

喷雾冷冻干燥对鸡蛋清蛋白结构和特性的影响

Effect of spray freeze drying on the structure and properties of egg white protein

刘丽莉^{1,2} 代晓凝^{1,2} 杨晓盼^{1,2}

LIU Li-li^{1,2} DAI Xiao-ning^{1,2} YANG Xiao-pan^{1,2}

刘 宇^{1,2} 张晓莉^{1,2} 魏小花^{1,2}

LIU Yu^{1,2} ZHANG Xiao-li^{1,2} WEI Xiao-hua^{1,2}

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 河南 洛阳 471023;

2. 食品加工与安全国家级教学示范中心, 河南 洛阳 471023)

(1. College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023, China; 2. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Processing and Security, Luoyang, Henan 471023, China)

摘要:为了探究喷雾冷冻干燥(Spray freeze drying, SFD)对鸡蛋清蛋白结构及功能特性的影响,将其与喷雾干燥(Spray drying, SD)蛋清粉进行对比,并通过质构仪、差示扫描量热(DSC)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、低场核磁共振(LF-NMR)等对其结构及特性进行测定。结果表明:SFD粉的变性温度比SD粉低了15.7℃,表面巯基含量低42.40%;SFD粉的 α -螺旋和 β -折叠结构比例大,分子结构更有序,蛋白聚集程度小,从而使其乳化特性得到改善;SEM分析表明,SFD粉呈大孔隙颗粒网络结构,溶解度增大。两种蛋清粉溶解度随pH的升高均呈先下降后上升的趋势,SFD粉溶解性和乳化性明显高于SD粉($P < 0.05$),凝胶硬度和束缚水含量显著低于SD粉($P < 0.05$),保水性差,两者的起泡性无显著差异。综上所述:与SD粉蛋白相比,SFD粉蛋白在结构和部分功能特性方面发生了显著变化,尤其在溶解度和乳化特性方面更具优势。

关键词:喷雾冷冻干燥;蛋清粉蛋白;低场核磁共振;二级结构;功能特性

Abstract: In order to investigate the effect of spray freeze drying

(SFD) on the structure and functional properties of egg albumin, it was compared with the egg white powder by spray drying (SD), and analyzed by the texture analyzer and differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) to determine the structure and properties. The results showed that the denaturation temperature of SFD powder was 15.7℃ lower than that of SD powder, and the surface sulfhydryl content was 42.40% lower. The ratio of α -helix and β -sheet structure of SFD powder was higher, and the molecular structure had better order, with the smaller degree of protein aggregation, which led to the improvement of its emulsification characteristics. SEM analysis showed that the SFD powder showed a large pore particle network structure, which increased its solubility. The solubility of the two kinds of egg white powder decreased first and then increased with the increase of pH. The solubility and emulsifying properties of SFD powder were significantly higher than that of SD powder ($P < 0.05$). The gel hardness and bound water content were significantly lower than SD powder ($P < 0.05$), and its water retention was poor and there was no significant difference between two groups. In conclusion: compared with SD powder protein, SFD powder protein had significant changes in structural and functional characteristics, and its solubility and emulsification characteristics were more advantageous.

Keywords: spray freeze drying; egg white powder protein; low field nuclear magnetic resonance; secondary structure; functional properties

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:U1704114);河南省重点攻关项目(编号:182102110346);河南省重大专项(编号:161100110900, 161100110600-2, 161100110700-2, 161100110800-06)

作者简介:刘丽莉(1974—),女,河南科技大学教授,博士。

E-mail: yangliuyilang@126.com

收稿日期:2019-11-04

鸡蛋清蛋白质的氨基酸组成与人体的十分接近,是理想的蛋白质来源,在食品加工领域有着广泛应用。蛋清粉作为食品行业中鲜蛋的热门替代品,具有优良的凝胶性、起泡性、乳化等功能特性,且运输方便、保藏性能高,弥补了加工过程中鲜蛋供应不足的问题。加工过程中的工艺操作将不可避免地影响蛋清粉的结构进而影响其功能特性^[1]。

目前,关于鲜蛋清干燥方面的研究多集中于喷雾干燥、冷冻干燥及热风干燥。研究表明,真空冷冻干燥全蛋粉的溶解度、起泡性及乳化性明显优于喷雾干燥全蛋粉^[2],但干燥用间长、能耗大、效益低;喷雾干燥蛋清粉凝胶硬度较大,随进口温度的升高逐渐增强^[3]。赵金红等^[4]研究表明喷雾干燥鸡蛋粉的吸附等温线呈Ⅱ形,为蛋制品的最适干燥或冷冻加工条件提供理论依据,然而喷雾干燥蛋清粉蛋白变性严重,易吸湿粘结。Katekhong等^[5]研究发现干燥方法和储存条件对蛋清粉颜色与胶凝性质的影响显著,热风干燥的蛋清粉在高温下储存,会引起样品颜色和蛋白质构象的变化,从而影响其凝胶特性,且样品需二次破碎,溶解度低。当前鲜蛋粉工业化加工方式主要是喷雾干燥、真空冷冻干燥,但存在加工温度过高影响产品质量及时间长、能耗大、效益低的壁垒,探究新的鲜蛋清干燥方式势在必行。

喷雾冷冻干燥(Spray freeze drying, SFD)作为近几年新兴的干燥技术,综合了喷雾干燥和真空冷冻干燥的优点,降低能耗符合低碳要求。SFD所产样品呈颗粒状,流动性好,几乎不改变产品的生物活性^[6],应用范围更广。研究^[7-8]表明喷雾冷冻干燥对葛仙米藻胆蛋白抗氧化特性的影响更小,在产品结构、质量、挥发物和生物活性化合物的保留方面比常用干燥方式效果更好。Parthasarathi等^[9]研究表明相比于喷雾干燥微胶囊,喷雾冷冻干燥微胶囊呈多孔结构,具有良好的溶解性和高生物利用率。目前还未见将喷雾冷冻干燥应用于蛋清粉的报道。试验拟以喷雾冷冻干燥法制备的鸡蛋清为研究对象,并将其与喷雾干燥蛋清粉进行对比,深入探讨喷雾冷冻干燥对鸡蛋清蛋白特性和结构的影响,为蛋清粉的深加工提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

鲜鸡蛋:河南省洛阳市大张超市;
氯化钾:分析纯,天津市光复经济化工研究所;
DTNB:分析纯,洛阳试剂厂。

1.2 仪器与设备

喷雾干燥机:YC-015型,上海雅程仪器设备有限公司;
喷雾冷冻干燥机:YC-3000实验型,上海雅程仪器设备有限公司;
食品物性分析仪:TA.XT Epress Enhanced型,英国SMS公司;

核磁共振成像分析仪: M120.015V-1-I型,上海纽迈电子科技有限公司;

紫外分光光度仪:UV2600型,日本日立公司;

差示扫描量热仪:Q200型,瑞士Mettler-Toledo公司;

电子扫描显微镜:TM3030Plus型,日本岛津公司;

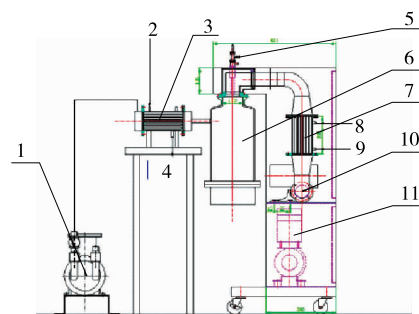
傅里叶红外光谱仪:VERTEX70型,德国Bruker公司。

1.3 方法

1.3.1 鸡蛋清粉的制备

(1) 喷雾干燥蛋清粉的制备:鲜鸡蛋刷洗后带壳消毒,晾蛋后分离出蛋清,采用500 r/min的转速搅拌15 min,滤出系带等杂质后25℃自然发酵48 h脱糖,经45℃巴氏杀菌30 min后,进行喷雾干燥(进口温度170℃,出风温度80℃),过筛得到喷雾干燥蛋清粉。

(2) 喷雾冷冻干燥蛋清粉的制备(图1为喷雾冷冻干燥装置):鲜鸡蛋刷洗带壳消毒,晾蛋后分离出蛋清,采用500 r/min的转速搅拌15 min,滤出系带等杂质后25℃自然发酵48 h脱糖,经45℃巴氏杀菌30 min后,进行喷雾冷冻干燥(冷浸温度-80℃、进料量15 mL/min、加热温度60℃),过筛得到喷雾冷冻干燥蛋清粉。



1. 真空泵 2. 冷却液进口 3. 冷凝器 4. 冷却液出口 5. 二流体喷雾器 6. 喷雾冷冻干燥室 7. 热转换器 8. 冷却液出口 9. 冷却液进口 10. 风机 11. 空压机

图1 喷雾冷冻干燥装置

Figure 1 Spray freeze drying device

1.3.2 蛋清粉结构特性测定

(1) 巯基含量:根据Liu等^[10]的试验方法测定鸡蛋清粉凝胶样品的总巯基及表面巯基含量。

(2) 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析:将蛋清粉样品与溴化钾混匀压片,并用FT-IR仪进行扫描。用Peak Fit v4.12软件对红外光谱的酰胺I带进行去卷积处理,再进行二阶导数拟合。

(3) 差示扫描热量(DSC)分析:使用DSC法测定干燥处理后的蛋清蛋白变性温度。氮气流速设定20 mL/min,在20~150℃范围内扫描,升温速率设定10℃/min得到曲线。

(4) 凝胶电泳(SDS-PAGE)分析:蛋清蛋白配制成4%的溶液,分离胶浓度15%,浓缩胶5%;上样量为20 μL,电泳开始时用90 V电压,溴酚蓝浓缩到浓缩胶底

部时加大至 110 V,结束后染色 2 h,并脱色至透明。

(5) 扫描电子显微镜(SEM)分析:取微量蛋清粉于导电胶上,并粘于样品台,喷金后在扫描电子显微镜下观察样品的微观结构。

1.3.3 蛋清粉功能特性的测定

(1) 溶解度、乳化特性、起泡特性的测定:参考文献[11]。

(2) 凝胶特性:用蒸馏水将蛋清粉稀释成质量浓度 10% 的溶液,搅匀后,倒入 25 mL 的烧杯中于 80 ℃ 加热 45 min,取出后在 4 ℃ 的冰箱中冷藏过夜。凝胶取出后在室温下放置 20 min,采用 TPA 模式,探头 P/0.5,测前 5 mm/s,测中 2 mm/s,测后 2 mm/s,触发力 3 g。

(3) 水分子弛豫特性(LF-NMR):称取凝胶 1 g 放入核磁管中,利用多脉冲回波序列测量样品的自旋—自旋弛豫时间:测量温度 32 ℃,主频 22 MHz,偏移频率 303.886 kHz,累加次数 4 次,采样间隔时间 1 500 s。

1.3.4 考马斯亮蓝标准曲线的绘制 以牛血清蛋白为标准蛋白,配制浓度分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mg/mL 的溶液,各取 0.1 mL,分别向其中加入 5 mL 考马斯亮蓝试剂,混匀,10 min 后在 595 nm 处测得吸光值,并以蛋白含量为横坐标,吸光值为纵坐标绘制标准曲线。如图 2 所示,考马斯亮蓝标准曲线的回归方程为 $y = 0.043\ 79 + 1.831\ 1x$, $R^2 = 0.998\ 4$ 。依据标准曲线计算出样品蛋白质含量,该方程线性较好,可用于下一步试验。

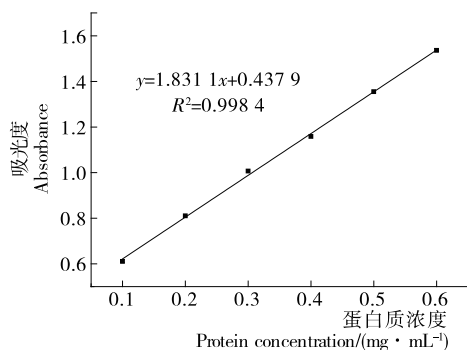


图 2 考马斯亮蓝标准曲线

Figure 2 The standard curve of coomassie blue

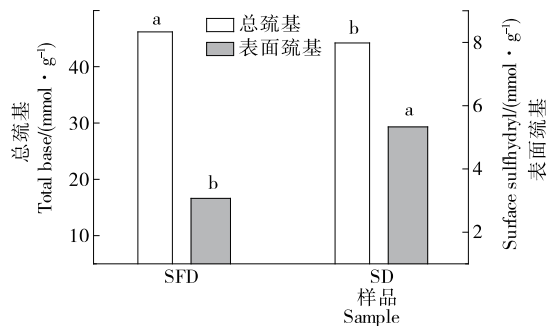
1.4 数据处理

试验所涉及到的测定结果均做 3 次重复,试验数据用 Origin 9.0 软件作图,用 SPSS 软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 蛋清粉蛋白结构分析

2.1.1 蛋清粉巯基含量分析 巯基含量影响蛋白质的功能特性;在凝胶的形成过程中,巯基可通过氧化形成二硫键,对凝胶结构和硬度产生影响[12]。图 3 为干燥对蛋清粉巯基含量的影响。



字母不同表示差异显著($P < 0.05$)

图 3 干燥对蛋清粉巯基含量的影响

Figure 3 Effect of drying on the content of gluten in egg white powder

图 3 表明:与 SD 蛋清粉样品相比,SFD 蛋清粉蛋白的总巯基和表面巯基含量均发生了显著变化($P < 0.05$)。SFD 比 SD 蛋清粉的总巯基含量高 4.45% ($P < 0.05$); SFD 比 SD 蛋清粉的表面巯基含量低 42.40% ($P < 0.05$);说明干燥方式不同对蛋清粉巯基含量的影响也不同。干燥时冷冻或高温都可能会破坏蛋白分子构象(分子伸展、氢键破坏等),导致巯基和二硫键暴露,发生巯基氧化和二硫键交换反应[13]。另外 SFD 蛋清粉总巯基含量比 SD 高而表面巯基含量比 SD 低,是因为 SD 为瞬时高温干燥,相对于 SFD 的低温干燥,蛋白质变性程度更大;也说明了喷雾干燥时蛋清粉中蛋白质部分亚基解离,二硫键发生交换反应,结构展开内部巯基暴露;暴露于表面的巯基数增多,分子间和分子内的相互作用增强,有利于蛋白凝胶性能的提高[14]。

2.1.2 DSC 分析 应用 DSC 法测定干燥方式对蛋清粉蛋白变性的影响,主要通过峰值温度(T_p)和热焓值(ΔH)两个指标进行判定。由表 1 可知,两种干燥方式对蛋清粉蛋白质影响显著。SFD 蛋清粉的 T_p 值比 SD 的低 15.70 ℃,而热焓值又比 SD 的高 89.60 J/g,且差异均显著($P < 0.05$),Kato 等[15]的研究发现,蛋清焓值的降低,表明蛋白结构展开,有利于凝胶特性的改善。出现上述结果的原因可能是喷雾干燥时蛋清粉蛋白质受高温影响结构被部分破坏,埋藏在内部的疏水基团在此过程中部分外露,蛋白质亚基组分解离之后又重新折叠形成具有更高 T_p 更稳定的热聚集体[16],且疏水性氨基酸所占比例越高蛋白质的稳定性也就越好。

表 1 干燥后鸡蛋清粉的热变性温度及热焓值[†]

Table 1 Heat denaturation temperature and enthalpy value of egg white powder after drying

干燥方式	峰值温度/℃	热焓值/(J · g ⁻¹)
SFD	94.66 ± 0.02 ^b	218.68 ± 0.50 ^a
SD	110.36 ± 0.05 ^a	128.88 ± 0.41 ^b

[†] 同列肩标字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

2.1.3 FT-IR 分析 蛋白质的结构特性与蛋白质的功能特性密切相关;3 600~3 300 cm^{-1} 处的峰强通常可以表示蛋白分子氢键(内部和外部)及 O—H、N—H 键的伸缩振动强度^[17]。由图 4 可知,在 3 600~3 300 cm^{-1} 处,两种蛋清粉的峰强有明显差别;表明干燥方式会影响并改变蛋清粉蛋白的水合能力;这可能是蛋白质分子中 N—H 伸缩振动与氢键形成了缔合体所致。1 700~1 600 cm^{-1} 的波长范围为酰胺 I 带,对于研究蛋白质的二级结构最有价值,与氢键作用力紧密相关。SD 蛋清粉在酰胺 I 带处的峰位相比 SFD 的 1 651.44 cm^{-1} 红移到 1 650.48 cm^{-1} 处,且峰强更大,峰宽也更宽,说明喷雾干燥能使 N—H 与 C=O 形成的氢键总量增加。如表 2 所示,SD 蛋清粉蛋白二级结构中 α -螺旋结构比例较 SFD 降低了 17.68%。 α -螺旋时蛋清蛋白二级结构中主要的有序结构,通过分子内氢键维持,约占总结构的 40%^[18],凝胶硬度与 α -螺旋含量之间呈负相关。SD 蛋清粉中 β -折叠含量比 SFD 的降低了 21.96%;其原因可能是喷雾干燥温度较高致使氢键断裂,蛋白质分子空间构象改变, β -折叠或无规则卷曲的多肽链结构发生了 180°的反转,转变为 β -转角结构。

2.1.4 SDS-PAGE 分析 由图 5 可知,两种蛋清粉的条带区别较为明显,且主要条带为卵清蛋白(45 kDa)、卵转铁蛋白(76~80 kDa)、溶菌酶(14~22 kDa)。相对于 SFD 蛋清粉蛋白进样口几乎无样品残留,SD 蛋清粉蛋白进样口样品残留明显。喷雾干燥蛋清粉时,高进口温度相比低进口温度出现大分子电泳条,表明喷雾干燥能使蛋白质发生变性聚集。

2.1.5 SEM 分析 由图 6 可知,SFD 蛋清粉主要由大颗粒组成,具有较大的孔隙度,且整个颗粒具有相互连通的

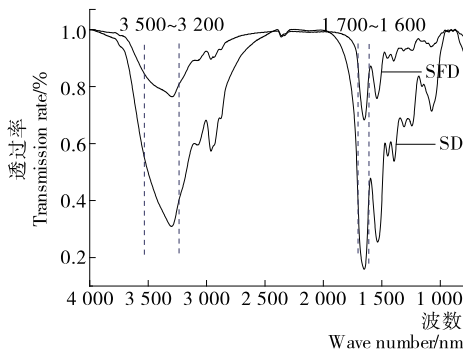
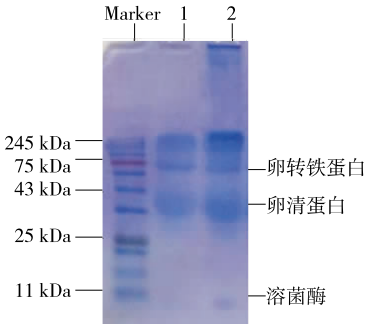


图 4 蛋清粉红外光谱图
Figure 4 Infrared spectrum of egg white powder

表 2 蛋清粉酰胺 I 带二级结构组成比例

Table 2 Egg white powder amide I belt secondary structure composition ratio %

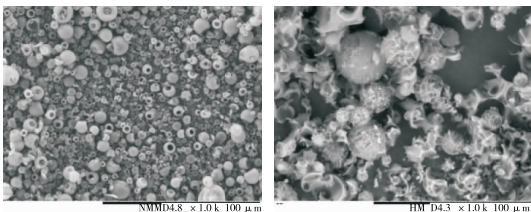
干燥方式	β -折叠	无规则卷曲	α -螺旋	β -转角
SFD	29.65	15.60	32.94	21.81
SD	24.31	14.83	15.26	45.60



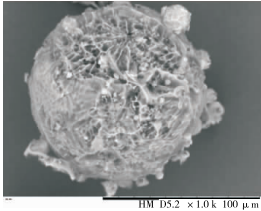
Marker. 标准蛋白 1. SFD 蛋清粉蛋白 2. SD 蛋清粉蛋白

图 5 蛋清粉 SDS-PAGE 电泳图

Figure 5 SDS-PAGE electrophoresis of egg white powder



(a) 喷雾干燥蛋清粉 (b) 喷雾冷冻干燥蛋清粉



(c) 单个喷雾冷冻干燥蛋清粉颗粒

图 6 蛋清粉颗粒的微观结构图

Figure 6 Microstructure of egg white powder particles ($\times 1\,000$)

孔隙网络结构,比表面积大,复水性好;SD 蛋清粉的组成颗粒较小,只有一个孔洞,孔隙度和比表面积小;且颗粒表面形成一种光滑、高抗湿的薄膜,因此,不易溶于水^[19]。尺寸和形态的差异受干燥方式的影响较大。在 SFD 过程中,液滴被冻结,颗粒中的水形成冰晶并通过升华作用被移除,因此,形成的颗粒内部具有相互连接的多孔结构。然而,在 SD 过程中,液体被喷嘴喷入干燥室并受热风影响,通过蒸发快速脱去水分;蒸发脱水作用使液滴收缩,外表面凝固,形成光滑的表面结构,溶解度降低进而导致其乳化性降低。

2.2 蛋清粉功能特性分析

2.2.1 蛋清粉溶解性分析 由图 7 可知,在 pH 2~9 条件下两种蛋粉的溶解度均呈现出先降低后升高的趋势,在 pH 3 时达到最低。这是因为蛋清粉的等电点在 pH 3 左右,而蛋白在等电点时,分子间静电排斥作用最低,蛋白质分子静电荷为零,蛋白质聚集、沉降,导致鸡蛋清粉溶解度最低。总体来讲,pH 在 2~9 时,SFD 样品的

溶解度普遍高于 SD 样品,结合上述 SEM 图分析表明,SFD 样品颗粒疏松多孔,且孔径相对较大,使其复水能力增加,溶解度增高;另外可能是喷雾干燥是直接将蛋清液雾化再干燥,产生的蛋清粉颗粒较小,孔隙小,表面会形成一个光滑、抗湿性的薄膜,复水性差,易结块,导致其溶解性降低^[20]。而喷雾冷冻干燥制得的蛋清粉颗粒较大,能较为快速的分散于水中。

2.2.2 蛋清粉功能特性分析 由表 3 可知,干燥方式不同会导致分子结构发生变化,SFD 蛋清粉不论在乳化性还是乳化稳定性方面都有明显优势($P < 0.05$);同时可能是蛋白质的乳化性与其溶解度密切相关,溶解度较大,乳化性也相对较高^[21],因此,SFD 的溶解度更大,使其乳化

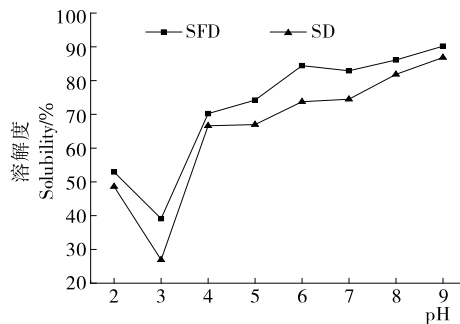


图 7 干燥对蛋清粉蛋白溶解性的影响

Figure 7 Effect of drying on the solubility of egg white powder protein

表 3 干燥对蛋清蛋白的乳化特性、起泡特性和凝胶硬度的影响[†]

Table 3 Effect of drying on the emulsifying properties, foaming properties and gel hardness of egg white protein

样品	乳化性/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	乳化稳定性/%	起泡性/%	泡沫稳定性/%	凝胶硬度/g
喷雾冷冻干燥蛋白	53.50 ± 0.03^a	69.64 ± 0.05^a	60.91 ± 0.03^a	53.55 ± 0.02^a	299.89 ± 6.60^b
喷雾干燥蛋白	26.21 ± 0.02^b	56.38 ± 0.01^b	61.38 ± 0.08^a	53.68 ± 0.04^a	520.39 ± 9.40^a

[†] 同列肩标字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

特性也更好。结合前面红外对结构的分析表明 SFD 粉的 α -螺旋和 β -折叠结构比例大,分子结构更有序。潘成磊等^[22]研究发现 β -折叠含量的增加能够提高蛋白乳化液的乳化稳定性,这也是使其乳化特性得到改善的另一原因;SFD 蛋清粉和 SD 蛋清粉两种样品起泡性和泡沫稳定性差异不显著($P > 0.05$)。表明 SD 蛋清粉在搅打时能更快的吸附至空气—水界面,降低界面张力。高溶解度的蛋白虽然易形成高弹性多层膜,但坚硬的薄膜会阻止气泡的黏聚,导致起泡性降低,而不溶解的蛋白质能增加表面黏度,阻止泡沫的破裂,增大其泡沫稳定性^[23]。这可能也是 SD 蛋清粉具有较好起泡性的原因之一。两种样品间凝胶硬度差异显著($P < 0.05$),SFD 蛋清粉凝胶硬度比 SD 的低 42.37%;结合前期 DSC 和 SDS-PAGE 对二者结构的分析表明 SD 蛋清粉蛋白变性温度更高,部分分子发生聚集,说明其变性程度更大,有利于凝胶性的改善;SD 蛋清粉蛋白凝胶硬度更大,可能是 SD 温度更高,蛋白质变性程度较 SFD 大,分子间发生聚集反应有利于网络结构的形成,从而提高了蛋清粉凝胶硬度^[24],这一结果与前期疏基含量的分析相一致。

2.2.3 蛋清粉凝胶水分弛豫特性分析 水分子与其他组分的结合程度不同,导致水的氢原子在磁场中衰减速率不同,横向弛豫时间(T_2)可以分析样品中水分流动性^[25]。图 8 和表 4 分别为蛋清粉凝胶 T_2 横向弛豫时间反演谱和蛋清粉凝胶的 T_2 弛豫时间及峰面积比例。

由图 8 可知,根据蛋清粉凝胶横向弛豫时间的分布,可将样品中的水分分布分为三部分:结合水(0~10 ms),

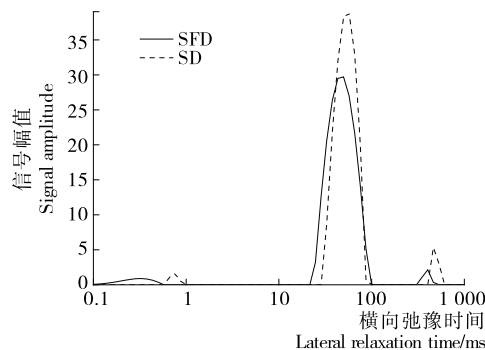


图 8 蛋清粉凝胶 T_2 横向弛豫时间反演谱

Figure 8 Inverse spectrum of transverse relaxation time of egg white powder gel T_2

束缚水(10~100 ms)及自由水(100~1 000 ms)。由表 4 可知,相比 SFD 凝胶,SD 可使凝胶 T_{21} 、 T_{22} 及 T_{23} 均明显降低,说明 SFD 蛋清粉凝胶中的水与大分子的结合更加松散,可能是 SFD 干燥样品温度低,蛋白质几乎不变性,活性基团包埋于分子内,形成的网状结构,孔隙大,导致凝胶与水的结合能力下降^[26]。另外,SD 凝胶 T_{21} 的比例比 SFD 的增加了 0.94%,表明样品中有更多的水分子与蛋白质大分子结合,可能是 SD 蛋清粉蛋白中极性基团和带电基团的增多,并与水分子以偶极—离子和偶极—偶极的形式结合^[27];然而,蛋清粉凝胶中 T_{21} 所占比例很小,不能只通过 PT_{21} 的大小判断凝胶的保水性。SD 的 PT_{22} 值比 SFD 的 76.70% 增加了 18.42%,表明更多的水被束缚在凝胶网络里,此现象与离心法测定的凝胶失水

表 4 蛋清粉凝胶的 T_2 弛豫时间及峰面积比例[†]

Table 4 T_2 relaxation time and peak area ratio of egg white powder gel

干燥方式	T_{21} /ms	T_{22} /ms	T_{23} /ms	PT_{21} /%	PT_{22} /%	PT_{23} /%
SFD	0.433	49.77	305.386	2.46	76.70	0.84
SD	0.756	57.23	464.159	1.52	94.42	4.06

[†] T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 分别为结合水、束缚水和自由水的弛豫时间; PT_{21} 、 PT_{22} 、 PT_{23} 分别为结合水、束缚水和自由水的比例。

率相反,表明蛋清粉凝胶中大部分水以束缚水形式存在。Pearce 等^[28]认为束缚水比例的升高表明肌原纤维外部水比例的升高,肉的保水性提高,与试验结果类似。SD 蛋清粉凝胶 PT_{23} 值从 SFD 的 4.06% 降低到 0.84%,表明更多的自由水转变为不易流动水留在凝胶网络内。

3 结论

与喷雾干燥蛋清粉相比,喷雾冷冻干燥蛋清粉结构与功能特性发生很大变化。喷雾冷冻干燥蛋清粉蛋白在分子结构上更加有序,蛋白质发生聚集程度小,颗粒孔隙率大且具有相互连通的网络结构,在溶解度和乳化特性方面更具有优势;喷雾干燥蛋清粉蛋白变性和聚集程度大,使其凝胶硬度更大($P<0.05$),保水性好,但二者起泡性无明显差别。因此,试验将喷雾冷冻干燥方式应用于鸡蛋清的干燥,为其在鸡蛋清粉的应用提供了技术支持,同时对打破蛋清粉加工行业的壁垒具有重要意义。但目前试验的重点仍在对结构表征的论述上,后续将研究喷雾冷冻干燥对蛋清中蛋白组学的影响,探讨蛋白组学与蛋清粉功能特性之间的相关性。

参考文献

[1] SILVIA G, RAFFAELE V, CRISTINA A, et al. An exploratory study for the technological classification of egg white powders based on infrared spectroscopy[J]. LWT-Food Science & Technology, 2018, 96: 469-475.

[2] SHEN Qing, ZHAO Ying, CHI Yu-jie, et al. Effects of freeze-drying and spray-drying on the physicochemical properties and ultrastructure of whole-egg powder[J]. Modern Food Science & Technology, 2015, 31(1): 147-152.

[3] KATEKHONG W, CHAROENREIN S. Influence of spray drying temperatures and storage conditions on physical and functional properties of dried egg white[J]. Drying Technology, 2017, 36(2): 169-177.

[4] 赵金红, 白洁, 张清, 等. 基于差示扫描量热法研究喷雾干燥鸡蛋全粉热转变温度[J]. 食品科学, 2019(15): 142-147.

[5] KATEKHONG W, CHAROENREIN S. Color and gelling properties of dried egg white: Effect of drying methods and storage conditions[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 20(9): 2 157-2 168.

[6] AYADI M A, KHEMAKHEM M, BELGITH H, et al.

Effect of moderate spray drying conditions on functionality of dried egg white and whole egg[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(6): 281-287.

[7] YU Zhong-shui, JOHNSTON K P, WILLIAMS R O. Spray freezing into liquid versus spray-freeze drying: Influence of atomization on protein aggregation and biological activity[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2006, 27(1): 9-18.

[8] 程超, 朱玉婷, 田瑞, 等. 喷雾冷冻干燥对葛仙米藻胆蛋白抗氧化特性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(13): 36-39.

[9] PARTHASARATHI S, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Enhancement of oral bioavailability of vitamin E by spray-freeze drying of whey protein microcapsules[J]. Food and Bioproducts Processing, 2016, 100: 469-476.

[10] LIU Li-li, LI Yu, PRAKASH S, et al. Enzymolysis and glycosylation synergistic modified ovalbumin: Functional and structural characteristics[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 395-406.

[11] 刘丽莉, 李玉, 王焕, 等. 酶解—磷酸化协同改性对卵白蛋白特性与结构的影响[J]. 食品与机械, 2017, 34(6): 17-20.

[12] 袁德宝. 大豆蛋白热聚集行为及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 75-89.

[13] 阮奇君. 大豆蛋白热诱导二硫键连接物的形成及巯基变化亚基水平研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 96-119.

[14] MATSUDOMI N, YAKAHASHI H, MIYATA T. Some structural properties of ovalbumin heated at 80 °C in the dry state[J]. Food Research International, 2001, 34: 229-235.

[15] KATO A, IBRAHIM H R, WATANABE H, et al. Structural and gelling properties of dry-heated egg white proteins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(1): 32-37.

[16] HRYNETS Y, OMANA D A, XU Yan, et al. Comparative study on the effect of acid-and alkaline-aided extractions on mechanically separated turkey meat (MSTM): Chemical characteristics of recovered proteins[J]. Process Biochemistry, 2011, 46(1): 335-343.

[17] 李杨, 王中江, 王瑞, 等. 不同热处理条件下大豆分离蛋白的红外光谱分析[J]. 食品工业科技, 2016, 37(8): 104-109.

- [11] MOON ROBERT J, MARTINI A, NAIRN J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 3 941-3 994.
- [12] ABE K, YANO H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85: 733-737.
- [13] ABE K, YANO H. Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength[J]. Cellulose, 2012, 19: 1 907-1 912.
- [14] NECHYPORCHUK O, BELGACEUR M N, BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 93: 2-25.
- [15] SIQUEIRA G, TAPIN-LINGUA S, BRAS J, et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers[J]. Cellulose, 2010, 17: 1 147-1 158.
- [16] DINANDE E, VIGON M, CHANZY H, et al. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→cellulose II[J]. Cellulose, 2002, 9(1): 7-18.
- [17] CHEN Wen-shuai, YU Hai-peng, LIU Yi-xing, et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 1 804-1 811.
- [18] 潘利华, 徐学玲, 罗建平. 超声辅助提取水不溶性大豆膳食纤维及其物理特性[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 387-392.
- [19] ZHANG Xue-xia, YU Yan, LI Wan-ju, et al. An efficient dispersive agent: KCl for ultrasonic preparation of microfibrillated cellulose (MFC) [J]. Bio Resources, 2015, 10: 6 635-6 642.
- [20] QUIEVY N, JACQUET N, SCLAVONS M, et al. Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 306-314.
- [21] PAAKKO M, ANKERFORS M, KOSONEN H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels[J]. Biomacromolecules, 2007, 8: 1 934-1 941.
- [22] SIRO I, PLACKETT D, HEDENQVIST M, et al. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119: 2 652-2 660.
- [23] JAFARI S M, HE Ying-he, BHANDARI B. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82: 478-488.
- [24] 张俊华, 宋海农, 林鹿, 等. 高压均质化处理对微纤化纤维素性质的影响[J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(3): 7-11.
- [25] AMIRALIAN N, ANNAMALAI P K, MEMMOTT P, et al. Isolation of cellulose nanofibrils from Triodia pungens via different mechanical methods[J]. Cellulose, 2015, 22: 2 483-2 498.
-
- (上接第 35 页)
- [18] SCHMIDT V, GIACOMELLI C, SOLDI V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate[J]. Polymer Degradation & Stability, 2005, 87(1): 25-31.
- [19] SALUJA V, AMORIJ J P, KAPTEYN J C, et al. A comparison between spray drying and spray freeze drying to produce an influenza subunit vaccine powder for inhalation[J]. Journal of Controlled Release, 2010, 144(2): 127-133.
- [20] ADHIKARI B, HOWES T, SHRESTHA A K, et al. Development of stickiness of whey protein isolate and lactose droplets during convective drying[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(5): 420-428.
- [21] 时文芳, 白榕, 吕丽爽, 等. 喷雾干燥和冷冻干燥莲子蛋白结构及其功能特性的比较[J]. 食品科学, 2018, 39(9): 95-101.
- [22] MA Zhen, BOYE J I, SIMPSON B K, et al. Thermal processing effects on the functional properties and microstructure of lentil, chickpea, and pea flours[J]. Food Research International, 2011, 44(8): 2 534-2 544.
- [23] 潘成磊, 丁景, 董唯, 等. 热处理温度对猪肝水溶性蛋白乳化性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(16): 82-89.
- [24] 陶汝青, 夏宁, 滕建文, 等. 热处理对大豆分离蛋白结构和凝胶性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(9): 67-73.
- [25] 邵小龙, 汪楠, 时小转, 等. 水稻生长过程中籽粒水分状态和横向弛豫特性分析[J]. 中国农业科学, 2017, 50(2): 240-249.
- [26] BOREDDY S R, THIPPAREDDI H, FRONING G, et al. Novel radiofrequency assisted thermal processing improves the gelling properties of standard egg white powder[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(3): 7.
- [27] 王静宇, 杨玉玲, 康大成, 等. 超声波对肌原纤维蛋白热诱导凝胶化学作用力与保水性的影响[J]. 中国农业科学, 2017, 50(12): 2 349-2 358.
- [28] PEARCE K L, ROSENVOLD K, ANDERSEN H J, et al. Water distribution and mobility in meat during the conversion of muscle to meat and ageing and the impacts on fresh meat quality attributes: A review[J]. Meat Science, 2011, 89(2): 111-124.