疏水相互作用形成聚集物的比例不同。而且，除了形成如 $\beta$ -LG、 $\alpha$ -LA和BSA的二聚体和三聚体一类的可溶性聚集物之外，还

**表6：乳和乳制品加工过程中常用的热处理方法<sup>17,14</sup>**

热处理	温度/时间参数
热杀菌 (Thermization)	65° C/30 s
巴氏杀菌	72° C/15 s
乳粉生产中的预热处理	80 to 120° C/2 to 10 min
酸奶生产中的预热处理	90° C/5 to 10 min
UHT灭菌	140° C/3 to 20 s
灭菌/保持式(分批/装瓶)	110 to 120° C/5 to 20 min

会形成二硫键链接的酪蛋白( $\kappa$ -CN和 $\alpha_{s2}$ -CN)和乳清蛋白复合物。<sup>50,54,52</sup> 这些加工处理引发的相互作用也与特定的功能特性息息相关。

当加热牛奶时，因酪蛋白和乳清蛋白同时存在，乳清蛋白与酪蛋白胶束形成酪蛋白-乳清蛋白复合物(图9)。<sup>55,56,52,53</sup> 大多数研究得出这样的结论，巯基/二硫化物的交换反应引起分子间二硫键的形成，这在由加热引起的 $\beta$ -LG的聚合和 $\beta$ -LG同其它蛋白，包括酪蛋白的相互反应中发挥重要的作用。研究报告还称，在加热引

起的牛奶蛋白的相互反应中,也包括由分子间的共价键(二硫键)、非共价键(例如疏水或离子键)引起的聚合反应。 $\beta$ -LG和 $\kappa$ -CN之间的相互作用对于很多乳品的功能特性是非常重要的,在由加热引起的 $\beta$ -LG同 $\kappa$ -CN相互作用中, $\beta$ -LG自然结构中两个二硫键桥和一个自由巯基起到非常重要的作用(图9)。<sup>57,14,58,59,52</sup>

加热可引起牛奶蛋白功能特性的有利变化,一些众所熟知的例子包括加热造成乳清蛋白凝胶,<sup>3</sup>预热处理提高乳粉、浓缩和灭菌乳制品的热稳定性;<sup>60,61</sup>提高乳粉的功能特性;<sup>62</sup>改善酸奶的质构,<sup>63</sup>这方面内容在文献中有详细的论述。<sup>52</sup>

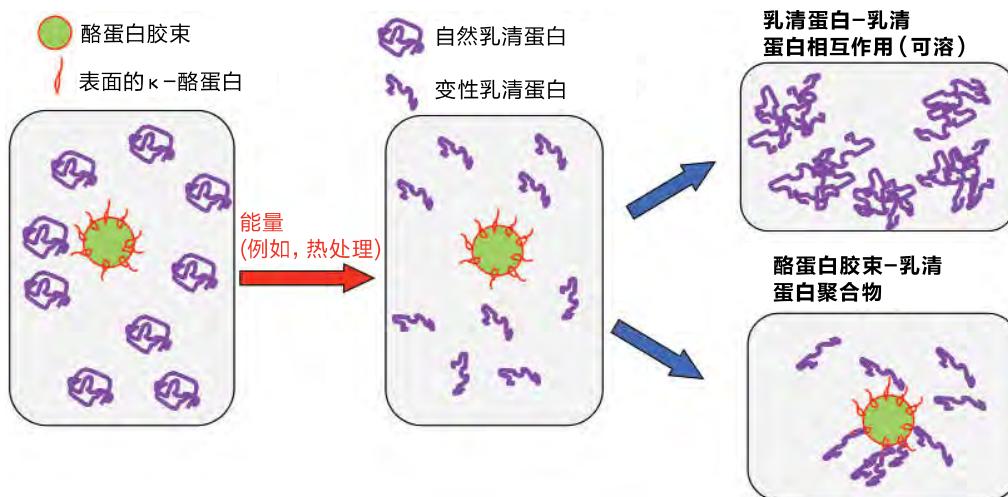


图9. 热处理牛奶体系中可能存在的蛋白质交互作用示意图

### 热处理和乳清蛋白:对功能特性的影响

加热时乳清蛋白质会变性,在体系中形成可溶性聚合物或其他乳清蛋白质相互作用形成不溶性聚合物(凝胶)(见表5的术语描述内容)。<sup>64,65,66,67,68,69,70,46,71,72,73</sup>尤其是从构象变化角度而言,不同的乳清蛋白对于热处理有不同的反应,改变成键模式、通过二硫键交换形成内部蛋白聚合、改变疏水联合。个体乳清蛋白在变性表现方面有明显不同,因为不同乳清蛋白有不同热转变温度(表7)。由于乳清蛋白体系的异质性/多样性,而且个体蛋白对于热处理表现出不同的反应,整体乳清蛋白的热变形和聚合反映的是蛋白组分的整体反应。<sup>74</sup>

### 热处理方法在蛋白质功能性方面的一些商业应用

#### 1. 酸奶

在酸奶生产中通常会应用预热处理(例如 90 °C 10 min)来提高酸奶的质构、微观结构和流变学特性。<sup>76,77</sup>在

表7: 乳清蛋白热变性温度和焓能值<sup>25,75,17</sup>

乳清蛋白	TD (°C)	TTR (°C)	$\Delta H$ (KJ/MOL)
$\beta$ -LG	78	83	311
$\alpha$ -LA	62	68	253
BSA	64	70	803
Ig	72	89	500

TD=最初的变性温度; TTR=差示扫描量热法峰最大值对应的温度值;  $\Delta H$ =热变性的焓

加热过程中可引起通过二硫键交换产生的 $\beta$ -LG和 $\kappa$ -CN之间的相互作用，这是提高酸奶质构的关键所在。<sup>14,52</sup> 同时，与没有经过加热处理的牛奶制得的酸奶相比，由经过预热处理牛奶制得酸奶的在凝胶过程具有更高的pH，而且产生的凝胶会更加坚固。<sup>76,63,56,78</sup>

## 2. 奶粉

在奶粉生产过程中会应用到一系列的预热处理，目的是生产具有特殊功能特性的奶粉。脱脂奶粉大致可以分为低热、中热、高热三种。这种分类通常是基于乳清蛋白氮指数(WPNI)，就是奶粉中未变性乳清蛋白的总量。在奶粉生产中，尤其是在预加热、蒸发和干燥过程中，会应用到热处理，从而产生乳清蛋白变性，WPNI是和乳清蛋白的变性是息息相关的。<sup>51</sup> 乳清蛋白和酪蛋白胶束间的相互作用最后会影响奶粉的功能特性。这些蛋白质的相互作用也会影响接下来在蒸发和干燥阶段时酪蛋白胶束的作用方式。<sup>79</sup> 在蒸发过程中酪蛋白胶束的直径会增大，这主要是由胶束的聚合或者是乳清蛋白同胶束结合而造成的。

在生产高蛋白奶粉时，牛奶经过超滤浓缩尤其是干燥前的透析过滤浓缩，都会引起磷酸钙胶体的分解，进而造成酪蛋白胶束结构的松散以及可能发生的酪蛋白胶束的膨胀。进一步的浓缩会造成酪蛋白胶束结构的逐渐降解，从一个完整的胶束变成一个膨胀四散的胶束，最后变成更小的胶束结构碎片。酪蛋白胶束的这个改变会使牛奶体系在喷雾干燥过程中发生进一步的蛋白-蛋白相互作用，结果会影响产品的功能特性。<sup>79,80,81</sup>

### 非热处理造成牛奶蛋白功能特性的改变

牛奶蛋白质的稳定性和功能特性，如粘度、胶凝性和乳化性，可以通过对牛奶蛋白的物理化学修饰而改变（即，利用热、剪切、高压处理，超声法、pH、离子强度和电荷控制）；通过酶修饰（例如转谷氨酰胺酶(TGase)使蛋白质发生交联）；或者通过化学修饰方法（例如，琥珀酰化、乳糖糖基化和配体结合），这些方法的应用可以赋予牛奶蛋白的特定的功能特性以此来满足消费者的期望。

有报道称，通过TGase对牛奶蛋白进行的酶交联和修饰可提高牛奶蛋白的功能特性，<sup>82</sup> 包括提高凝胶强度、持水力<sup>83</sup>和酸凝胶的粘度，<sup>84,85,86</sup> 这就使在不添加胶体的情况下有可能生产低脂酸奶，<sup>86</sup> 同时对于防止由温度变化或者物理影响造成的乳清分离或者脱水收缩具有一定的协同作用。牛奶蛋白经过TGase处理也可提高牛奶蛋白的热稳定性，<sup>87,88,89</sup> 酶修饰也有助于提高牛奶蛋白的表面活性和乳化性能。<sup>90</sup>

牛奶蛋白的化学修饰，例如琥珀酰化，<sup>91</sup> 使新产品的开发成为可能。这种新产品是通过带负电荷的天然蛋白和带一个正电荷的蛋白衍生物之间形成静电稳定复合物而制成的。酪蛋白酸钠胶束的微表层可通过阶梯越变到分层的薄膜层中，这在食品乳化的稳定中发挥非常重要的作用。<sup>92, 90</sup>

最近，通过对牛奶蛋白进行二氧化碳处理，可以优化牛奶中酪蛋白胶束和非酪蛋白胶束的比例，从而生产特定状态、结构和风味的酸奶，这也被用作提高MPC和酪蛋白胶束粉(MCC)的功能特性(溶解性、乳化和热稳定性)。<sup>93</sup>

另一种方法是应用高压处理(HPP)和对食品的多个方面进行改善，包括改变它们的功能特性。<sup>94,95,96,97,98</sup> 据报道，HPP作为一个蛋白质修饰的物理方法，在生产新结构和功能特性的乳制品方面具有一定的潜力。由于消费者对产品特性要求不断增加，包括微生物学安全、营养、清洁标签和“新鲜”食品并同时要有可接受的货架期，HPP在食品加工处理和保存中的应用正在不断的被认可和接受。<sup>99,94,95,96</sup> 通过改变稳定天然蛋白质结构各键之间的微妙平衡，HPP可以引起蛋白质变性、聚合和凝胶。<sup>100,101,102,103,104</sup> 这同热处理的影响是不同的，它取决于蛋

白的类型、pH、离子强度、所使用的压力和加压温度、加压处理的持续时间。<sup>105,102,106,107</sup> 蛋白质的不稳定会影响聚合方式，压力引起相关功能特性的变化，例如乳清蛋白凝胶的形成，物理的、流变的特性和显微结构特性等方面。<sup>108, 109, 110, 111</sup> 文献中有HPP对牛奶蛋白影响的全面的论述。<sup>53,112,51,113</sup>

在食品和乳制品的应用方面，超声处理是一个新兴的技术。超声是指声波的频率高于人类听觉( $\sim 18\text{ kHz}$ )。当超声波穿过液体时，通过气泡聚合和修正扩散，液体中的泡核会增长变大。当这些气泡达到临界尺寸，它们在接近绝热条件下(没有热的增加或者损失)爆裂，在液体周围产生极端的条件，包括强烈的剪切力、湍流、微流，这被称为空化效应。<sup>114</sup> 这些物理影响可被应用在食品加工中。在乳品加工中，超声诱导产生乳品物理变化的应用越来越多，例如提高乳清超滤效果<sup>115</sup>、减少产品粘度<sup>116</sup>、牛奶脂肪球均质和改变发酵特性<sup>117</sup>、乳糖的声结晶<sup>118</sup>和奶酪块的切割。<sup>119</sup> 通过超声系统可以增加生产效率，实现大批量的连续加工，所以超声波已经从实验室研究应用到商业中，从欧洲到美国普遍都在采用这个方法。<sup>120</sup> 超声波处理在食品加工处理技术中的重要地位正在不断的被强化，在对牛奶蛋白包括酪蛋白和乳清蛋白的功能特性修饰方面具有巨大的潜在应用。它可以在商业中大规模使用，同时也具有非常好的商业投资回报。<sup>120</sup>

## 结论

牛奶，特别是牛奶蛋白是天然的和复杂的体系，它们可以被加工成一系列的营养美味的食品和饮料。随着食品科技的发展，我们也在继续学习如何开发牛奶蛋白的潜能，从而开发和推广营养和功能特性更加全面的食品。今天的食品消费者变得越来越挑剔，需要新产品以及风味和质地的改善，所有的配料标签都应简单明了。牛奶，尤其是牛奶成分，给食品科学家提供了独一无二而且日益扩大的机会，以满足和超越消费者的预期。

关于乳品研究的更多信息，请访问ThinkUSAdairy.org或USDAiry.com。在应用乳品原料开发或改进产品方面若需帮助，请联系乳品技术支持techsupport@ThinkUSAdairy.org。

## References

- <sup>1</sup> Privalov PL, Gill SJ. Stability of protein structure and hydrophobic interactions. *Adv Protein Chem.* 1988;39:191-234.
- <sup>2</sup> Paulsson M. *Thermal denaturation and gelation of whey proteins and their adsorption at the air/water interface*. Lund: Lund University, Sweden; 1990.
- <sup>3</sup> Singh H, Havea P. Thermal Denaturation, Aggregation and Gelation of Whey Proteins. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:1257-1283.
- <sup>4</sup> Nishiura J. Lecture 2: Structures and Properties of Biological Molecules: Proteins. Retrieved from Brooklyn College Biology 4: [http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/3d\\_prot.htm](http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/3d_prot.htm).
- <sup>5</sup> Considine T, Patel HA, Anema SG, Singh H, Creamer LK. Interactions of milk proteins during heat and high hydrostatic pressure treatments — A Review. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2007;8(1):1-23.
- <sup>6</sup> Walstra P, Jenness R. *Dairy Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, New York; 1984.
- <sup>7</sup> Fox PF. Milk Proteins: General and Historical Aspects. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:1-48.
- <sup>8</sup> O'Mahony JA, Fox PF. Milk Proteins: Introduction and Historical Aspects. In: McSweeney PLH, Fox PF, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1A: Proteins: Basic Aspects*. 4th ed. New York, NY: Springer Science+Business Media; 2013:43-85.
- <sup>9</sup> Huppertz T. Chemistry of caseins. In: McSweeney PLH, Fox PF, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1A: Proteins: Basic Aspects*. 4th ed. New York, NY: Springer Science+Business Media; 2013:135-160.
- <sup>10</sup> Swaisgood HE. Chemistry of the caseins. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:139-201.
- <sup>11</sup> de Kruif CG, Holt C. Casein Micelle Structure, Functions and Interactions. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:233-276.
- <sup>12</sup> Fox PF. Heat-induced coagulation of milk. In: Fox PF, ed. *Developments in Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. London, England: Applied Science Publishers; 1982:189-228.
- <sup>13</sup> Singh H, Creamer LK. Heat stability of milk. In: Fox PF, ed. *Advanced Dairy Chemistry—1 Proteins*. 2nd ed. London, England: Elsevier Applied Science Publishers; 1992:621-656.
- <sup>14</sup> Singh H. Heat-induced changes in casein, including interactions with whey proteins. In: Fox PF, ed. *Heat-induced Changes in Milk*, 2nd ed. Brussels, Belgium: International Dairy Federation; 1995:86-104.
- <sup>15</sup> Huppertz T, Smiddy MA, de Kruif CG. Biocompatible Micro-Gel Particles from Cross-Linked Casein Micelles. *Biomacromolecules.* 2007;8(4):1300-1305.
- <sup>16</sup> Donovan M, Mulvihill DM. Thermal Denaturation and Aggregation of Whey Proteins. *Ir J Food Sci Tech.* 1987;11(1):87-100.
- <sup>17</sup> Jelen P, Ratnay W. Thermal denaturation of whey proteins. In: Fox PF, ed. *Heat-induced changes in milk*. 2nd ed. Brussels, Belgium: International Dairy Federation; 1995:66-85.
- <sup>18</sup> Mulvihill DM, Donovan M. Whey Proteins and Their Thermal Denaturation - A Review. *Ir J Food Sci Technol.* 1987;11:43-47.
- <sup>19</sup> Pearce RJ. Thermal denaturation of whey protein. *Int Dairy Fed Bull.* 1989;238:17-23.
- <sup>20</sup> Sawyer L.  $\beta$ -Lactoglobulin. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:319-386.
- <sup>21</sup> de Wit JN. Thermal Stability and Functionality of Whey Proteins. *J Dairy Sci.* 1990;73(12):3602-3612.
- <sup>22</sup> Mulvihill DM. Production, functional properties and utilization of milk protein products. In: Fox PF, ed. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1, Proteins*. London, England: Elsevier Applied Science; 1992:369-404.
- <sup>23</sup> Morr CV, Foegeding EA. Composition and functionality of commercial whey and milk protein concentrates and isolates: a status report. *Food Technol.* 1990;44(8):100-112.
- <sup>24</sup> Huffman LM. Processing of whey for use as a food ingredient. *Food Technol.* 1996;50(2):49-52.
- <sup>25</sup> de Wit JN. Functional properties of whey proteins in food systems. *Neth Milk Dairy J.* 1984;38:71-89.
- <sup>26</sup> de Wit JN. *The use of whey protein products. A review*. Ede, Neth: NIZO; 1989.
- <sup>27</sup> Messens W, Van Camp J, Huyghebaert A. The use of high pressure to modify the functionality of food proteins. *Trends Food Sci Technol.* 1997;8(4):107-112.
- <sup>28</sup> Phillips LG, Whitehead DM, Kinsella J. Protein Gelation. In: Phillips LG, Taylor SL, eds. *Structure—Function Properties of Food Proteins*. San Diego, CA: Academic Press, Inc.; 1994:179-204.
- <sup>29</sup> Livney YD. Milk proteins as vehicles for bioactives. *Curr Op Colloid Interface Sci.* 2010;15(102):73-83.
- <sup>30</sup> Sikorski ZE. *Chemical and functional properties of food components*. 2nd ed. Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, Inc.; 1997:119-160.
- <sup>31</sup> Kinsella JE, Rector DJ, Phillips LG. Physicochemical properties of proteins: Texturization via gelation, glass and film formation. In: Yada RY, Jackman RL, Smith JL, eds. *Protein Structure-Function Relationship in Foods*. New York, NY: Springer Science+Business Media; 1994:1-21.
- <sup>32</sup> Zayas JF. *Functionality of Proteins in Foods*. Berlin: Springer-Verlag; 1997:310-365.
- <sup>33</sup> Foegeding EA, Bowland EL, Harding CC. Factors that determine the fracture properties and microstructure of globular protein gels. *Food Hydrocolloids.* 1995;9(4):237-249.
- <sup>34</sup> Bylund G. *Dairy processing handbook*. Lund, Sweden: Tetra Pak Processing Systems AB; 1995.
- <sup>35</sup> Mulvihill DM, Kinsella JE. Gelation of  $\beta$ -Lactoglobulin: Effects of Sodium Chloride and Calcium Chloride on the Rheological and Structural Properties of Gels. *J Food Sci.* 1988;53(1):231-236.
- <sup>36</sup> Huppertz T, Patel H. Advances in Milk Protein Ingredients. In: Ghosh D, Das S, Debasis B, Smart RB, eds. *Innovation in Healthy and Functional Foods*. London, England: CRC Press; 2012:363-386.
- <sup>37</sup> Morr CV. Functional properties of milk proteins and their use as food ingredients. In: Fox PF, ed. *Development in Dairy Chemistry*. London, England: Applied Science Publishers; 1982:375-379.
- <sup>38</sup> DairyGood website. [dairygood.org](http://dairygood.org). Accessed June 24, 2015.
- <sup>39</sup> Canadian Dairy Commission website. <http://www.milkingredients.ca/>. Accessed June 24, 2015.
- <sup>40</sup> Patel H. Prepared Food Application of Milk Powders and Dairy Ingredients. In: Lagrange V, ed. *Reference Manual for U.S. Milk Powders: 2015 Revised Edition*. Arlington, VA: US Dairy Export Council; 2015.
- <sup>41</sup> Burrington KJ, Agrawal S. *Technical Report: Whey Protein Heat Stability*. Arlington, VA: US Dairy Export Council; 2012.
- <sup>42</sup> Singh H. Heat stability of milk. *Int J Dairy Technol.* 2004;57(2-3):111-119.
- <sup>43</sup> Singh H, Fox PF. Heat stability of milk: pH-dependent dissociation of micellar K casein on heating milk at ultra high temperatures. *J Dairy Res.* 1985;52(4):529-538.
- <sup>44</sup> Patel HA, Singh H, Anema SG, Creamer LK. Effects of Heat and High Hydrostatic Pressure Treatments on Disulfide Bonding Interchanges among the Proteins in Skim Milk. *J Agric Food Chem.* 2006;54(9):3409-3420.
- <sup>45</sup> Havea P, Singh H, Creamer LK, Campanella OH. Electrophoretic characterization of the protein products formed during heat treatment of whey protein concentrate solutions. *J Dairy Res.* 1998;65(1):79-91.
- <sup>46</sup> Havea P, Singh H, Creamer LK. Heat-induced aggregation of whey proteins: comparison of cheese WPC with acid WPC and relevance of mineral composition. *J Agric Food Chem.* 2002;50(16):4674-4681.
- <sup>47</sup> Aguilera JM. Gelation of whey proteins. *Food Technol.* 1995;49(10):83-89.

- <sup>48</sup> Totosaus A, Montejano JG, Salazar JA, Guerrero I. A review of physical and chemical protein-gel induction. *Int J Food Sci Tech.* 2002;37(6):589-601.
- <sup>49</sup> Hermansson, AM. Aggregation and denaturation involved in gel formation. In: Pour-El A, ed. *Functionality and Protein Structure*. ACS Symposium Series 92. Washington, DC: American Chemical Society; 1979:81-103.
- <sup>50</sup> Patel HA, Anema SG, Holroyd SE, Singh H, Creamer LK. Methods to determine denaturation and aggregation of proteins in low-, medium- and high-heat skim milk powders. *Lait.* 2007;87(4-5):251-268.
- <sup>51</sup> Patel HA, Carroll T, Kelly AL. Nonthermal Preservation Technologies for Dairy Applications. In: Chandan RC, Kilara A, Shah NP, eds. *Dairy Processing & Quality Assurance*. Ames, IA: Wiley-Blackwell; 2008:465-482.
- <sup>52</sup> Anema SG. The whey proteins in milk: thermal denaturation, physical interactions and effects on functional properties of milk. In: Thompson A, Boland M, Harjinder S, eds. *Milk Proteins: From Expression to Food*. 1st ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Inc.; 2009:239-281.
- <sup>53</sup> Patel HA, Creamer LK. High pressure-induced interactions involving whey proteins. In: Thompson A, Boland M, Singh H, eds. *Milk Proteins: From Expression to Food*, 1st ed. Food Science and Technology: International Series. New York, NY: Elsevier Inc.; 2009:205-227.
- <sup>54</sup> Considine T, Patel HA, Singh H, Creamer LK. Influence of binding of conjugated linoleic acid and myristic acid on the heat- and pressure-induced unfolding and aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin B. *Food Chem.* 2007;102(4):1270-1280.
- <sup>55</sup> Anema SG, Li Y. Further Studies on the Heat-induced, pH-dependent Dissociation of Casein from the Micelles in Reconstituted Skim Milk. *Lebensm Wiss Technol.* 2000;33 (5):335-343.
- <sup>56</sup> Anema SG, Li Y. Association of denatured whey proteins with casein micelles in heated reconstituted skim milk and its effect on casein micelle size. *J Dairy Res.* 2003;70(1):73-83.
- <sup>57</sup> Jang HD, Swaisgood HE. Characteristics of the interaction of calcium with casein submicelles as determined by analytical affinity chromatography. *Arch Biochem Biophys.* 1990;283(2):318-325.
- <sup>58</sup> Corredig M, Dalglish DG. The mechanisms of the heat-induced interaction of whey proteins with casein micelles in milk - effect of protein concentration at pH 6.75 and 8.05. *Int Dairy J.* 1999;9(3):233-236.
- <sup>59</sup> Cho Y, Singh H, Creamer LK. Heat-induced interactions of  $\beta$ -lactoglobulin A and  $\kappa$  casein B in a model system. *J Dairy Res.* 2003;70(1):61-71.
- <sup>60</sup> O'Connell JE, Fox PF. Heat-Induced Coagulation of Milk. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:879-945.
- <sup>61</sup> Nieuwenhuijse JA, van Boekel MAJS. Protein Stability in Sterilised Milk and Milk Products. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:947-974.
- <sup>62</sup> Kelly AL, O'Connell JE, Fox PF. Manufacture and Properties of Milk Powders. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:1027-1061.
- <sup>63</sup> Lucey JA, Singh H. Acid Coagulation of Milk. In: Fox PF, McSweeney PLH, eds. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 1: Proteins*. 3rd ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003:1001-1026.
- <sup>64</sup> McSwiney M, Singh H, Campanella OH. Thermal aggregation and gelation of bovine  $\beta$  lactoglobulin. *Food Hydrocolloids.* 1994;8(5):441-453.
- <sup>65</sup> McSwiney M, Singh H, Campanella OH, Creamer LK. Thermal gelation and denaturation of bovine  $\beta$ -lactoglobulins A and B. *J Dairy Res.* 1994;61(2):221-232.
- <sup>66</sup> Gezimati J, Creamer LK, Singh H. Heat-induced Interactions and Gelation of Mixtures of  $\beta$ -Lactoglobulin and  $\alpha$ -Lactalbumin. *J Agric Food Chem.* 1997;45(4):1130-1136.
- <sup>67</sup> Prabakaran S, Damodaran S. Thermal Unfolding of  $\beta$ -lactoglobulin: Characterization of Initial Unfolding Events Responsible for Heat-Induced Aggregation. *J Agric Food Chem.* 1997;45(11):4303-4308.
- <sup>68</sup> Manderson GA, Hardman MJ, Creamer LK. Effect of Heat Treatment on the Conformation and Aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin A, B, and C. *J Agric Food Chem.* 1998;46(12):5052-5061.
- <sup>69</sup> Manderson GA, Creamer LK, Hardman MJ. Effect of heat treatment on the circular dichroism spectra of bovine  $\beta$ -lactoglobulin A, B, and C. *J Agric Food Chem.* 1999;47(11):4557-4567.
- <sup>70</sup> Havea P, Singh H, Creamer LK. Characterization of heat-induced aggregates of  $\beta$  lactoglobulin,  $\alpha$ -lactalbumin and bovine serum albumin in a whey protein concentrate environment. *J Dairy Res.* 2001;68(3):483-497.
- <sup>71</sup> Schokker EP, Singh H, Pinder DN, Norris GE, Creamer LK. Characterization of intermediates formed during heat-induced aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin AB at neutral pH. *Int Dairy J.* 1999;9(11):791-800.
- <sup>72</sup> Schokker EP, Singh H, Creamer LK. Heat-induced aggregation of  $\beta$  lactoglobulin A and B with  $\alpha$ -lactalbumin. *Int Dairy J.* 2000;10(12):843-853.
- <sup>73</sup> Hong Y-H, Creamer LK. Changed protein structures of bovine  $\beta$  lactoglobulin B and  $\alpha$ -lactalbumin as a consequence of heat treatment. *Int Dairy J.* 2002;12(4):345-359.
- <sup>74</sup> de Wit JN, Klarenbeek G. Effects of Various Heat Treatments on Structure and Solubility of Whey Proteins. *J Dairy Sci.* 1984;67(11):2701-2710.
- <sup>75</sup> Kinsella JE, Whitehead DM. Proteins in Whey: Chemical, Physical, and Functional Properties. *Adv Food Nutr Res.* 1989;(33):343-438.
- <sup>76</sup> Lucey JA, Singh H. Formation and physical properties of acid gels: a review. *Food Res Int.* 1998;30(7):529-542.
- <sup>77</sup> Tamime AY, Robinson RK. *Yoghurt: Science and Technology*. 2nd ed. Boca Raton, FL: Woodhead Publishing Ltd. and CRC Press LLC; 1999.
- <sup>78</sup> Anema SG, Li Y. Effect of pH on the Association of Denatured Whey Proteins with Casein Micelles in Heated Reconstituted Skim Milk. *J Agric Food Chem.* 2003;51(6):1640-1646.
- <sup>79</sup> Singh H. Interactions of milk proteins during the manufacture of milk powders. *Lait.* 2007;87(4-5):413-423.
- <sup>80</sup> Patel H, Huppertz T. Effects of High-pressure Processing on Structure and Interactions of Milk Proteins. In: *Milk Proteins: From Expression to Food*. 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Inc.; 2014:243-267.
- <sup>81</sup> Patel H, Patel S. *Technical Report: Milk Protein Concentrates: Manufacturing and Applications*. Arlington, VA: US Dairy Export Council; 2014.
- <sup>82</sup> Nonaka M, Tanaka H, Okiyama A, et al. Polymerization of Several Proteins by  $\text{Ca}^{2+}$ -Independent Transglutaminase Derived from Microorganisms. *Agric Biol Chem.* 1989;53(10):2619-2623.
- <sup>83</sup> Kuraishi C, Yamazaki K, Susa Y. Transglutaminase: Its utilization in the food industry. *Food Rev Int.* 2001;17(2):221-246.
- <sup>84</sup> Faergemand M, Sorensen MV, Jorgensen U, Budolfson G, Qvist KB. Transglutaminase: effect on instrumental and sensory texture of set style yoghurt. *Milchwissenschaft.* 1999;54:563-566.
- <sup>85</sup> Bonisch MP, Huss M, Weit, K, Kulozik U. Transglutaminase cross-linking of milk proteins and impact on yoghurt gel properties. *Int Dairy J.* 2007;17(11):1360-1371.
- <sup>86</sup> Yüksel Z, Erdem YK. The influence of transglutaminase treatment on functional properties of set yoghurt. *Int J Dairy Technol.* 2010;63(1):86-97.
- <sup>87</sup> O'Sullivan MM, Kelly AL, Fox PF. Effect of Transglutaminase on the Heat Stability of Milk: A Possible Mechanism. *J Dairy Sci.* 2002;85(1):1-7.
- <sup>88</sup> O'Sullivan MM, Kelly AL, Fox PF. Influence of transglutaminase treatment on some physico-chemical properties of milk. *J Dairy Res.* 2002;69(3):433-442.
- <sup>89</sup> Mounsey JS, O'Kennedy BT, Kelly PM. Influence of transglutaminase treatment on properties of micellar casein and products made therefrom. *Lait.* 2005;85:405-418.
- <sup>90</sup> Kralova I, Sjöblom J. Surfactants Used in Food Industry: A Review. *J Dispers Sci Technol.* 2009;30(9):1363-1383.
- <sup>91</sup> Ibel K, May RP, Kirschner K, Szadkowski H, Mascher E, Lundahl P. Protein-decorated micelle structure of sodium-dodecyl-sulfate--protein complexes as determined by neutron scattering. *Eur J Biochem.* 1990;190(2):311-318.
- <sup>92</sup> Dickinson E, Golding M, Povey M. Creaming and Flocculation of Oil-in-Water Emulsions Containing Sodium Caseinate. *J Colloid Interface Sci.* 1997;185(2):515-529.
- <sup>93</sup> Marella C, Salunke P, Biswas AC, Kommineni A, Metzger LE. Manufacture of modified milk protein concentrate utilizing injection of carbon dioxide. *J Dairy Sci.* 2014;98(6):3577-3589.

- <sup>94</sup> Datta N, Deeth HC. High pressure processing of milk and dairy products. *Aust J Dairy Technol.* 1999;54(1):41-48.
- <sup>95</sup> Datta N, Deeth HC. High pressure processing. In: Roginski H, Fuquay JW, Fox PF, eds. *Encyclopedia of Dairy Sciences*. London, England: Academic Press; 2003:1327-1333.
- <sup>96</sup> Huppertz T, Kelly AL, Fox PF. Effects of high pressure on constituents and properties of milk. *Int Dairy J.* 2002;12(7):561-572.
- <sup>97</sup> Trujillo AJ, Capellas M, Saldo J, Gervilla R, Guamis B. Applications of high-hydrostatic pressure on milk and dairy products: a review. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2002;3(4):295-307.
- <sup>98</sup> Claeys WL, Indrawati O, Van Loey AM, Hendrickx M. Review: are intrinsic TTIs for thermally processed milk applicable for high-pressure processing assessment? *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2003;4(1):1-14.
- <sup>99</sup> Balny C, Masson P. Effects of high pressure on proteins. *Food Rev Int.* 1993;9(4):611-628.
- <sup>100</sup> Balci AT, Wilbey RA. High pressure processing of milk – the first 100 years in the development of new technology. *Int J Dairy Technol.* 1999;52(4):149-155.
- <sup>101</sup> Tedford L-A, Kelly SM, Price NC, Schaschke CJ. Interactive Effects of Pressure, Temperature and Time on Molecular Structure of  $\beta$ -Lactoglobulin. *J Food Sci.* 1999;64(3):396-399.
- <sup>102</sup> Fertsch B, Müller M, Hinrichs J. Firmness of pressure-induced casein and whey protein gels modulated by holding time and rate of pressure release. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2003;4(2):143-150.
- <sup>103</sup> Patel HA, Singh H, Anema SG, Creamer LK. Effects of heat and high hydrostatic pressure treatments on the aggregation of whey proteins in whey protein concentrate solutions. *Food New Zealand.* 2004;4(3):29-35.
- <sup>104</sup> Patel H, Patel S. Major Characteristics of Milk Powders and Test Methods. In: Lagrange V, ed. *Reference Manual for U.S. Milk Powders: 2005 Revised Edition*. Arlington, VA: US Dairy Export Council; 2005.
- <sup>105</sup> Messens W, Van Camp J, Huyghebaert A. The use of high pressure to modify the functionality of food proteins. *Trends Food Sci Technol.* 1997;8(4):107-112.
- <sup>106</sup> Huppertz T, Fox PF, Kelly AL. High pressure treatment of bovine milk: effects of casein micelles and whey proteins. *J Dairy Res.* 2004;71(1):97-106.
- <sup>107</sup> Huppertz T, Fox PF, Kelly AL. High pressure-induced denaturation of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin in bovine milk and whey: a possible mechanism. *J Dairy Res.* 2004;71(4):489-495.
- <sup>108</sup> Walkenström P, Hermansson A-M. High-pressure treated mixed gels of gelatin and whey proteins. *Food Hydrocoll.* 1997;11(2):195-208.
- <sup>109</sup> Van Camp J, Feys G, Huyghebaert A. High Pressure Induced Gel Formation of Haemoglobin and Whey Proteins at Elevated Temperatures. *Lebensm Wiss Technol.* 1996;29(1-2):49-57.
- <sup>110</sup> Van Camp J, Messens W, Clément J, Huyghebaert A. Influence of pH and Calcium Chloride on the High-Pressure-Induced Aggregation of a Whey Protein Concentrate. *J Agric Food Chem.* 1997;45(5):1600-1607.
- <sup>111</sup> Arias M, López-Fandiño R, Olano A. Influence of pH on the effects of high pressure on milk proteins. *Milchwissenschaft.* 2000;55:191-194.
- <sup>112</sup> Patel HA, Huppertz T. Effects of High-pressure Processing on Structure and Interactions of Milk Proteins. In: *Milk Proteins: From Expression to Food*. 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Inc.; 2014:243-267.
- <sup>113</sup> Patel HA, Carroll T, Kelly AL. Nonthermal Preservation Technologies for Dairy Applications. In: Chandan R, ed. *Dairy Processing and Quality Assurance*. 2nd ed. Ames, Iowa: Wiley-Blackwell; 2015.
- <sup>114</sup> Ashokkumar M, Mason TJ. Sonochemistry. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2007. doi:10.1002/0471238961.915141519211912.a01.pub2.
- <sup>115</sup> Muthukumaran S, Kentish SE, Ashokkumar M, Stevens GW. Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration. *J Membrane Sci.* 2005;258(1-2):106-114.
- <sup>116</sup> Zisu B, Schleyer M, Chandrapala J. Applied ultrasound to reduce viscosity and control the rate of age thickening of concentrated skim milk. *Int Dairy J.* 2013;31(1):41-43.
- <sup>117</sup> Wu H, Hulbert GJ, Mount JR. Effects of ultrasound on milk homogenization and fermentation with yogurt starter. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2008;1(3):211-218.
- <sup>118</sup> Zisu B, Sciberras M, Jayasena V, Weeks M, Palmer M, Dincer TD. Sonocrystallisation of lactose in concentrated whey. *Ultrasonics Sonochem.* 2014;21(6):2117-2121.
- <sup>119</sup> Arnold G, Leiteritz L, Zahn S, Rohm H. Ultrasonic cutting of cheese: Composition affects cutting work reduction and energy demand. *Int Dairy J.* 2009;19(5):314-320.
- <sup>120</sup> Patist A, Bates D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2008;9(2):147-154.

## 目录

章节	页码
引言	1
蛋白质结构	2
蛋白质变性	3
牛奶蛋白质: 鉴定、结构和理化性质	3
酪蛋白	4
乳清蛋白	5
牛奶蛋白质结构与功能的关系	6
牛奶蛋白的功能特性	8
热处理和牛奶蛋白质: 对功能特性的影响	10
热处理和乳清蛋白: 对功能特性的影响	11
热处理方法在蛋白质功能性方面的一些商业应用	12
非热处理造成牛奶蛋白功能特性的改变	12
结论	13
引用文献	14