

牛乳蛋白纳米乳液中蛋白改性技术及体系性质、应用研究进展

侯冬玉¹, 刘宗尚², 刘维娜², 李丹³, 于景华¹, 李红娟¹

(1. 天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457; 2. 上海芝然乳品科技有限公司, 上海 201404; 3. 妙可蓝多(天津)食品科技有限公司, 天津 300462)

摘要:牛乳蛋白纳米乳液体系不稳定, 易发生絮凝和相分离等现象。为了改善纳米乳液的稳定性, 需要对牛乳蛋白进行改性处理。以牛乳蛋白中的酪蛋白和乳清蛋白为研究对象, 介绍了化学改性方法及效果, 以及目前牛乳蛋白纳米乳液在食品中的应用情况。牛乳蛋白的化学改性方法主要有酸碱化、酰化、脱酰胺、磷酸化、糖基化等, 其中糖基化是操作简便、效果显著的常用的牛乳蛋白改性方法。以改性的牛乳蛋白制备得到的纳米乳液, 其冻融稳定性、乳化性以及抗氧化性得到改善。牛乳蛋白纳米乳液可以包封活性物质, 实现靶向递送, 在食品工业中应用广泛, 也可以作为药物的稳定剂在制药行业应用。

关键词:牛乳蛋白; 纳米乳液; 化学改性; 性质

中图分类号: TS252.1; TS252.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)09-0059-06

Progress on protein modification technology, system properties and application in milk protein nanoemulsion

HOU Dongyu¹, LIU Zongshang², LIU Weina², LI Dan³,
YU Jinghua¹, LI Hongjuan¹

(1. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Shanghai Zhiran Dairy Technology Co., Ltd., Shanghai 201404, China; 3. Miao Ke Landuo (Tianjin) Food Technology Co., Ltd., Tianjin 300462, China)

Abstract: The milk protein nanoemulsion system is unstable and prone to flocculation and phase separation. In order to improve the stability of the nanoemulsion, it is necessary to modify the milk protein. Taking casein and whey protein in milk protein as the research objects, the chemical modification methods and effects were introduced, as well as the current application of milk protein nanoemulsion in food. The chemical modification methods of milk protein mainly include acid-base, acylation, deamidation, phosphorylation, glycosylation, etc. Among them, glycosylation is a commonly used modification method of milk protein with the merits of simple operation and remarkable effect. The nanoemulsion prepared from the modified milk protein has improved freeze-thaw stability, emulsifying properties and antioxidant properties. Milk protein nanoemulsion can encapsulate active substances and achieve targeted delivery. The milk protein nanoemulsion system is widely used in the food industry and

can also be used as a stabilizer for drugs in the pharmaceutical industry.

Key words: milk protein; nanoemulsion; chemical modification; property

收稿日期: 2021-07-07; 修回日期: 2022-03-21

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1604301-01); 国家自然科学基金青年项目(31501510); 天津市教委科研计划项目(2017KJ005)

作者简介: 侯冬玉(1997), 女, 硕士研究生, 研究方向为乳品科学与工程(E-mail)17862667702@163.com。

通信作者: 李红娟, 副教授, 博士(E-mail)lihongjuan@tust.edu.cn。

纳米乳液一般指由油相、水相和乳化剂组成的平均粒径为 50~200 nm 的乳液体系^[1], 食品工业中的 O/W 型纳米乳液主要用于改善多种脂溶性活性成

分在水相食品中的溶解性和分散性^[2]。然而 O/W 型纳米乳液为热力学不稳定体系,往往会发生一些不良现象,如絮凝、沉淀和相分层等,因此高效稳定的乳化剂对于纳米乳液体系极为重要。蛋白质是含有亲水基团和疏水基团的生物大分子,具有良好的乳化特性,作为乳化剂被广泛应用于 O/W 型纳米乳液中,其中牛乳蛋白目前在 O/W 型纳米乳液体系中的应用比较广泛。牛乳蛋白主要包括酪蛋白和乳清蛋白。酪蛋白是牛乳中含量最高的蛋白质,由 α_1 -酪蛋白、 α_2 -酪蛋白、 β -酪蛋白和 κ -酪蛋白 4 种单体组成^[3],是牛乳中特有的一组磷蛋白,含有大量的磷和钙,以胶体状球形颗粒形式存在^[4]。乳清蛋白主要由 β -乳球蛋白、 α -乳白蛋白及免疫球蛋白等组成,是 pH 4.6 沉淀酪蛋白后乳清中剩余蛋白质的统称。目前,稳定纳米乳液常用的牛乳蛋白是乳清蛋白和酪蛋白及其水解物和钠盐。然而牛乳蛋白本身存在一定的缺陷,如:酪蛋白胶粒直径为 40~300 nm 且溶解性较差,在构建纳米乳液时,一般将酪蛋白先进行水解,用水解物或酪蛋白多肽进行乳液体系构建,同时需要较高能量的输入,如高压均质、超声波乳化和超高压微射流均质等处理方式,但在高压剪切下,纳米乳液易失稳凝聚;牛乳蛋白本身易受温度、pH 等环境因素的影响,从而影响其构建的纳米乳液的物理稳定性,使纳米乳液体系易失稳而出现絮凝及沉淀等现象。

牛乳蛋白在纳米乳液体系中作为乳化剂虽然具有经济、安全、绿色等优点,但由于上述问题,在利用牛乳蛋白构建纳米乳液体系过程中,一般需要对牛乳蛋白进行改性来改善其功能特性。蛋白质的相对分子质量、氨基酸组成、净电荷和表面疏水性等理化性质与其功能特性密切相关,因此可以利用物化手段对蛋白质中氨基酸残基和多肽链进行调控,引发蛋白质分子空间结构改变,从而改变蛋白质的理化性质,进而增强牛乳蛋白制备纳米乳液的稳定性,以期获得稳定性更强的乳液体系。

本文以牛乳蛋白中酪蛋白和乳清蛋白为主,介绍了构建纳米乳液体系过程中牛乳蛋白改性手段及效果,以及目前牛乳蛋白纳米乳液在食品中的应用,为牛乳蛋白在纳米乳液中的研究及应用提供理论依据。

1 牛乳蛋白的改性

在利用牛乳蛋白构建纳米乳液体系过程中,一般需要对牛乳蛋白进行改性来改善其功能特性。物理改性、化学改性以及酶法改性是常用的蛋白质改

性技术^[5]。与物理改性和酶法改性相比,化学改性易操作,具有较高的效率,因此其应用较多^[6]。化学改性是通过某些化学试剂使蛋白质部分肽键断裂或者引入亲水亲油基团、二硫基团、带负电荷基团等各种功能基团,或者选择地将蛋白质侧链有化学活性的某些基团转化为衍生物,从而达到改变蛋白质性质的目的^[5]。蛋白质的化学改性方法主要有酸碱化、酰化、脱酰胺、磷酸化、糖基化等。

1.1 酸碱化

在水溶液中,蛋白质通常为两性离子,在其等电点附近,分子本身具有最低的电荷,分子之间容易发生聚集,而且由于静电和空间斥力减弱而发生沉淀,导致纳米乳液不稳定。因此,可以采用盐酸、醋酸和柠檬酸等改性牛乳蛋白,使其在不同的 pH 条件下能够最大限度地发挥其特性,制备符合需求的蛋白质。如在不同的 pH 下,乳清蛋白具有不同的凝胶性质, Van 等^[7]研究发现,乳清蛋白在 pH 2~3 时易形成软凝胶,在 pH 4~6 时易形成凝乳状凝固物,在 pH 7~9 时易形成较为坚固的凝胶。

1.2 酰化

蛋白质的酰化是蛋白质分子的亲核基团(如氨基或羟基)与酸酐的亲电子基团(如羰基)相互反应,形成共价键而发生的化学修饰^[8]。利用酰化剂如琥珀酸酐和乙酸酐等处理蛋白质,使蛋白质结构展开,引起分子间静电斥力显著增强,扩大蛋白质分子的长度,从而改变蛋白质的功能性质。酰化后,蛋白质分子表面的负电荷增多,多肽链伸展及空间结构发生改变,使分子柔韧性提高,从而增强了蛋白质的溶解性、起泡性、乳化性等性质^[9]。Shilpashree 等^[10]研究发现,酰化后酪蛋白酸钠的吸水性、吸油性、黏度和乳化性等均显著提高。章宝等^[11]用马来酸酐对酪蛋白多肽进行酰化改性,所制备的 pH 响应型酪蛋白多肽基纳米乳液具有纳米级粒径,其小尺寸液滴可高效且更易穿过细胞膜,提高疏水性生物活性物质的吸收效率,同时具备较好的氧化稳定性、抗菌性、乳化性及乳化稳定性。

1.3 脱酰胺

脱酰胺是指蛋白质侧链酰胺的基团脱除,转变为羧基的反应,是蛋白质或肽修饰改性的一种重要手段^[12]。脱酰胺后,由于带负电荷的羧基数量增加,会导致蛋白质等电点降低,使蛋白质在弱酸性条件下更易溶解,而且脱酰胺作用会通过蛋白质结构的变化引起疏水区域暴露,从而改善蛋白质的乳化性^[13]。 β -酪蛋白脱酰胺后, α -螺旋含量增加,在

油/水界面上吸附后呈现出更有序的结构^[14]。植物来源的蛋白,如小麦、大豆、玉米等蛋白采用脱酰胺的改性方法较多,因为这些植物蛋白含有丰富的谷氨酰胺^[15],可以通过脱酰胺修饰来提高它们的溶解性^[16-17]。He等^[18]对小麦面筋(WG)用醋酸、酒石酸和柠檬酸3种酸进行脱酰胺后,发现其溶解性、乳化性和起泡性提高了,而且改性小麦面筋(MWGs)制备的O/W型乳液具有更均匀的油滴粒径和更好的稳定性。

1.4 磷酸化

磷酸化是指磷酸基团与蛋白质特定的氧原子或者氮原子相互作用,易发生磷酸化反应的基团主要包括丝氨酸、苏氨酸和酪氨酸的—OH,赖氨酸的 ϵ -NH₂,组氨酸的咪唑环和精氨酸胍基团的氮原子等。随着磷酸基团的引入,蛋白质分子表面负电荷增加,水合作用增强,从而改善了蛋白质的溶解性、持水力、持油力、乳化性和起泡性^[19]。Matheis等^[20]研究发现,磷酸化酪蛋白的黏度增加,水结合力增加。Li等^[21]将麦芽五糖糖基化的乳清蛋白分离物在焦磷酸盐存在下通过干热将其磷酸化,发现乳清蛋白分离物的乳化稳定性显著提高。常用的磷酸化试剂有化学磷酸化试剂和蛋白激酶,化学磷酸化的蛋白质用在食品体系中虽然不易被消费者接受,但是具有试剂价格低廉、易于工业化等优点^[15]。磷酸化修饰蛋白质后,会使蛋白质结构展开,分子长度增加,水合能力增强,而且蛋白质的乳化稳定性也会得

到很大的提升。

1.5 糖基化

糖基化是指蛋白质与碳水化合物通过美拉德反应进行共价结合,可以改善蛋白质多种功能特性。美拉德反应是蛋白质氨基与羰基化合物之间的非酶促化学反应^[22]。Fan等^[23]制备了天然乳清蛋白分离物与葡聚糖糖基化产物包裹的 β -胡萝卜素纳米乳液,并研究了其理化性质、脂肪分解情况和 β -胡萝卜素生物可及性,结果表明,天然乳清蛋白分离物糖基化后负载 β -胡萝卜素的纳米乳液的pH稳定性显著提高,而且糖基化产物包裹的 β -胡萝卜素纳米乳液对脂肪分解和 β -胡萝卜素的释放有显著抑制作用。蛋白质糖基化产物的性质取决于蛋白质的构象和多糖特性^[24]。

蛋白质化学改性后,其溶解性、乳化性显著提高。蛋白质化学改性方法各有优缺点,如表1所示。酸碱化改性方法虽然操作简便但不可控,限制了其在食品工业中的应用;脱酰胺改性方法在植物来源的蛋白中应用较多^[15],而在牛乳蛋白中应用较少^[25];磷酸化改性方法中常用的化学试剂是三氯氧磷,从食品安全的角度来看,其改性产品不易被消费者接受;酰化改性方法是一种操作简便、效果显著的改性方法;而糖基化改性方法是近年来国内外研究的热点,同样具有操作简便、效果显著的特点,在牛乳蛋白中应用较多。

表1 化学改性方法、原理及其优缺点

改性方法	改性原理	优缺点
酸碱化	采用盐酸、醋酸和柠檬酸等酸调蛋白质的pH	操作简便但不可控
酰化	蛋白质的亲核基团与酰化剂的亲电子基团之间的反应	操作简便,效果显著
脱酰胺	蛋白侧链酰胺的基团脱除转变为羧基的反应	牛乳蛋白中应用较少
磷酸化	磷酸基团与蛋白质特定的氧原子或者氮原子相互作用	不易被消费者接受
糖基化	蛋白质氨基与羰基化合物之间的美拉德反应	操作简便,效果显著

2 纳米乳液的性质

目前利用牛乳蛋白及其改性产物制备纳米乳液,主要研究集中在乳液冻融稳定性、乳化性以及抗氧化性等的提高。

2.1 冻融稳定性

在食品工业中,对于乳液的冷冻处理非常普遍,如冰淇淋,但是乳液经过反复冻融之后,其结构容易被部分破坏,并最终导致油脂上浮,产生不良的外观、质构和风味,并且冷冻会导致乳液油水两相发生相转变,即会出现水相结晶、油相结晶和相分离等现象^[26]。学者们对于提高乳液的冻融稳定性进行了研究,如:Wang等^[27]研究发现,酪蛋白水解物

(CHs)与羧甲基壳聚糖(OCC)进行美拉德反应后的偶联物(CHs-OCC)能够改善纳米乳液的冻融稳定性,将CHs-OCC质量浓度为2.5 g/100 mL的纳米乳液置于-20℃中24 h,然后在25℃下解冻,3次冻融循环后,纳米乳液的粒径虽略有增加,但是更加均匀,油滴更不易团聚,这表明将酪蛋白水解物通过美拉德反应进行改性处理之后,能够明显提高乳液的冻融稳定性;O'regan等^[28]研究发现,由酪蛋白酸钠(NaCN)与麦芽糊精(Md100)通过美拉德反应形成的偶联物(NaCN-Md100)其乳液冻融稳定性相比NaCN乳液更好,这表明通过对酪蛋白及其水解物进行改性处理,可以提高乳液的冻融稳定性。

对乳清蛋白进行改性处理同样可以有效提高其乳液冻融稳定性。Chen 等^[29]通过美拉德反应制备的乳清蛋白分离物(WPI)和阿拉伯树胶(GA)偶联物(WPI-GA)稳定的乳液对于冻融处理有更好的耐受性,并且5次冻融循环后没有明显的油相泄漏。Nooshkam 等^[30]研究了乳清分离蛋白-低酰基结冷胶偶联物(WPI-GG)对负载 β -胡萝卜素的O/W型乳液对环境压力(如冻融循环、pH等)的耐受性,发现WPI-GG能够改变乳液特性并提高了其对冻融处理、pH变化等的耐受性。

研究表明,通过美拉德反应将牛乳蛋白与糖类结合可以降低水相的结晶温度和结冰量^[31],并且糖分子会吸附在油水界面形成的膜上还能增大空间位阻和液滴之间的静电排斥^[32]。因此,牛乳蛋白与糖类通过美拉德反应的改性处理可以提高牛乳蛋白乳液的冻融稳定性。

2.2 乳化性

改善乳液的乳化性也是牛乳蛋白纳米乳液体系研究的主要目标之一。王博等^[33]制备了酪蛋白酸钠与葡萄糖、乳糖、低聚半乳糖和聚葡萄糖的美拉德反应产物,发现葡萄糖可以作为优良的糖基配体,显著改善酪蛋白酸钠的乳化性。Hou 等^[34]发现酪蛋白肽与 *Acacia seyal* 多糖经美拉德反应制备的产物,能够显著提高其乳化性并且能够增强O/W型纳米乳液的稳定性。因此,将牛乳蛋白与糖类进行美拉德反应所形成的偶联物对于纳米乳液的乳化性具有良好的改善作用。

2.3 抗氧化性

牛乳蛋白纳米乳液经常用于包埋活性脂质等,而活性脂质容易被氧化,使其品质降低。为了保持乳液的品质以及延长其保质期,乳液抗氧化性的提高也是研究的重点。Zhang 等^[35]以乳清蛋白分离物(WPI)和乳清蛋白水解物(WPH)与半乳糖进行美拉德反应,发现偶联物具有更高的持水能力、起泡能力、稳定性以及抗氧化性,而且与WPI-半乳糖的偶联物相比,WPH-半乳糖的偶联物表现出更好的功能特性和更高的抗氧化性。

综上,牛乳蛋白与多糖的糖基化产物对其纳米乳液的效果如表2所示。

表2 牛乳蛋白与多糖的糖基化产物对其纳米乳液的效果

蛋白	多糖	效果
酪蛋白水解物 ^[27]	羧甲基壳聚糖	冻融稳定性提高
酪蛋白酸钠 ^[28]	麦芽糊精	冻融稳定性提高
酪蛋白酸钠 ^[33]	葡萄糖	乳化性提高
酪蛋白肽 ^[34]	<i>Acacia seyal</i> 多糖	乳化性提高

续表2

蛋白	多糖	效果
乳清蛋白分离物 ^[29]	阿拉伯树胶	冻融稳定性提高
乳清蛋白分离物 ^[30]	低酰基结冷胶	冻融稳定性提高
乳清蛋白分离物 ^[35]	半乳糖	抗氧化性提高
乳清蛋白水解物 ^[35]	半乳糖	抗氧化性提高

3 牛乳蛋白纳米乳液体系的应用

牛乳蛋白作为一种天然的乳化剂,相较于一般的乳化剂,具有无毒、无污染、安全的优点,用牛乳蛋白稳定的纳米乳液在食品和制药行业中具有更大的应用潜力。

牛乳蛋白纳米乳液在食品中的应用广泛,能够作为脂肪替代品,替代干酪中的脂肪。Paximada 等^[36]将添加植物蛋白和牛乳蛋白的双重乳液作为干酪中的脂肪替代品,可以有效降低干酪中的脂肪含量。牛乳蛋白纳米乳液也可以用于纳米级可食用涂层的开发,如用于奶酪、糖果等的纳米级可食用涂层^[37]。

牛乳蛋白和多糖的偶联物在食品、药品工业具有较大应用潜力。牛乳蛋白纳米乳液可以有效地包封活性物质,实现靶向递送和控释。潘怡^[5]研究了酰化-接枝双改性乳清蛋白水解物稳定的O/W型纳米乳液的制备及应用,发现先与琥珀酸酐酰化再与线性糊精接枝的乳清蛋白水解物稳定的纳米乳液表现出更好的姜黄素包封率。Lesmes 等^[38]研究表明,具有良好物理化学稳定性和调节脂质消化率的乳液可以通过用基于美拉德反应的天然 β -乳球蛋白葡聚糖偶联物包被脂滴来制备。在制药领域,蛋白质和多糖的聚合物已被用于稳定药物,如胶囊化、片剂黏合剂、悬浮剂、黏附剂制剂、缓释片基质等^[39]。

4 结语

纳米乳液在功能性食品中具有举足轻重的地位,是近年来食品行业发展的热点。牛乳蛋白是食品工业中的常见蛋白,在乳液体系中具有广泛应用,也是多种活性物质的良好载体,研究牛乳蛋白纳米乳液对于食品行业的发展具有实际的意义。将化学改性的牛乳蛋白应用在纳米乳液中,不仅能够提高乳液自身的冻融稳定性,而且还能增强其在胃肠道中的靶向性,改善其包封的生物活性物质的生物利用率,在食品领域具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] ROOHINEJAD S, GREINER R, OEY I, et al. Emulsion-based systems for delivery of food active compounds: formation, application, health and safety[M]. New Jersey:

- Wiley, 2018.
- [2] 李季楠, 吴艳, 胡浩, 等. 食品纳米乳液的研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(2):223-231.
- [3] 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):362-366.
- [4] 李晓晖. 牛乳中酪蛋白的结构特性及其应用[J]. 食品工业, 2002, 23(1):29-31.
- [5] 潘怡. 酰化-接枝双改性乳清蛋白基纳米乳液的制备及应用[D]. 合肥:合肥工业大学, 2020.
- [6] ZHAO C B, ZHANG H, XU X Y, et al. Effect of acetylation and succinylation on physicochemical properties and structural characteristics of oat protein isolate [J]. *Process Biochem*, 2017, 57(6):117-123.
- [7] VAN C J, MESSENS W, CLEMENT J, et al. Influence of pH and sodium chloride on the high pressure-induced gel formation of a whey protein concentrate [J]. *Food Chem*, 1997, 60(3):417-424.
- [8] KARBASI M, ASKARI G, MADADLOU A. Effects of acetyl grafting on the structural and functional properties of whey protein microgels[J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 112:106443 [2021-07-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106443>.
- [9] AGARWAL A, PATHEA A K, KAUSHIK R, et al. Succinylation of milk proteins: influence on micronutrient binding and functional indices [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2020, 97:254-264.
- [10] SHILPASHREE B G, ARORA S, CHAWLA P, et al. Succinylation of sodium caseinate and its effect on physicochemical and functional properties of protein[J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2015, 64(2):1270-1277.
- [11] 章宝, 潘怡, 陈寒青, 等. 酰化改性酪蛋白多肽、纳米乳液、其制备方法及应用: CN108486200A [P]. 2018-09-04.
- [12] KAWASUE S, SAKAGUCHI Y, KOGA R, et al. Assessment method for deamidation in proteins using carboxylic acid derivatization-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. *J Pharm Biomed Anal*, 2020, 181:113095 [2021-07-07]. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113095>.
- [13] MIWA N, YOKOYAM K, WAKABAYASHI H, et al. Effect of deamidation by protein-glutaminase on physicochemical and functional properties of skim milk [J]. *Int Dairy J*, 2010, 20(6):393-399.
- [14] WONG B T, ZHAI J, HOFFMANN S V, et al. Conformational changes to deamidated wheat gliadins and β -casein upon adsorption to oil-water emulsion interfaces [J]. *Food Hydrocolloid*, 2012, 27(1):91-101.
- [15] 吕艳. 酶解小麦蛋白制取谷氨酰胺活性肽的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2005.
- [16] VLIET T V, MARTIN A H, BOS M A. Gelation and interfacial behaviour of vegetable proteins[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, 7(5/6):462-468.
- [17] LI D, XU M, LUNDIN L, et al. Interfacial properties of deamidated wheat protein in relation to its ability to stabilise oil-in-water emulsions[J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23(8):2158-2167.
- [18] HE W M, WEI Z, YANG R, et al. Effects of wheat gluten modified by deamidation-heating with three different acids on the microstructure of model oil-in-water emulsion and rheological-physical property of ice cream[J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 87:679-690.
- [19] HU Z, QIU L, SUN Y, et al. Improvement of the solubility and emulsifying properties of rice bran protein by phosphorylation with sodium trimetaphosphate [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 96:288-299.
- [20] MATHEIS G, PENNERE M H, FEENEY R E, et al. Phosphorylation of casein and lysozyme by phosphorus oxychloride[J]. *J Agric Food Chem*, 1983, 31(2):379-387.
- [21] LI C P, ENOMOTO H, OHKI S, et al. Improvement of functional properties of whey protein isolate through glycation and phosphorylation by dry heating[J]. *J Dairy Sci*, 2005, 88(12):4137-4145.
- [22] NOOSHKAM M, VARIDI M. Maillard conjugate-based delivery systems for the encapsulation, protection, and controlled release of nutraceuticals and food bioactive ingredients: a review[J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 100:105389 [2021-07-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105389>.
- [23] FAN Y, YI J, ZHANG Y, et al. Physicochemical stability and invitro bioaccessibility of β -carotene nanoemulsions stabilized with whey protein-dextran conjugates[J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 63:256-264.
- [24] CHEETANGDEE N, FUKADA K. Emulsifying activity of bovine β -lactoglobulin conjugated with hexoses through the Maillard reaction [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2014, 450:148-155.
- [25] 曹歌. 杏仁蛋白和乳清蛋白混合体系理化特性及功能性的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2020.
- [26] 雷帆, 金伟平, 祝振洲, 等. Turbiscan法研究乳清分离蛋白乳液的冻融稳定性[J]. 食品科技, 2020, 45(6):297-303.
- [27] WANG L, ZHANG S, JIANG W, et al. Ability of casein hydrolysate-carboxymethyl chitosan conjugates to stabilize a nanoemulsion: improved freeze-thaw and pH stability [J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 101:105452 [2021-07-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105452>.

- [28] O'REGAN J, MULVIHILL D M. Heat stability and freeze – thaw stability of oil – in – water emulsions stabilised by sodium caseinate – maltodextrin conjugates [J]. *Food Chem*, 2010, 119(1):182 – 190.
- [29] CHEN W J, WANG W J, GUO M M, et al. Whey protein isolate – gum Acacia Maillard conjugates as emulsifiers for nutraceutical emulsions; impact of glycation methods on physicochemical stability and in vitro bioaccessibility of β – carotene emulsions [J/OL]. *Food Chem*, 2022, 375: 131706 [2021 – 07 – 07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131706>.
- [30] NOOSHKAM M, VARIDI M. Physicochemical stability and gastrointestinal fate of β – carotene – loaded oil – in – water emulsions stabilized by whey protein isolate – low acyl gellan gum conjugates [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 347: 129079 [2021 – 07 – 07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129079>.
- [31] DEGNER B M, CHUNG C, SCHLEGEL V, et al. Factors influencing the freeze – thaw stability of emulsion – based foods [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2014, 13 (2): 98 – 113.
- [32] GHOSH S, CRAMP G L, COUPLAND J N. Effect of aqueous composition on the freeze – thaw stability of emulsions [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2006, 272(1/2):82 – 88.
- [33] 王博, 张书文, 刘鹭, 等. 酪蛋白酸钠美拉德反应产物的制备及其乳化特性 [J]. *食品科学*, 2018, 39(16): 98 – 104.
- [34] HOU C, WU S, XIA Y, et al. A novel emulsifier prepared from *Acacia seyal* polysaccharide through Maillard reaction with casein peptides [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 69 (8):236 – 241.
- [35] ZHANG X X, LI X D, LIU L, et al. Covalent conjugation of whey protein isolate hydrolysates and galactose through Maillard reaction to improve the functional properties and antioxidant activity [J/OL]. *Int Dairy J*, 2020, 102: 104584 [2021 – 07 – 07]. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104584>.
- [36] PAXIMADA P, HOWARTH M, DUBEY B N. Double emulsions fortified with plant and milk proteins as fat replacers in cheese [J/OL]. *J Food Eng*, 2020, 288: 110229 [2021 – 07 – 07]. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110229>.
- [37] JAFARZADEH S, SALEHABADI A, MOHAMMADI N A, et al. Cheese packaging by edible coatings and biodegradable nanocomposites, improvement in shelf life, physicochemical and sensory properties [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 116(2):218 – 231.
- [38] LESMES U, MCCLEMENTS D J. Controlling lipid digestibility: response of lipid droplets coated by β – lactoglobulin – dextran Maillard conjugates to simulated gastrointestinal conditions [J]. *Food Hydrocolloid*, 2012, 26(1):221 – 230.
- [39] BOUYER E, MEKHOLOUFI G, ROSILIO V, et al. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? [J]. *Int J Pharm*, 2012, 436(1/2):359 – 378.

(上接第 49 页)

- [2] RAYGAN F, TAGHIZADEH M, MIRHOSSEINI N, et al. A comparison between the effects of flaxseed oil and fish oil supplementation on cardiovascular health in type 2 diabetic patients with coronary heart disease; a randomized, double – blinded, placebo – controlled trial [J]. *Phytotherapy Res*, 2019, 33(7): 1943 – 1951.
- [3] BATIREL S, YILMAZ A M, SAHIN A, et al. Antitumor and antimetastatic effects of walnut oil in esophageal adenocarcinoma cells [J]. *Clin Nutr*, 2018, 37 (6): 2166 – 2171.
- [4] 庞晓慧, 李俊健, 吴俏瑾, 等. 美藤果油、亚麻籽油和紫苏籽油氧化稳定性对比研究 [J]. *中国油脂*, 2021, 46 (1): 32 – 37.
- [5] 孙旭媛, 刘元法, 李进伟. HS – SPME – GC – MS 分析 4 种植物油加热氧化挥发性产物 [J]. *中国油脂*, 2018, 43(10): 20 – 25.
- [6] 魏晓珊, 邓乾春, 张逸, 等. 亚麻籽油中植物甾醇含量的测定 [J]. *中国油脂*, 2015, 40(11): 107 – 111.
- [7] 覃佐剑, 吴宗远, 涂行浩, 等. 基于液相色谱 – 串联质谱法分析不同植物油经加热处理前后氧化脂肪酸的变化 [J]. *中国油料作物学报*, 2020, 42(3): 364 – 373.
- [8] 徐飞, 石爱民, 刘红芝, 等. 核桃油中脂肪酸和内源抗氧化物质含量及其氧化稳定性相关性分析 [J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(3): 53 – 58.
- [9] 王笑园, 宋章弈, 张延琦, 等. 精炼过程对亚麻籽油风味物质的影响 [J]. *食品工业科技*, 2016, 37 (18): 55 – 59.
- [10] 贾潇, 周琦, 杨旖旎. 3 种坚果油的挥发性成分提取及关键风味成分分析 [J]. *中国油脂*, 2020, 45 (7): 35 – 41.
- [11] 李多佳, 负建民, 姚博, 等. 不同加热处理对浆水挥发性成分变化的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43 (2): 115 – 121.
- [12] 洪振童, 陈洁, 范璐, 等. HS – SPME – GC – MS 分析冷榨和热榨葵花籽油的挥发性物质 [J]. *中国油脂*, 2015, 40(2):90 – 94.