

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A23G 9/38 (2006.01)

A23C 21/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780011139.4

[43] 公开日 2009 年 4 月 15 日

[11] 公开号 CN 101410024A

[22] 申请日 2007.3.21

[21] 申请号 200780011139.4

[30] 优先权

[32] 2006.3.27 [33] EP [31] 06006298.1

[86] 国际申请 PCT/EP2007/002495 2007.3.21

[87] 国际公布 WO2007/110182 英 2007.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.26

[71] 申请人 雀巢产品技术援助有限公司

地址 瑞士沃韦

[72] 发明人 L·J·R·博韦托

C·J·E·施密特 D·潘亚姆

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 黄革生 林柏楠

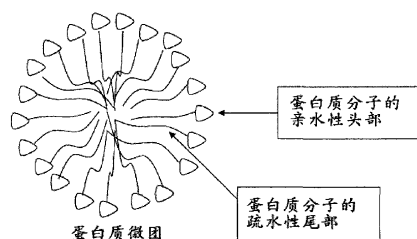
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 6 页

[54] 发明名称

富含蛋白质的冷冻甜点

[57] 摘要

本发明涉及营养平衡的冷冻甜点，特别是具有高蛋白质含量的巴氏灭菌的冷冻甜点，并且涉及制备它们的方法。乳清蛋白微团，其浓缩物和/或其粉末可以用在冷冻甜点的制备中。



1. 巴氏灭菌的冷冻甜点，其具有以重量计多于6%，优选多于8%，最优选多于10%的蛋白质含量，以及基本中性的pH，脂肪热值少于45%。
2. 根据权利要求1的冷冻甜点，其中脂肪热值少于35%。
3. 根据权利要求1或2的冷冻甜点，其具有在6和8之间的pH值。
4. 根据权利要求1至3中任一项的冷冻甜点，其包含脂肪。
5. 巴氏灭菌的冷冻冰淇淋，其具有以重量计至少8%的蛋白质，15-28%的碳水化合物，以及3%至7%的脂肪。
6. 根据权利要求5的冰淇淋，其具有多于10%的蛋白质含量。
7. 根据权利要求5或6的冰淇淋，其具有20%至26%的碳水化合物含量。
8. 根据权利要求5至7中任一项的冰淇淋，其具有4%至6%的脂肪含量。
9. 根据权利要求5的冰淇淋，其具有以重量计8-12%的蛋白质，15-20%的碳水化合物，以及5%至7%的脂肪。
10. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其中蛋白质来源选自乳清蛋白分离物、乳清蛋白浓缩物、乳清蛋白微团、微团酪蛋白、乳蛋白质分离物、脱脂乳粉末以及其任何组合。
11. 根据权利要求10的冷冻甜食，其中乳清蛋白微团是变性的乳清蛋白的球形团，其中乳清蛋白以下述方式排列，所述方式使得蛋白质的亲水性部分被定向于朝向团的外部部分，而蛋白质的疏水性部分被定向于朝向所述微团的内部核。
12. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其中碳水化合物来源选自乳糖、蔗糖、葡萄糖、麦芽糖等。
13. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其中脂肪来源是乳脂。
14. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其具有0.1-1%，更优选0.2-0.5%，最优选0.3-0.4%的钙含量。

15. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其具有0.1-0.5%，更优选0.2-0.4%，最优选0.25-0.35%的磷含量。

16. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其包含选自维生素、矿物质、益生菌剂、益生元、内含物等的其它成分。

17. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，其中蛋白质含量分别以0-100至80-20之间的比例包含酪蛋白和乳清蛋白。

18. 根据任意一项前述权利要求的冷冻甜食，所述甜食具有在 20%至200%，优选 70%至 150%之间的膨胀率。

## 富含蛋白质的冷冻甜点

### 技术领域

本发明涉及冷冻甜点,特别是具有高蛋白质含量的巴氏灭菌冷冻甜点,并且涉及制备它们的方法。本发明还涉及乳清蛋白微团、其浓缩物和/或其粉末在制备冷冻甜点中的用途。

### 背景技术

对于改进冰糕特别是含脂肪的冰淇淋的营养质量进行了许多尝试。

为了给消费者提供健康的冷冻甜食,迄今为止已经建议了许多不同的解决方案。这些包括提供减少的脂肪冷冻甜品、减少传统冷冻甜点中存在的碳水化合物的量、减少添加剂的存在等。

例如,US5,308,628涉及无增稠过程的制备基于冷冻乳制品的酸酪的方法。

低脂肪冰淇淋已经在市场上存在的数十年。这些配方通常具有更高的碳水化合物含量,使用人工增甜剂或者具有更高的蛋白质含量。例如在US 2006/0008557中公开了高蛋白质冷冻食品。类似地,在US 4,855,156中公开了无脂肪或减少的脂肪的冷冻甜点,其包含蛋白质性大胶体。

US 4,853,246 描述了可以被冷冻并且具有减少的乳糖和脂肪含量的乳制品。

WO 01/64065 还提供了冷冻甜食组合物,其理想地适用于饮食,因为它们低热量的并且包含高量的蛋白质。

但是通常,这些方案没有提供营养均衡的冷冻甜食,因为蛋白质、碳水化合物或脂肪之一未以足够的量存在或者过量存在。事实上,本方案通常用另一种(例如碳水化合物)的过量补充了一种营养(例如脂肪)的缺乏。

在提供了具有改进的营养平衡的甜食的尝试中,EP 1 676 486 教导了碳水化合物范围为总能量含量 55%-75%,蛋白质范围为总能量含量

10-15%，以及脂肪范围为总能量含量 15-40%的使用，并且其中通过饱和脂肪酸提供了少于 15%的总能量含量。但是，存在的蛋白质的量仍然很少，并且碳水化合物的量很高。

可以通过选择多种可商购的富含蛋白质的乳成分来增强冰淇淋的蛋白质含量。但是，这一方案具有其限制，并且增加在冷冻甜品中使用的蛋白质的量通常与冰淇淋混合物的热加工过程中许多问题相关联。例如，高蛋白质含量可以引发粘度增加、去稳定以及胶凝化，这导致不想要的质地以及最终冷冻甜品产品的减少的稳定性。

日益确实的，蛋白质特别是乳清蛋白，正被用作脂肪的部分取代物，以及也作为食物应用中的乳化剂。

US 6767575 B1 公开了聚集的乳清蛋白产品的制备，其中乳清蛋白被酸化和加热所变性。因此获得的该蛋白质聚集体被用于食品应用中。

GB 1079604 描述了制备乳酪中的改进，其中乳清蛋白在最优 pH 值下经过热处理，从而获得不可溶的乳清蛋白，其随后被添加到生牛乳中。

WO 93/07761 涉及干的微颗粒化 (microparticulated) 蛋白质产物的提供，所述产物可被用作脂肪取代物。

US 5750183 公开了产生可用作不含脂肪的脂肪取代物的蛋白质性微颗粒的过程。

EP 0412590 也在食物组合物例如冰淇淋中使用变性的乳清蛋白作为脂肪替代物。

在 WO 91/17665 中也公开了蛋白质性脂肪取代物，其中蛋白质是水分散的微颗粒化的变性的乳清蛋白的形式。

US 4,107,334 还提出了乳清蛋白的热变性不足以为冰淇淋提供所需的性质，并且还提出了在掺入到冰淇淋之前通过蛋白水解修饰变性的蛋白质。

但是，产生通常包含球形蛋白质(特别地乳清蛋白)的产物所遇到的问题之一是它们有限的加工能力(processability)。事实上，当加热蛋白质分子时，或当将蛋白质分子应用到酸性或碱性环境中时或者当盐存在时，所述蛋白质分子倾向于失去它们天然的结构，重装配成多种随机结构，例如凝

胶。

乳清蛋白的胶凝的(gelled)含水组合物的制备是 EP 1281322 的主题。

International Dairy Journal, 1997, 第 601-608 页中的 Elofsson 等人描述了乳清蛋白浓缩物的冷胶凝。

类似地, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1998, 第 1830-1835 页中的 Kilara 等人描述了 pH 对于乳清蛋白的聚集及其胶凝作用的影响。

这一胶凝影响不仅在加工能力(例如在包含蛋白质的产物的制备中使用的机器的阻塞),而且也在由此获得的质地方面都造成了限制,这是冷冻甜点应用所不希望的。

因此希望得到受控的蛋白质变性,从而扩展蛋白质的用途。

在第二届国际乳清会议(Proceedings of the Second International Whey Conference, Chicago), 1997 年 10 月中,如在 International Dairy Federation, 1998, 189-196 中报道的, Britten M. 讨论了改善乳清蛋白的功能性质的热处理。描述了在 95°C 产生乳清蛋白微颗粒分散体的过程。

在 Journal of American College of Nutrition, 1990, 第 398-409 页中 Erdman 描述了,无论使用高剪切力和热,微颗粒化蛋白质的品质都不受到影响。

EP 0603981 还描述了包含蛋白质的热稳定的水包油乳剂。

US 5,882,705 中的 Sato 等人通过热处理水解的乳清蛋白溶液获得了微团乳清蛋白。微团乳清蛋白的特征在于不规则的形状。

使用乳清蛋白所遇到的另一问题是它们对于终产物味觉模式的影响,例如它们留下了涩的感觉。

因此,本发明的目标是提供改善冷冻甜点对于消费者作用(例如冷冻甜点的营养模式)和/或改善包含蛋白质的冷冻甜点的感觉模式的技术。

## 发明概述

因此,该目标是通过独立权利要求的特征来实现的。从属权利要求进一步展开了本发明的中心思想。

为了实现这一目标,根据本发明的第一个方面提供了提供了巴氏灭菌冷冻甜点,其具有多于 6%、优选多于 8%,最优选多于 10%的蛋白质含量以及基本中性的 pH 值,脂肪热值少于 45%。

在另一方面中,本发明提供了巴氏灭菌冷冻冰淇淋,其具有以重量计(per weight)至少 8%的蛋白质、15%至 28%的碳水化合物以及 3%至 7%的脂肪。

#### 附图

在下文中参考附图中显示的一些优选的实施方案,也描述了本发明,在所述附图中:

图1显示了乳清蛋白微团的高度示意性结构。

图2显示了乳清蛋白微团粉末的SEM(扫描电镜术)的显微照片,所述粉末是在喷雾干燥微量过滤后的20%蛋白质含量的分散体所获得的。

图3是以4%蛋白质含量获得的乳清蛋白微团分散体的阴性染色的TEM显微照片。

图4是微量过滤后以20%蛋白质含量获得的乳清蛋白微团分散体的阴性染色的TEM显微照片。

图5是来自基于纯的乳清蛋白微团喷雾干燥的粉末(在50℃在去离子水中分散后)的4%乳清蛋白微团分散体的阴性染色的TEM显微照片。

图6是SEM显微照片,其显示了在切割存在于图2上的喷雾干燥的粉末颗粒体后的内部结构。

图7是基于纯的冷冻干燥的乳清蛋白微团粉末(在室温下于去离子水中)的4%乳清蛋白微团分散体的阴性染色的TEM显微照片。标尺是0.5微米。

图8是蒸发后获得的20%的乳清蛋白微团浓缩物(其中添加了4%的NaCl)的照片。

图9是在甲苯胺蓝染色后乳清蛋白微团粉末半-薄(semi-thin)切片的明视野显微镜检查显微照片。标尺是50微米。

图10是切割后中空的乳清蛋白微团粉末颗粒的SEM显微照片。左：内部结构。右：组成粉末颗粒基质的乳清蛋白微团的细节。标尺分别是10和1微米。

## 发明详述

本发明在一个方面中涉及包含乳清蛋白微团的冷冻甜点。

图1是乳清蛋白微团的示意图，所述乳清蛋白微团可以用在本发明的冷冻甜点中，其中乳清蛋白以下述方式排列，所述方式使得蛋白质的亲水性部分被定向于朝向团(agglomerate)的外部部分，而蛋白质的疏水性部分被定向于朝向微团的内部“核”。这一能量偏好的构型为在亲水性环境中的这些结构提供了良好的稳定性。

从图(尤其是图3、4、5和6)中，可以看到特定的微团结构，其中本发明中使用的微团基本上组成了变性的乳清蛋白的球形团(spherical agglomerate)。本发明的微团特别的表征为其规则的球形状。

由于蛋白质的双重特点(亲水性和疏水性)，它们的这一变性状态看起来会允许与疏水相(例如脂肪滴或空气)以及亲水相相互作用。因此乳清蛋白微团具有良好的乳化和发泡性质。

此外，可以下述方式产生微团，所述方式使得它们具有尖细尺寸(sharp size)的分布，从而超过80%的产生的微团的尺寸小于1微米，优选在100nm和900nm之间，更优选在100-770nm之间，最优选在200-400nm之间。

微团的平均直径可以使用透射电镜术(TEM)确定。

不希望受到理论的限制，认为在微团形成过程中，微团达到了“最大”尺寸，这是因为微团的总体上静电电荷抵制任何其它的蛋白质分子，从而微团在尺寸上不能再生长。这可引起观察到的窄尺寸分布。

可以用在本发明中的乳清蛋白微团是可获得的，例如通过下述中详细描述的过程。

作为在微团制备中待使用的乳清蛋白，可以使用任何可商购的乳清蛋白分离物或浓缩物，即通过本领域已知的制备乳清蛋白的任何过程获得的乳清蛋白，以及自其制备的乳清蛋白级分或蛋白质例如  $\beta$ -乳球蛋白(BLG)、 $\alpha$ -乳清蛋白和血清白蛋白。特别地，可以使用下述作为乳清蛋白：在干酪制备中作为副产物获得的甜乳清、在酸性酪蛋白制备中作为副产物获得的酸性乳清、通过乳的微量过滤获得的天然乳清或在凝固酪蛋白制备中作为副产物获得的凝固乳清。乳清蛋白可以来自单一来源或来自任何来源的混合物。优选地，乳清蛋白在微团形成前不进行任何水解步骤。因此，乳清蛋白在微胶粒作用之前不受到任何酶促处理。根据本发明，重要的是乳清蛋白在微团形成过程中被使用以及其不水解。

天然乳清蛋白来源不局限于来自牛来源的乳清分离物，而是属于来自所有哺乳动物物种例如来自绵羊、山羊、马和骆驼的乳清分离物。此外，本文描述的过程可以用于矿化、脱矿质或轻微矿化的乳清制品。“轻微矿化的”意思是在消除了可透析或可渗滤的游离矿物质之后的任何乳清制品，但是例如其仍保留了在制备乳清蛋白浓缩物或分离物之后通过天然矿化与其连接的矿物质。这些“轻微矿化的”乳清制品不具有特定的矿物质富集。

与例如酪蛋白的蛋白质效率比(PER=100)相比，乳清蛋白具有更好的蛋白质效率比(PER=118)。PER 是通过确定此类蛋白质支持体重增长有多好来评估的蛋白质质量的量度。这可以通过下式来计算：

$$\text{PER} = \text{体重生长 (g)} / \text{摄入蛋白质重量(g)}$$

| 实例：   | PER | % 酪蛋白 |
|-------|-----|-------|
| 酪蛋白   | 3.2 | 100   |
| 卵     | 3.8 | 118   |
| 乳清    | 3.8 | 118   |
| 完整大豆  | 2.5 | 78    |
| 小麦谷蛋白 | 0.3 | 9     |

为了产生乳清蛋白微团，乳清蛋白可以以下述来存在于水溶液中：基于溶液总重量的 0.1 wt.% 至 12 wt.% 的量，优选以 0.1 wt.% 至 8 wt.% 的量，

更优选以 0.2 wt.%至 7 wt.%的量, 甚至更优选以 0.5 wt.%至 6 wt.%的量, 最优选以 1 wt.%至 4 wt.%的量。

在微胶粒作用步骤之前存在的乳清蛋白制品的水溶液还可以包含额外的化合物, 例如单独乳清生产过程的副产物, 其它蛋白质、胶或碳水化合物(carbohydrate)物。溶液还可以包含其它食物成分(脂肪、碳水化合物、植物提取物等)。此类额外化合物的量优选不超过溶液总重量的 50wt%(优选 20wt.%), 并且更优选不超过 10wt.%。

乳清蛋白, 以及其级分和/或主要蛋白质可以以纯化的形式或同样以粗制品的形式使用。用于制备乳清蛋白微团的乳清蛋白中二价阳离子的含量可以少于 2.5%, 更优选少于 2%, 甚至更优选少于 0.2%。最优选地, 乳清蛋白是完全脱矿质的。

pH 和离子强度是制备乳清蛋白微团中的重要因素。因此, 对于实际上没有或耗光了游离阳离子例如 Ca、K、Na、Mg 的深入透析的样品而言, 发现当在 pH 低于 5.4 时进行加热处理 10s 至 2 小时的时间时, 得到凝乳, 而在 pH 超过 6.8 时, 得到可溶性乳清蛋白。因此, 仅在这一相当窄的 pH 范围内得到直径小于 1 $\mu$ m 的乳清蛋白微团。这些微团将具有总体上负的电荷。在低于等电 pH, 即 3.5 至 5.0, 更优选 3.8 至 4.5 时, 也对称获得相同微团形式, 得到带正电荷的微团。

因此, 为了获得带正电荷的微团, 乳清蛋白的微胶粒作用可以在无盐的溶液中, 在被调整为 3.8 至 4.5 之间的 pH 值(取决于蛋白质来源的矿物质含量)时进行。

优选地, 用在本发明中的微团将具有总体上负的电荷。因此, 对于在乳清蛋白粉末中包含在 0.2%至 2.5%之间的二价阳离子的含量, 将加热前水溶液的 pH 调整为 6.3 至 9.0 的范围。

更具体地, 为了获得带负电荷的微团, 对于低二价阳离子含量(例如少于初始乳清蛋白粉末的 0.2%), 将 pH 调整为 5.6 至 6.4 之间的范围, 更优选 5.8 至 6.0。根据乳清蛋白来源(浓缩物或分离物)的矿物质含量, pH 可以增加至高达 8.4。特别地, 在大量游离矿物质存在时, pH 可以在 7.5 至 8.4

之间, 优选 7.6 至 8.0, 以获得带负电荷的微团, 在中等量的游离矿物质存在时, pH 可以是 6.4 至 7.4 之间, 优选 6.6 至 7.2 之间, 以获得带负电荷的微团。作为一般的规则, 初始乳清蛋白粉末的钙和/或镁含量越高, 则微胶粒作用的 pH 越高。

为了标准化乳清蛋白微团的形成条件, 最优选的通过任何已知的脱矿质技术(透析、超滤、反渗透、离子交换层析...)脱矿质液体天然乳清蛋白的任何来源, 其蛋白质浓度范围是从甜乳清、乳的微量过滤渗透物或酸性乳清的蛋白质浓度(0.9%蛋白质含量)到浓度在 30%的蛋白质含量的蛋白质浓度。透析可以针对水(蒸馏水、去离子水或软水)进行, 但是由于这仅可以移除与乳清蛋白弱结合的离子, 因此, 更优选针对 pH 低于 4.0 的酸(有机酸或无机酸)进行透析, 以更好地控制乳清蛋白的离子组成。通过如此而为, 乳清蛋白微团形成的 pH 将低于 pH7.0, 更优选包含在 5.8 至 6.6 之间。

在加热乳清蛋白水溶液之前, 通常通过添加酸调整 pH, 所述酸优选是食品级酸, 例如盐酸、磷酸、乙酸、柠檬酸、葡萄糖酸或乳酸。当矿物质含量高时, 通常通过添加碱性溶液调整 pH, 所述碱性溶液优选是食品级的, 例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵。

可选地, 如果不希望有 pH 调整步骤, 可以调整乳清蛋白制品的离子强度, 同时保持 pH 恒定。那么, 可以通过有机离子或无机离子以使得微胶粒作用保持恒定 pH 值为 7 的方式调整离子强度。

可以进一步将缓冲液添加到乳清蛋白水溶液中以避免在热处理乳清蛋白过程中 pH 值的实质改变。大体上, 缓冲液可以选自任何食品级的缓冲液系统, 即乙酸和其盐, 例如乙酸钠或乙酸钾, 磷酸和其盐, 例如  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 或者柠檬酸和其盐等。

调整水溶液的 pH 和/或离子强度导致受控的产生微团的过程, 所述微团具有 100nm-900nm 之间, 优选 100-700nm 之间, 最优选 200-400nm 之间的大小。优选地, 当进行上文所述的微胶粒作用过程时, 具有尺寸在 100-700nm 之间的微团的分布大于 80%。

为了获得规则形状的微团, 同样重要的是, 根据本发明, 在微团形成

之前，乳清蛋白不进行任何水解步骤。

在用于形成乳清蛋白微团的过程的第二个步骤中，之后将起始乳清蛋白水溶液进行热处理。在此方面中，已经发现为了获得乳清蛋白微团，重要的是具有的温度为从大约 70 至 95℃ 以下的范围，优选从大约 82 至大约 89℃ 的范围，更优选从大约 84 至大约 87℃ 的范围，最优选在大约 85℃。还发现，在工业规模上，重要的是温度优选低于 95℃，更优选在 80℃ 和 90℃ 之间，最优选在大约 85℃。

一旦达到想要的温度，将乳清蛋白水溶液保持在该温度最少 10 秒且最大 2 小时。优选地，乳清蛋白水溶液保持在想要的温度的时间范围从 12 至 25 分钟，更优选从 12 至 20 分钟，或最优选大约 15 分钟。

浊度测量是微团形成的指示。通过 500nm 处的吸光度测量的浊度可以是对于 1% 的蛋白质溶液至少为 3 个吸光度单位，但是当微胶粒形成的产率高于 80% 时，所述浊度可以达到 16 个吸光度单位。

为了进一步从物理化学的观点说明微团形成的作用，将 Bipro® 的 1wt% 分散体在 85℃ pH6.0 和 6.8 时在 MilliQ 水中加热 15 分钟。在热处理后获得的聚集体的流体动力直径是通过动态光散射测量的。通过静态光散射，使用所谓的 Debye 作图确定聚集体的表观分子量。使用疏水 ANS 探针和游离的可及硫醇基，通过 DTNB 方法，使用半胱氨酸作为标准氨基酸探测表面疏水性。最终，通过阴性染色 TEM 研究聚集体的形态。结果显示在表 1 中。

表 1: 在 NaCl 存在或不存在时，通过热处理(85℃, 15 分钟) 1wt% 蛋白质分散体获得的可溶乳清蛋白聚集体的物理化学性质

| pH  | 流体动力<br>直径 (nm) | 分子量 $M_w$<br>( $\times 10^6$<br>$\text{g.mol}^{-1}$ ) | 形态   | $\zeta$ -电位<br>(mV) | 蛋白质表<br>面疏水性<br>( $\mu\text{g.mmol}^{-1}$<br>ANS) | 可及 SH 基<br>(nmol<br>SH.mg <sup>-1</sup><br>prot.) |
|-----|-----------------|-------------------------------------------------------|------|---------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 6.0 | 120.3±9.1       | 27.02±8.09                                            | 球形微团 | -31.8±0.8           | 105.4                                             | 3.5±0.4                                           |
| 6.8 | 56.2±4.6        | 0.64±0.01                                             | 线性微团 | -27.9±1.2           | 200.8                                             | 6.8±0.5                                           |

从表 1 中，很清楚，与在相同条件但是在 pH6.8 时加热的未形成胶粒

(non-micellised)乳清蛋白相比,在 pH6.0 时形成的乳清蛋白微团使得蛋白质的特异性 ANS 表面疏水性下降到 1/2。与未形成胶粒的蛋白质的  $0.64 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  相比,微团形成还可以以非常高的分子量  $27 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  观察到,这表明微团中物质的非常凝聚的状态(水量低)。足够令人感兴趣的是,微团的  $\zeta$ -电位甚至比未形成胶粒的蛋白质更负,即使是后者比微团在更碱性的 pH 下形成。这是由于暴露于溶剂的微团更加亲水的表面造成的。最终,可以注意到,由于热处理的不同 pH,微团的硫醇反应性比未形成胶粒的蛋白质的硫醇反应性更低。

已经发现,当在 pH 调整和热处理之前初始蛋白质浓度被增加时,天然乳清蛋白向微团的转化产率降低。例如,当以乳清蛋白分离物 Prolacta 90 (来客特莱斯公司(Lactalis)的批号 673)开始时,乳清蛋白微团形成的产率从 85%(当以 4%蛋白质开始时)下降至 50%(当以 12%的蛋白质开始时)。为了最大化乳清蛋白微团的形成(>85%的初始蛋白质含量),比较好的是以蛋白质浓度低于 12%(优选低于 4%)的含水乳清蛋白溶液开始。根据想要的最终应用,可以在热处理前调整蛋白质浓度,以操控最优乳清蛋白微团产率。

根据本文所述的过程得到的乳清蛋白微团具有的大小为直径小于  $1 \mu\text{m}$ , 优选是从 100 至 990nm, 更优选是从 100 至 700nm, 最优选从 200-400nm。

根据想要的的应用,微团的产率可以是至少 50%, 优选至少 80%, 并且剩余的可溶性聚集体或可溶性蛋白质含量优选低于 20%。平均微团大小表征为低于 0.200 的多分散性指数。还观察到乳清蛋白微团可以在 pH4.5 左右形成聚集体,但是在  $4^\circ\text{C}$  至少 12 小时后没有微观相分离的迹象。

乳清蛋白微团的纯度可以通过确定剩余的可溶蛋白质的量来获得。通过在  $20^\circ\text{C}$  和  $26900g$  下离心 15 分钟消除微团。使用上清液在 280nm(1cm 光路长度)在石英杯中确定蛋白质的量。将值表示为热处理前初始值的百分比。

微团的比例 = (初始蛋白质的量 - 可溶蛋白质的量) / 初始蛋白质的量

根据本文描述的微胶粒作用方法获得的乳清蛋白微团在形成过程中未

受到任何导致颗粒尺寸减少的物理应力。这一方法引发了在剪切不存在时，在热处理过程中乳清蛋白自发的微胶粒作用。

可以根据本文描述的过程(但不限于此)产生本发明中使用的乳清蛋白微团。

乳清蛋白微团同样可以用在本发明的冷冻甜点中。它们也可以以乳清蛋白微团浓缩物或其粉末的形式使用。另外，乳清蛋白微团可以被充入活性成分。所述成分可以选自咖啡、咖啡碱、绿茶提取物、植物提取物、维生素、矿物质、生物活性剂、糖、盐、增甜剂、香料(aroma)、脂肪酸、油类、蛋白质水解产物、肽等，以及其混合物。

此外，可以用乳化剂(例如磷脂)或其它包被剂(其它包被剂例如蛋白质、肽、蛋白质水解产物或胶(例如阿拉伯树胶))来包被乳清蛋白微团(纯的或充入了活性成分)，从而调节乳清蛋白微团的功能性和味道。当蛋白质被用作包被剂时，其可以选自等电点显著高于或低于乳清蛋白的任何蛋白质。这些例如是鱼精蛋白、乳铁蛋白和一些稻蛋白质。当蛋白质水解产物被用作包被剂时，其优选是来自蛋白质(例如鱼精蛋白、乳铁蛋白、稻、酪蛋白、乳清、小麦、大豆蛋白质或其混合物)的水解产物。优选地，包被物(coating)是乳化剂，选自硫酸化油酸丁酯(sulphated butyl oleate)、单酰甘油和二酰甘油的二乙酰酒石酸酯、单酰甘油的柠檬酸酯、硬脂酰乳酸酯(stearoyl lactylates)和其混合物。此外，如本文另外描述的共-喷雾干燥也可以导致乳清蛋白微团的包被。

因此，可以浓缩在热处理后获得的乳清蛋白微团的分散体，以产生乳清蛋白微团浓缩物。

乳清蛋白微团的浓缩可以通过例如蒸发、离心、沉降、超滤和/或微量过滤来进行。

蒸发可以在微团上进行，这是通过将热处理后获得的乳清蛋白微团加入到蒸发器(在真空下，具有温度在 50℃ 至 85℃ 之间)中。获得的产物通常具有凝胶或膏状物(cream)样子，如图 8 所示。通过蒸发获得的蛋白质浓缩物具有乳脂状的、半固体质地，并且可以通过使用乳酸的酸化作用来使其

成为可延展的质地。这一液体、乳脂状、糊状质地可以用来制备酸的、甜的、咸的、香的富含蛋白质的冷冻甜点。

优选地，乳清蛋白微团的浓缩可以通过微团分散体的微量过滤来实现。这一富集技术不仅通过移除溶剂浓缩了乳清蛋白微团，而且使得移除了未形成胶粒的蛋白质(例如天然蛋白质或可溶聚集体)。因此，终产物仅由微团组成(如透射电镜术所检测的，参考图 3 和 4)。在该情形中，在渗透物通过膜的最初流速降至其初始值的 20%后获得可能实现的浓缩因子。

由此获得的乳清蛋白浓缩物可以具有至少 12%的蛋白质浓度。此外，浓缩物可以包含至少 50%的微团形式的蛋白质。优选地，至少 90%的蛋白质将是微团形式。

浓缩物可以同样使用或者根据想要的冷冻甜点稀释。

例如，液体或干燥形式的乳清蛋白微团浓缩物可以被稀释到 9%的蛋白质含量，如在甜的和凝聚的乳中。可以添加乳矿物质、乳糖和蔗糖，从而终产物将具有与乳相比类似的营养模式，但是仅乳清蛋白作为蛋白质来源。

可以通过任何已知的技术例如喷雾干燥、冷冻干燥、滚筒干燥等来获得乳清蛋白微团的干燥的粉末形式。因此，可以在添加或不添加其它成分下喷雾干燥或冷冻干燥乳清蛋白微团，并且所述乳清蛋白微团可以被用作递送系统或构件，以待用于本发明的冷冻甜点的制备中。

图 2 显示了不添加任何其它成分通过喷雾干燥获得的粉末，由于喷雾干燥过程中发生的微团聚集，使其具有平均颗粒直径大小大于 1 微米。此类具有平均大小大于 1 微米的乳清蛋白粉末可以用在本发明的冷冻甜点中。这些粉末的典型的平均体积中值直径( $D_{43}$ ) 在 45 和 55 微米之间，优选 51 微米。乳清蛋白微团粉末的表面中值直径( $D_{32}$ ) 优选在 3 和 4 微米之间，更优选其是 3.8 微米。

喷雾干燥后获得的粉末的含湿量优选少于 10%，更优选少于 4%。

添加或不添加其它成分喷雾干燥产生的乳清蛋白微团粉末可以包含至少 35%的乳清蛋白微团，高至至少 80%的乳清蛋白微团。

对于溶剂例如水、甘油、乙醇、油类等，乳清蛋白微团粉末具有高的结合能力。粉末对水的结合能力至少是 50%，优选至少 90%，最优选至少 100%。对于溶剂例如甘油和乙醇，结合能力是至少 50%。对于油类，其为至少 30%。这一性质使得粉末可以被喷雾或者被充入其它活性剂并且用在本发明的冷冻甜点中。

此类活性剂可以选自维生素、矿物质、抗氧化剂、多不饱和脂肪酸、肽、植物提取物、蛋白质水解产物、生物活性物质(bioactives)、香料、增甜剂、糖类、多糖、蔗糖、补充物、药品(pharmaceuticals)、药物(drug)、乳、乳蛋白质、脱脂乳粉末、微团酪蛋白、酪蛋白酸盐、植物蛋白质、氨基酸、色素等，以及其任何可能的混合物，化妆品成分，对于热、UV 辐射、光、氧、金属、湿度、温度等敏感的成分。活性剂可以是不稳定的化合物，例如多酚(来自咖啡、绿茶等)、番茄红素和其它类胡萝卜素。它们可以包括化合物例如咖啡碱、橙皮苷、可溶或不可溶的盐、益生菌、染色剂、麦芽糖糊精、脂肪、乳化剂、配体(ligands)等。

活性剂可以以 0.1-50% 的量包括在粉末中。因此，粉末可以作用为那些功能性成分的载体。这是有优势的，例如当咖啡碱作为活性剂被填充到乳清蛋白微团粉末中并且用在含咖啡碱(caFFEinated)的冷冻甜点中时，减少了咖啡碱苦味的感觉。

在喷雾干燥之前可以将额外的成分与乳清蛋白微团浓缩物混合。这些包含可溶或不可溶的盐、益生菌、染色剂、糖类、麦芽糖糊精、脂肪、乳化剂、增甜剂、香料、植物提取物、配体或生物活性物质(咖啡碱、维生素、矿物质、药物...)以及其任何混合物。得到的混合的乳清蛋白微团粉末包含乳清蛋白微团和额外的成分，重量比的范围从 1:1 至 1:1000。在该情形中，在本发明的冷冻甜点中，获得的乳清蛋白微团粉末也可以作用为活性剂的载体。

这一共-喷雾干燥产生了由黏结(agglomerated)或者包被有额外成分的乳清蛋白微团组成的粉末。优选地，乳清蛋白微团与额外成分的重量比是

1:1。这可以进一步促进这些粉末的溶解并且可以是冰淇淋制备中特别有兴趣的。

通过本文描述的过程获得的乳清蛋白微团粉末的特征在于主要由中空的球但是还有折拢(collapsed)的球组成的内部结构(参考图 9)。该中空的球结构可以容易地由在喷雾干燥过程中 WPM 浓缩物滴中的蒸汽滴(vapour droplet)的形成来解释。因为温度高于 100℃使得蒸汽滴留在了 WPM 滴中,从而保留了中空球。“骨形状”是由于水从液滴(droplet)蒸发以及液滴内的外部压力组合的结果。

在接近颗粒直径处切开颗粒后,通过 SEM 研究了球形中空球的内部结构(图 10, 左)。颗粒的壁厚度是大约 5μm, 并且看起来非常光滑, 而内部结构具有更加粒状的外观。增加的放大率显示这一粒状事实上是由于存在融合以形成粉末颗粒的内部基质的初始 WPM 导致的。令人感兴趣的是, 在喷雾干燥过程中保持了微团的球形形状以及同质的颗粒大小分布(图 10, 右)。

因此, 在微观基础上, 乳清蛋白微团粉末的特征在于包含完整且个体化的乳清蛋白微团的中空或折拢的球的独特的颗粒体形态。

这些乳清蛋白微团粉末的重要特征是乳清蛋白的基本微团结构是保守的。图 6 显示已经被切开的乳清蛋白粉末粒, 并且借此单个的乳清蛋白微团是可观察到的。此外, 微团结构可以在溶剂中被容易地重构。已经显示了从乳清蛋白微团浓缩物获得的粉末可以在水中在室温或 50℃被容易地重新分散。与初始浓缩物相比, 乳清蛋白微团的大小和结构是充分保守的。例如, 在图 5 中, 已经将在 20%蛋白质浓度时被喷雾干燥的乳清蛋白浓缩物在 50℃以 50%的蛋白质浓度重新分散在去离子水中。已经将微团的结构通过 TEM 探测并且与图 4 相比较。获得了微团的类似形状。通过动态光散射(具有多分散性指数 0.2)发现微团的直径是 315nm。图 7 还显示了冷冻干燥的乳清蛋白微团粉末的分散体, 其中微团被重构。

在重构喷雾干燥或冷冻干燥的粉末后, 在溶液中观察到了乳清蛋白微团以及仅少量的聚集的级分, 这一事实证明了在喷雾干燥、冷冻干燥等方

面，乳清蛋白微团是物理稳定的。

已经显示了以本文公开的任何形式用在本发明中的乳清蛋白微团理想地适合于用作为乳化剂、脂肪取代物、微团酪蛋白取代物或发泡剂，这是因为它们能在含水系统中将脂肪和/或空气稳定延长的时期。

因此，乳清蛋白微团可以用作乳化剂，对此该材料是理想地适合的，因为，其无明显味道并且使用此类材料不会产生异味。它们可以用作微团酪蛋白取代物。

此外，乳清蛋白微团在一种情形中作为漂白剂(whitening agent)作用，从而可以用一种化合物实现多种工作。与天然蛋白质粉末相比，浓缩物的漂白效力极大地增加。例如，4mL的15%乳清蛋白微团浓缩物的漂白效力相当于100mL的2%可溶性咖啡饮料用奶油(coffee cup)中的0.3%的氧化钛。

对于相同总蛋白质含量来说乳品系统的漂白效力被增加，同时食物基质中的脂肪含量被减少。这一特征代表了使用乳清蛋白微团的特定优势，因为其允许产生具有低脂肪含量的冷冻甜点。

此外，乳清蛋白微团可以单独使用或与其它活性材料一起使用以稳定基质，例如乳状泡沫基质，所述其它活性材料例如多糖(例如阿拉伯树胶或角叉藻聚糖)。由于乳清蛋白微团的无明显味道、漂白效力以及其热处理后的稳定性，它们被用于增加脱脂乳的白色以及口感。

由于乳清是充裕可获得的材料，使用它们减少了需要乳化、填充、漂白或发泡剂而同时添加其营养价值的产品花费。事实上，用在本发明中的微团具有相当于至少100(优选至少110)的起始乳清蛋白的蛋白质效率比，这使得它们成为了重要的营养成分。

因此，可以以任何本文描述的形式使用乳清蛋白微团，用于制备根据本发明的任何类型的冷冻甜点，例如冰淇淋、奶昔、冰点(smoothies)、冰糕、冰品(water ice)、脱脂奶冰淇淋、软冰淇淋等。

但是，本发明的冷冻甜点并不专有地限于使用乳清蛋白微团。

因此,可以获得包含多于6%蛋白质,优选多于10%蛋白质的冷冻甜点。此外,由于乳清蛋白微团可以作用为脂肪取代物同时保持所需要的结构、质地和器官感觉性质,因此可以获得多种低脂肪产品。

因此,乳清蛋白微团可以包含在本发明的巴氏灭菌冷冻甜点中。由于存在与天然蛋白质相比,对于加工非常稳定的乳清蛋白微团,因此可以获得高蛋白质的巴氏灭菌冷冻甜点。但是蛋白质来源并不仅限于乳清蛋白微团,它们可以与其它蛋白质来源组合使用。

因此,根据实施方案,提供了这样的巴氏灭菌的冷冻甜点,其具有多于6%,优选多于8%,最优选多于10%的蛋白质含量以及基本上中性的pH值,优选在6和8之间,其中脂肪热值少于45%。

本发明的冰淇淋中的至少部分的蛋白质含量可以作为乳清蛋白微团存在。但是,本发明冷冻甜点中的蛋白质来源并不局限于此,并且可以选自乳清蛋白分离物、乳清蛋白浓缩物、乳清蛋白微团、微团酪蛋白、乳蛋白质分离物、脱脂乳粉末和任何其组合。

在一些实施方案中,蛋白质含量包含比例从0-100至80-20之间的酪蛋白和乳清蛋白。优选地,蛋白质含量基本上由乳清蛋白组成。乳清蛋白至少部分地以乳清蛋白微团的形式存在。在优选的实施方案中,乳清蛋白微团构成了冷冻甜点总蛋白质含量的至少50%。

在本发明的冷冻甜点中,至少15%至30%的能量是由蛋白质提供的,0%-45%之间的能量是由脂肪提供的,并且25%至85%之间的能量是由碳水化合物提供的。优选地,脂肪热值少于35%。在一些实施方案中,脂肪热值可以少于25%,甚至少于20%,并且特别地少于10%。

优选地,本发明冷冻甜点的营养模式可以相当于一杯奶的营养模式(当以绝对值和/或百分比表示时)。

当用在本发明的冷冻甜点中时,乳清蛋白微团可以以悬液、浓缩物或粉末的形式提供,所有这些形式已经在上文中描述。乳清蛋白微团具有的平均尺寸小于1微米,优选在100-900nm之间。如果使用乳清蛋白微团粉末,

它们具有的平均尺寸可大于1微米。此外，乳清蛋白微团粉末可以作为活性剂的载体或递送运载体作用。

本发明的冷冻甜点可以是任何冷冻甜点，选自冰淇淋、奶昔、冰糕、脱脂奶冰淇淋、冰点、冰品、软冰淇淋等。它们可以是充气的。当是充气的时，它们可以具有20%至200%，优选70%至150%的膨胀率(overrun)，这取决于想要的冷冻冰点。

冷冻甜点可以包含乳脂(milk fat)、一种或多种植物脂肪或其混合物。可选地，其可以不包含脂肪。优选地，其包含脂肪。最优选地，脂肪是乳脂。

本发明的巴氏灭菌冷冻冰淇淋具有以重量计至少8%的蛋白质，15%至28%的碳水化合物，以及3%至7%的脂肪。优选地，其包含8-12%的蛋白质、15-20%的碳水化合物以及5-7%的脂肪。更优选地，冰淇淋的蛋白质含量多于10%。在一些情形中，其具有的蛋白质含量甚至多于12%。可选地，碳水化合物含量可以在20%至26%之间，脂肪含量可以是4%至6%。

碳水化合物来源可以选自乳糖、蔗糖、葡萄糖、麦芽糖等。

本发明因此提供了新的冷冻甜点，其是有营养的并且可以作为健康点心每天消费。

本发明的冷冻甜点具有良好的感官品质、乳状质地，同时是营养平衡的。它们还可以包含其它对健康有益的物质，例如维生素、矿物质、益生菌剂、益生元、内含物等。

在优选的实施方案中，本发明的冷冻甜食具有的钙含量为0.1-1%，更优选0.2-0.5%，最优选0.3-0.4%。

它们还可以以0.1-0.5%，更优选0.2-0.4%，最优选0.25-0.35%的量包含磷。

当乳清蛋白微团用在制备本发明的冷冻甜点中时，进行将包含乳清蛋白微团、其浓缩物或其粉末的成分的混合物混合的第一步。乳清蛋白微团优选具有平均大小在100nm-900nm之间。如果使用乳清蛋白微团粉末，所述粉末的平均大小是优选大于1微米。

优选地，在干物质基础上混合物中乳清蛋白微团的含量将是 10-40%，优选 15-35%，更优选 30%。由此产生的冷冻甜点具有的蛋白质含量大于 6%，优选大于 8%。

混合物的其它成分可以是用在制备冷冻甜点中的任何成分，例如 MSNF、乳化剂、糖类、脂肪来源、香料、稳定剂、内含物、其它蛋白质来源等。

然后将混合物在 80℃至 87℃之间的温度进行巴氏灭菌至少 10s。优选地，在基本中性的 pH 值，例如 6 和 8 之间进行巴氏灭菌。巴氏灭菌也可以在中度酸性 pH4 和 6 之间进行，例如如果向混合物中添加了天然果实(果肉或果汁)。任选地，可以在巴氏灭菌之后添加基于果实的酸性混合物。

然后可以在冷冻之前，在 50℃的温度下，将巴氏灭菌的混合物同质化。在同质化后，也可以在冷冻前将混合物保留至成熟或“老化”至多 24 小时。

然后可以在两层的冷冻甜点中将高蛋白质冷冻甜点与基于果实的层结合，或者所述高蛋白质冷冻甜点可以包含基于果实的包被物(coating)。

由此产生的冷冻甜点将优选具有大于 6%的蛋白质含量，更优选大于 8%。

通过此过程，可以获得具有高蛋白质含量、卓越的感官品质和平衡的营养模式的冷冻甜点。

在本发明中，任何公开列出的成分意图公开以任何可能的比例的所述成分的任何可能的组合。

在本发明中，当提及冷冻甜点的蛋白质、脂肪或碳水化合物含量和/或热值时，这些值涉及冷冻甜点的基质并且不包括可以存在于冷冻甜点基质中的其它成分，例如包被物、内含物等。

下列实施例说明了本发明而非限制。

## 实施例

下列实施例描述了可以任选地用于本发明的背景中的微团的制品。它们还描述了用于制备营养平衡的冷冻甜食的方法。

### 实施例 1: $\beta$ -乳球蛋白的微胶粒作用

从达维思科公司(Davisco)(Le Sueur, MN, USA)获得了  $\beta$ -乳球蛋白(批号 JE002-8-922, 13-12-2000)。该蛋白质是通过超滤和离子交换层析从甜乳清中纯化的。粉末的组成是 89.7 %蛋白质、8.85 %湿度(moisture)、1.36% 灰分(0.079 %  $\text{Ca}^{2+}$ 、0.013 %  $\text{Mg}^{2+}$ 、0.097 %  $\text{K}^{+}$ 、0.576 %  $\text{Na}^{+}$ 、0.050 %  $\text{Cl}^{-}$ )。使用的所有其它的试剂是分析级的(默克达姆施塔特公司(Merck Darmstadt, Germany))。

通过将  $\beta$ -乳球蛋白在 MilliQ® 水(米里谱公司(Millipore))中溶剂化, 并且在 20°C 搅拌 2 小时, 来以 0.2% 的浓度制备蛋白质溶液。通过添加 HCl 将等分试样的 pH 调整到 5.0、5.2、5.4、5.6、5.8、6.0、6.2、6.4、6.6、6.8、7.0。将溶液充入 20ml 的玻璃小瓶中(安捷伦科技公司(Agilent Technologies))并且用包含硅/PTFE 填充物(sealing)的铝瓶帽密封。将溶液在 85°C 加热 15 分钟(达到该温度的时间为 2.30-3.00 分钟)。在热处理后, 将样品在冰水中冷冻至 20°C。

产品的可见外貌表明微胶粒作用的最优 pH 是 5.8。

### 实施例 2: 乳清蛋白分离物的微胶粒作用

从达维思科公司(Davisco) (Le Sueur, MN, USA)获得乳清蛋白分离物(WPI)(Bipro®, Batch JE032-1-420)。在表 2 中报道了粉末的组成。

通过将乳清蛋白粉末在 MilliQ® 水(米里谱公司(Millipore))中溶剂化, 并且在 20°C 搅拌 2 小时, 来以 3.4% 的蛋白质制备蛋白质溶液。初始 pH 为 7.2。然后通过添加 HCl 0.1N 将等分试样的 pH 调整到 5.6、5.8、6.0、6.2、6.4 和 6.6。

将溶液充入 20ml 的玻璃小瓶中(安捷伦科技公司(Agilent Technologies))并且用包含硅/PTFE 填充物(sealing)的铝瓶帽密封。将溶液在 85°C 加热 15 分钟(达到该温度的时间为 2.30-2.50 分钟)。在热处理后, 将样品在冰水中冷冻至 20°C。

在 500nm 和 25°C 确定加热的乳清蛋白的浊度, 将样品稀释以允许在 0.1-3Abs 单位的范围内测量(Spectrophotometer Uvikon 810, 康创仪器公

司(Kontron Instrument))。对于初始蛋白质浓度 3.4%计算值。

认为在吸光度的稳定性(少于初始值的 5%变化)的基础上来达到微胶粒作用的 pH, 所述吸光度是对于相同的样品在 500nm 处(其中 10 分钟间隔)测量的。对于该产品, 微胶粒作用的最优 pH 是 6.0 至 6.2。对于在加热处理之前调节的该 pH, 稳定的浊度是 21, 并且在离心后通过 280nm 处的吸光度评估的剩余可溶蛋白质为 1.9%。我们可以得出结论: 在 pH6.0 时 45%的初始蛋白质被转化进微团。

表 2: 微胶粒作用后 WPI 的组成和样品的特征

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 供应商                       | 达维思科公司<br>(Daisco) |
| 产品名称                      | Bipro              |
| 批号                        | JE<br>032-1-420    |
| 组成 (mg/100 g)             |                    |
| 钠                         | 650                |
| 钾                         | 44                 |
| 氯化物*10 如果≤ 40             | 10                 |
| 钙                         | 82                 |
| 磷                         | 49                 |
| 镁                         | 6                  |
| 初始 pH                     | 7.2                |
| pH 微胶粒作用                  | 6.0                |
| 溶液中 3.4%蛋白质的浊度 (500 nm)   | 21                 |
| 通过 280nm 处吸光度的剩余可溶蛋白质 (%) | 1.9                |

### 实施例3: 富含乳清蛋白的低脂肪冰淇淋

#### 材料:

蛋白质含量为 90%的乳清蛋白分离物(WPI, 来自来客特莱斯公司(Lactalis)的 Prolacta90<sup>®</sup>, Rétiers, France)

蛋白质含量为 35%的脱脂乳粉末

蔗糖

麦芽糖糊精 DE39

脱水乳脂

乳化剂

去离子水

食用盐酸 1M

#### 使用乳清蛋白微团线内生成的方法

使用双-加套的 80L 槽，将 Prolacta90<sup>®</sup>粉末在 50℃以蛋白质浓度为 11.6wt%分散在去离子水中，并且温和搅拌以避免泡沫形成。在分散 1 小时后，将分散体 pH 通过添加 HCl 调整到微胶粒作用 pH。将分散体的温度升到 85℃并且保持 15 分钟以产生乳清蛋白微团。在 15 分钟后，将温度降至 50℃并且将额外的成分相继添加到微团分散体中(即脱脂乳粉末、麦芽糖糊精 DE39、蔗糖、乳化剂和脱水乳脂)。混合物的最终量为 50kg，具有总固体含量为 39.4%，且脂肪含量为 5wt%。在水合作用 30 分钟后，将混合物进行两步同质化(80/20bars)并且在过夜老化前进行巴氏灭菌(86℃/30s)。

第二天，使用 Hoyer MF50 设备以 100%膨胀率将冰淇淋混合物冷冻，并且在储存在-20℃之前在-40℃硬化。最终的冰淇淋包含 10wt%的蛋白质(17%酪蛋白、83%乳清蛋白)和 5wt%的脂肪(在冰淇淋混合物的基础上)。这一冰淇淋的热量贡献是 51.4%来自糖、27.9%来自脂肪，以及 20.7%来自蛋白质。

#### 使用粉末状乳清蛋白微团的方法

使用双-加套的 80L 槽，将乳清蛋白微团粉末在 50℃分散在去离子水中，并且温和搅拌以避免泡沫形成。在分散 15 分钟后，将额外的成分相继添加到乳清蛋白微团分散体中(即脱脂乳粉末、麦芽糖糊精 DE39、蔗糖、乳化剂/稳定剂和脱水乳脂)。混合物的最终量为 50kg，具有总固体含量为 37.5%，且脂肪含量为 5wt%。在水合作用 30 分钟后，将混合物进行两步

同质化(80/20bars)并且在过夜老化前进行巴氏灭菌(86℃/30s)。

第二天,使用 Hoyer MF50 设备以 100%膨胀率将冰淇淋混合物冷冻,并且在储存在-20℃之前在-40℃硬化。最终的冰淇淋包含 12.8wt%的蛋白质(13%酪蛋白、87%乳清蛋白)和 5wt%的脂肪(在冰淇淋混合物的基础上)。这一冰淇淋的热量贡献是 44.9%来自糖、29.4%来自脂肪,以及 25.7%来自蛋白质。

实施例 4: 通过喷雾干燥获得的粉末状乳清蛋白微团

#### 材料

蛋白质含量为 90%的乳清蛋白分离物(WPI, 来自来客特莱斯公司(Lactalis)的 Prolacta90®)

食用乳糖

麦芽糖糊精 DE39

去离子水

食用盐酸 1M

#### 方法

使用双-加套的 100L 槽,将 Prolacta90®粉末在 50℃以蛋白质浓度为 10wt%分散在去离子水中,并且温和搅拌以避免泡沫形成,即将 11kg Prolacta90®分散在 89kg 的去离子水中。在分散 1 小时后,将分散体 pH 通过添加 HCl 调整到微胶粒作用 pH(在该例中为大约 6.3)。将分散体的温度升到 85℃并且保持 15 分钟以产生乳清蛋白微团。在 15 分钟后,将温度降至 50℃,并且将 10wt%乳清蛋白微团分散体分成 50kg 的两批。在第一试验中,将 20kg 的乳糖在 50℃分散在 50kg 的微团分散体中并且搅拌 30 分钟。类似地,将 20kg 的麦芽糖糊精 DE39 添加到剩余的 50kg 乳清蛋白微团分散体中。

然后将两种混合物以 15L/h 的流速喷雾干燥进 NIRO SD6.3N 塔中。空气输入温度为 140℃而空气输出温度为 80℃。获得的粉末水含量低于 5%

使用动态光散射,在喷雾干燥前后,在水中乳糖和麦芽糖糊精(DE39)存在时确定乳清蛋白微团的大小。通过在喷雾干燥前稀释分散体或者重构

粉末将总蛋白质浓度设定为 0.4wt%，从而使之处于乳清蛋白微团的黏度稀释形式(regime)。使用 Nanosizer ZS 设备(马尔文仪器公司(Malvern Instruments))，从 20 个测量中计算微团直径的平均值。

在乳糖和麦芽糖糊精 (DE39)存在时确定的乳清蛋白微团的颗粒直径分别为 310.4nm 和 306.6。在粉末重构后，发现各自的直径分别是 265.3nm 和 268.5。这些测量证实了对于喷雾干燥而言，乳清蛋白微团是物理学上稳定的。这一结果由 TEM 显微镜检查的观察所确证，所述观察为对在 pH7 时，在 1%磷钨酸存在时，使用阴性染色，水中 0.1wt%乳清蛋白微团分散体的观察。使用在 80kV 下操作的 Philips CM12 透射电子显微镜。在喷雾干燥前以及在喷雾干燥的粉末重构后在溶液中观察到乳清蛋白微团。检测不到形态和结构的差异。

#### 实施例 5: 通过蒸发浓缩

将乳清蛋白分离物——来自来客特莱斯公司(Lactalis)的 Prolacta 90 (lot 500648)以 4%的蛋白质浓度在 15℃在软水中重构，以达到最终批次大小为 2500kg。通过添加 1M 盐酸调节 pH，使得最终 pH 值为 5.90。将乳清蛋白分散体以 500l/h 的流速抽吸通过板-板(plate-plate)APV-混合加热交换器(APV-mix heat exchanger)。在 60℃预加热，然后接着是在 85℃加热处理 15 分钟。通过使用动态光散射测量颗粒大小以及在 500nm 的浊度测量检测乳清蛋白微团的形成。获得的 4%乳清蛋白微团分散体的特征在于 250nm 的颗粒的流体动力半径，0.13 的多分散性指数以及 80 的浊度。然后使用乳清蛋白微团分散体以 500l/h 的流速注入 Scheffers 蒸发器中。调节蒸发器中的温度和真空，使得具有蛋白质浓度为 20%的 500kg 左右的乳清蛋白微团浓缩物产生并且被冷却降到 4℃。

#### 实施例 6: 通过微量过滤的富集

将乳清蛋白分离物——来自来客特莱斯公司(Lactalis)的 Prolacta 90 (lot 500648)以 4%的蛋白质浓度在 15℃在软水中重构，以达到最终批次大小为 2500kg。通过添加 1M 盐酸调节 pH，使得最终 pH 值为 5.90。将乳清蛋白分散体以 500l/h 的流速抽吸通过板-板 APV-混合加热交换器。在

60℃预加热,然后接着是在85℃加热处理15分钟。通过使用动态光散射测量颗粒大小以及在500nm的浊度测量检测乳清蛋白微团的形成。获得的4%乳清蛋白微团分散体的特征在于260nm的颗粒的流体动力半径,0.07的多分散性指数以及80的浊度。也通过TEM检测蛋白质的微团形式,清晰可见平均直径为150-200nm的微团结构(图3)。可以将乳清蛋白分散体在4℃冷却用于储存,或者直接用于以180l/h的流速注入装备有6.8 m<sup>2</sup>Carbosep M14膜的过滤装置中。在该情形中,在10至70℃进行乳清蛋白微团的浓缩,直到渗透物流速达到70l/h。在该情形中,最终乳清蛋白浓缩物包含20%的蛋白质。通过TEM检测浓缩物中微团的结构,并且与微量过滤之前4%的乳清蛋白分散体相比,清晰可见无显著变化(图4)。

#### 实施例7: 包含至少90%乳清蛋白的乳清蛋白微团粉末

使用喷雾喷嘴( $\varnothing = 0.5$  mm, 喷雾角 = 65°, 压力 = 40 bars), 将200kg 20%蛋白质的通过微量过滤得到的乳清蛋白微团浓缩物(见以上实施例)以25kg/h的产品流速注射到Niro SD6.3N塔中。产品的入口温度为150℃, 而出口温度为75℃。塔中的气流为150m<sup>3</sup>/h。粉末中的含湿量少于4%并且粉末的特征在于非常高的流动性。粉末的扫描电镜术显示出非常球形的颗粒, 其具有表观直径范围从10至100μm(图2)。

#### 实施例8: 混合的乳清蛋白微团粉末

将20kg的乳清蛋白微团浓缩物与1.7kg的麦芽糖糊精(具有DE为39)混合从而粉末中最终的乳清蛋白微团对麦芽糖糊精的比为70/30。使用喷雾喷嘴( $\varnothing = 0.5$  mm, 喷雾角 = 65°, 压力 = 40 bars), 将这一混合物以25kg/h的产品流速注射到Niro SD6.3N塔中。产品的入口温度为150℃, 而出口温度为75℃。塔中的气流为150m<sup>3</sup>/h。粉末中的含湿量少于4%并且粉末的特征在于非常高的流动性。

当在水中重构时, 实施例7和8的粉末主要包含具有与乳清蛋白微团浓缩物相同的结构和形态的微团。

#### 实施例9: 通过冷冻干燥获得的乳清蛋白微团粉末

##### 材料

在实施例6中通过微量过滤产生的以20%蛋白质的乳清蛋白微团浓缩物(具有90%的蛋白质含量)

### 方法

将100g乳清蛋白微团浓缩物引入塑料烧杯中并且在-25℃冷冻一周。然后将该烧杯放置到装备有真空泵的实验室规模的冷冻干燥器 Virtis 中。保留样品7天直到冷冻干燥器中的压力在大约30mbars下保持恒定。已经回收了20g左右的冷冻干燥的乳清蛋白微团。

实施例10: 用硫酸化油酸丁酯(SBO)或任何其它带负电荷的乳化剂包被的乳清蛋白微团的含水分散体。

### 材料

蛋白质含量为90%的来自实施例7的乳清蛋白微团(WPM)粉末

SBO

盐酸(1M)

### 方法

将实施例7中描述的WPM粉末分散在MilliQ水中以实现最终蛋白质浓度为0.1wt%。将该分散体在0.45μm滤器上过滤,以移除可能的WPM聚集体。通过添加盐酸1M将该WPM分散体的pH降至3.0。在pH3.0制备SBO的1wt%分散体。

使用Nanosizer ZS设备(马尔文仪器公司(Malvern Instruments Ltd.))确定这些WPM的流体动力半径和ζ电位。直径为250nm,且电泳迁移率+ 2.5 μm.cm.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>。pH3.0的SBO分散体的流体动力半径和电泳迁移率分别为4nm和-1.5/-2.0 μm.cm.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>。

在进行该初步表征后,将SBO分散体用于滴定WPM,同时监视混合物的流体动力半径和电泳迁移率的发展。发现流体动力半径以大约250-300nm恒定,直到WPM/SBO重量混合比达到5:1。在该点上,流体动力半径显著偏离到20000nm,并且遇到了复合物WPM SBO的沉淀。当进一步添加SBO时,高于混合比5:1时,流体动力(半径)渐次下降至250nm,如最初对于WPM所发现的,从4:1的比例开始成水平。监视混合物的电

泳迁移率显示其随着添加 SBO 而降低, 在混合比 5: 1 时达到 0 值。然后其随着 SBO 添加持续下降, 从比例 4:1 开始成水平( $-3.0 \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )。

对这些结果的解释是在第一步中, 将带正电荷的 WPM 用 SBO 的负头部静电包被, 直到达到完全的电荷中和(混合比 5:1)。在该点时, SBO 的疏水性尾部能够自结合, 导致过度聚集(具有非常大的流体动力直径和复合物沉淀)。随着进一步添加 SBO, 疏水性尾部进一步结合以形成双包被, 将其负头部暴露给溶剂。这导致具有 SBO 双包被物的带负电荷的 WPM, 相当于完全的蛋白质核脂质体。

用其它酸性食品级的乳化剂如 DATEM、CITREM、SSL (来自丹尼斯克公司(Danisco))获得类似的结果, 所述乳化剂在 pH4.2 的水溶液中, 其中它们主要以其阴离子形式被离子化( $-\text{COO}^-$ 化学官能团)。

#### 实施例 11: 营养平衡的冰淇淋的配方(recipe)

下列实施例显示了营养平衡的冰淇淋的配方。使用标准的冰淇淋制备流程加工所有样品, 将它们在 $-5^{\circ}\text{C}$ 冷冻并且具有 100%的膨胀率。在  $86^{\circ}\text{C}$  进行混合物巴氏灭菌处理 30s。

**WPM 浓缩物:** 通过在  $85^{\circ}\text{C}$  对分散在软水中的 4.4% TS Prolacta 90(天然乳清蛋白)(pH5.9)加热处理 15 分钟, 获得乳清蛋白微团浓缩物。随后, 在  $55^{\circ}\text{C}$  进行微量过滤步骤, 直到达到 20%的 TS 蛋白质。将浓缩物存储在  $4-10^{\circ}\text{C}$ 。

**WPM 粉末:** 通过使用 NIRO 塔, 喷雾干燥液体浓缩物获得乳清蛋白微团粉末。粉末包含 3.5%的湿度并且在  $10^{\circ}\text{C}$  储存在密封的铝袋中。

**配方1-5**

| 成分                 | 配方 1           | 配方 2           | 配方 3           | 配方 4           | 配方 5            |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| <b>SMP</b>         | <b>10.0</b>    | <b>4.0</b>     |                | <b>2.0</b>     |                 |
| <b>WPI 或 WPM</b>   | <b>1.4</b>     |                |                | <b>1.6</b>     | <b>12</b>       |
| <b>MPI</b>         |                | <b>11.0</b>    | <b>13.0</b>    | <b>4.0</b>     |                 |
| <b>MC</b>          | <b>7.0</b>     |                |                | <b>6.1</b>     |                 |
| <b>蔗糖</b>          | <b>14.0</b>    | <b>14.0</b>    | <b>14.0</b>    | <b>14.0</b>    | <b>19.0</b>     |
| <b>脂肪</b>          | <b>5.0</b>     | <b>5.0</b>     | <b>5.0</b>     | <b>5.0</b>     | <b>5.0</b>      |
| <b>TS (%)</b>      | <b>37.5</b>    | <b>34.0</b>    | <b>32.0</b>    | <b>32.7</b>    | <b>36.0</b>     |
|                    |                |                |                |                |                 |
| <b>蛋白质(wt%)</b>    | <b>10.8</b>    | <b>10.8</b>    | <b>11.1</b>    | <b>10.7</b>    | <b>10.8</b>     |
| <b>糖(wt%)</b>      | <b>20.5</b>    | <b>16.7</b>    | <b>14</b>      | <b>15.3</b>    | <b>19</b>       |
| <b>脂肪 (wt%)</b>    | <b>5.1</b>     | <b>5.1</b>     | <b>5.1</b>     | <b>5.1</b>     | <b>5.1</b>      |
|                    |                |                |                |                |                 |
| <b>钙 (wt%)</b>     | <b>0.2-0.4</b> | <b>0.2-0.4</b> | <b>0.2-0.4</b> | <b>0.2-0.4</b> | <b>0.01-0.4</b> |
|                    |                |                |                |                |                 |
| <b>来自蛋白质的热量(%)</b> | <b>25.4</b>    | <b>27.8</b>    | <b>30.4</b>    | <b>28.8</b>    | <b>26.3</b>     |
| <b>来自糖的热量(%)</b>   | <b>48.2</b>    | <b>43.0</b>    | <b>38.6</b>    | <b>41.0</b>    | <b>46.3</b>     |
| <b>来自脂肪的热量 (%)</b> | <b>26.4</b>    | <b>29.1</b>    | <b>31.0</b>    | <b>30.2</b>    | <b>27.4</b>     |

**SMP:** 脱脂乳粉末

**WPI:** 乳清蛋白分离物

**WPM:** 乳清蛋白微团

**MPI:** 乳蛋白质分离物

**MC:** 微团酪蛋白

**TS:** 总固体

使用多种蛋白质来源组合，可以产生高蛋白质平衡的冰淇淋。

**配方 A-C**

|                        | 冰淇淋 A        | 冰淇淋 B        | 冰淇淋 C        |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>SMP</b>             | <b>11.00</b> | <b>11.00</b> | <b>11.00</b> |
| 微团酪蛋白 (85% 蛋白质)        | 0.00         | 9.60         | 0.00         |
| <b>WPM 粉末(90% 蛋白质)</b> | <b>9.00</b>  | <b>0.00</b>  | <b>9.00</b>  |
| 麦芽糖糊精                  | 1.00         | 1.00         | 0.00         |
| 糖类                     | 12.00        | 12.00        | 13.00        |
| 乳脂肪(butter fat)        | 5.00         | 5.00         | 5.00         |
| 稳定剂/乳化剂                | 0.30         | 0.30         | 0.30         |
| 调味料(flavour)           | 0.34         | 0.34         | 0.34         |
| 蛋白质                    | 11.95        | 12.01        | 11.95        |
| 水                      | 61.36        | 60.76        | 61.36        |
| 总共                     | 100.00       | 100.00       | 100.00       |
| TS (总固体)               | 38.64        | 39.24        | 38.64        |
| 膨胀率                    | 100.00       | 100.00       | 100.00       |
|                        |              |              |              |
| 蛋白质 (%cal)             | 25.68        | 25.68        | 25.68        |
| 糖类(%cal)               | 44.08        | 44.08        | 44.08        |
| 脂肪 (%cal)              | 30.25        | 30.25        | 30.25        |

使用本发明的乳清蛋白微团粉末与脱脂乳粉末（冰淇淋 A 和 C）或者微团酪蛋白与脱脂乳粉末（冰淇淋 B）作为蛋白质来源产生平衡的冰淇淋。

**配方6-8**

|                           | <b><u>6</u></b>             | <b><u>7</u></b>            | <b><u>8</u><br/>12% 蛋白质<br/>IC<br/>(70%<br/>WPM-30%<br/>SMP)</b> |
|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                           | <b>12% 蛋白质<br/>100% WPM</b> | <b>5% 蛋白质<br/>100% SMP</b> |                                                                  |
| <b>SMP</b>                | <b>0.00</b>                 | <b>12-14</b>               | <b>11.00</b>                                                     |
| <b>WPM 粉末(90%蛋白质)</b>     | <b>14.00</b>                | <b>0.00</b>                | <b>0.00</b>                                                      |
| <b>WPM 浓缩物(20% 蛋白质)</b>   | <b>0.00</b>                 | <b>0.00</b>                | <b>45.00</b>                                                     |
| <b>麦芽糖糊精</b>              | <b>7.00</b>                 | <b>6-8</b>                 | <b>1.00</b>                                                      |
| <b>蔗糖</b>                 | <b>12.00</b>                | <b>12.00</b>               | <b>12.00</b>                                                     |
| <b>乳脂肪</b>                | <b>5.00</b>                 | <b>5-8</b>                 | <b>5.00</b>                                                      |
| <b>乳化剂/稳定剂</b>            | <b>0.30</b>                 | <b>0.3-0.5</b>             | <b>0.30</b>                                                      |
| <b>调味料</b>                | <b>0.20</b>                 | <b>0.20</b>                | <b>0.20</b>                                                      |
| <b>水</b>                  | <b>62.54</b>                | <b>62.54</b>               | <b>25.50</b>                                                     |
| <b>总共</b>                 | <b>100.00</b>               | <b>100.00</b>              | <b>100.00</b>                                                    |
|                           |                             |                            |                                                                  |
| <b>100 g 的 Kcal:</b>      | <b>174</b>                  | <b>180</b>                 | <b>174</b>                                                       |
| <b>来自蛋白质的能量贡献 (%) :</b>   | <b>27</b>                   | <b>10</b>                  | <b>27</b>                                                        |
| <b>来自脂肪的能量贡献 (%) :</b>    | <b>28</b>                   | <b>30</b>                  | <b>28</b>                                                        |
| <b>来自碳水化合物的能量贡献 (%) :</b> | <b>45</b>                   | <b>60</b>                  | <b>45</b>                                                        |

使用根据本发明的乳清蛋白微团粉末作为唯一的蛋白质来源或者与脱脂乳粉末组合，可以产生高蛋白质平衡的冰淇淋，当单独使用脱脂乳粉末作为蛋白质来源时，仅能实现冰淇淋中5%的蛋白质含量。

**配方9-11**

|           | <b>9</b>      | <b>10</b>     | <b>11</b>     |
|-----------|---------------|---------------|---------------|
| 乳清蛋白分离物   | <b>9.00</b>   | <b>8-10</b>   | <b>14.00</b>  |
| SMP       | <b>6.00</b>   | <b>10-12</b>  | <b>0.00</b>   |
| 麦芽糖糊精     | <b>6.00</b>   | <b>1.00</b>   | <b>7.00</b>   |
| 蔗糖        | <b>14.00</b>  | <b>12.00</b>  | <b>12.00</b>  |
| 乳脂肪       | <b>5.00</b>   | <b>5.00</b>   | <b>5.00</b>   |
| 乳化剂/稳定剂   | <b>0.30</b>   | <b>0.30</b>   | <b>0.30</b>   |
| 水         | <b>59.70</b>  | <b>61.70</b>  | <b>61.70</b>  |
|           |               |               |               |
| 分析        | <b>9</b>      | <b>10</b>     | <b>11</b>     |
| 蛋白质       | <b>10.20</b>  | <b>11.95</b>  | <b>12.60</b>  |
| 二糖类       | <b>17.00</b>  | <b>17.50</b>  | <b>12.00</b>  |
| 多糖        | <b>5.76</b>   | <b>0.96</b>   | <b>6.72</b>   |
| 脂肪        | <b>5.48</b>   | <b>5.63</b>   | <b>5.30</b>   |
| 矿物质       | <b>1.02</b>   | <b>1.42</b>   | <b>0.84</b>   |
| 水         | <b>60.54</b>  | <b>62.54</b>  | <b>62.54</b>  |
| 总共        | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| TS        | <b>39.46</b>  | <b>37.46</b>  | <b>37.46</b>  |
| 膨胀率       | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| 热量 (大致计算) | <b>184.10</b> | <b>176.10</b> | <b>174.10</b> |

制备使用除乳清蛋白微团外的来源的高蛋白质平衡的冰淇淋。当制备此类冰淇淋时，在巴氏灭菌步骤期间没有遇到胶凝化问题。混合物的黏度很高，但是在冷冻步骤期间是可处理的。

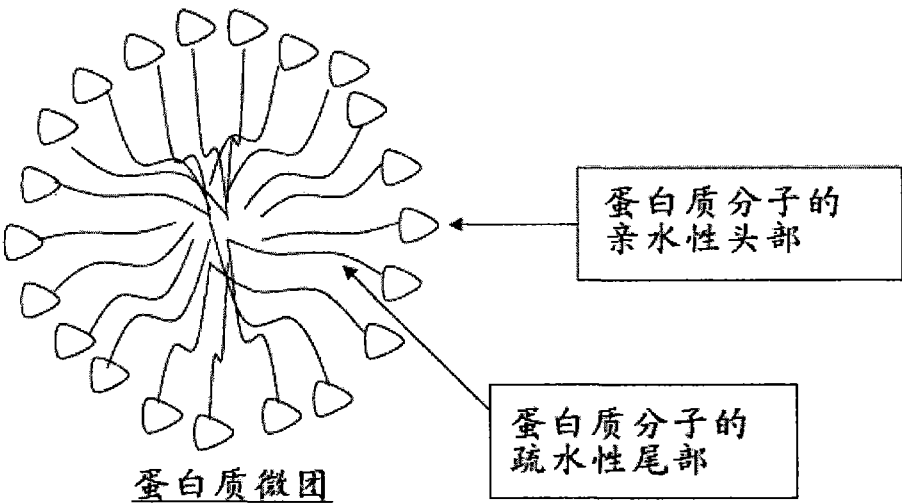


图1

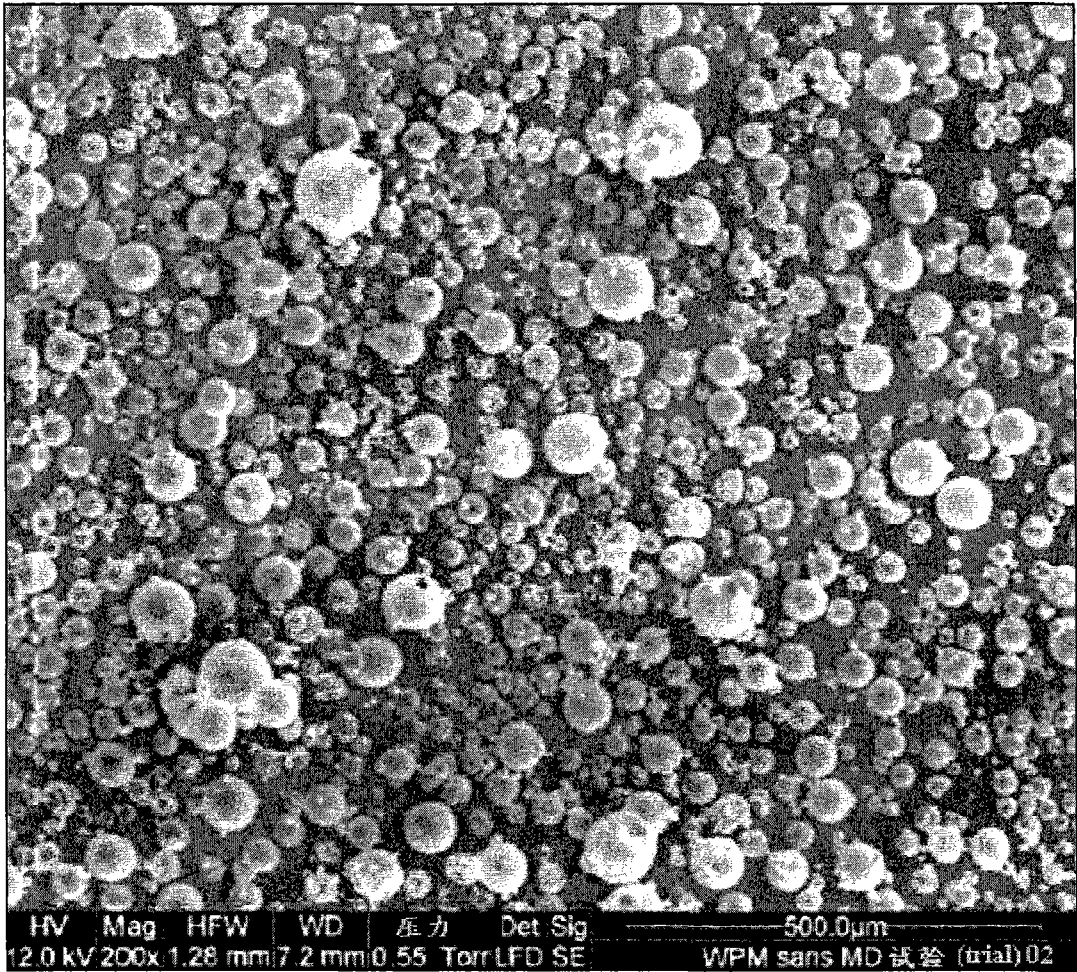


图2

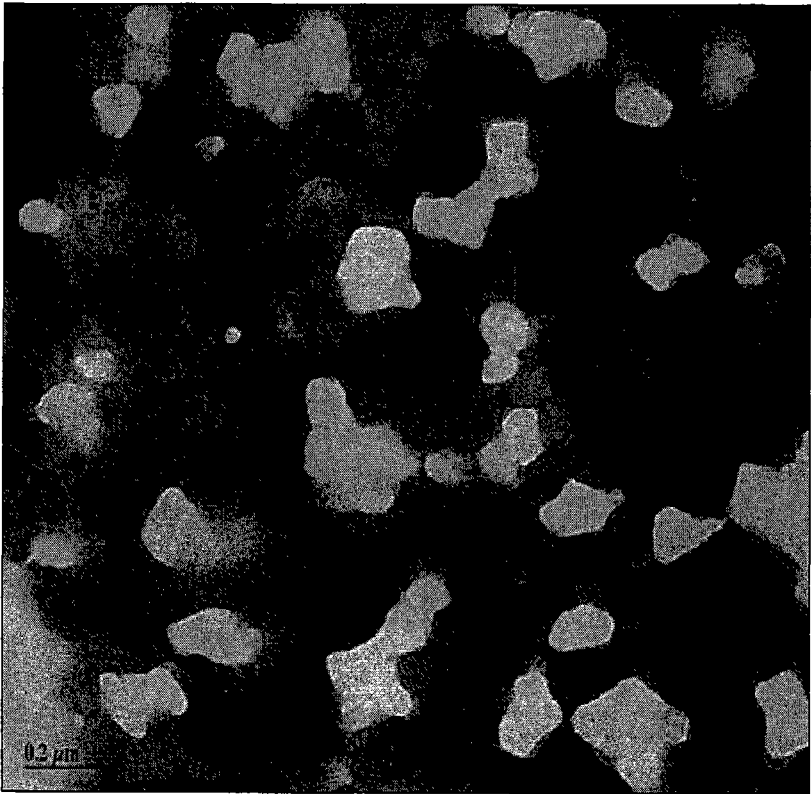


图 3

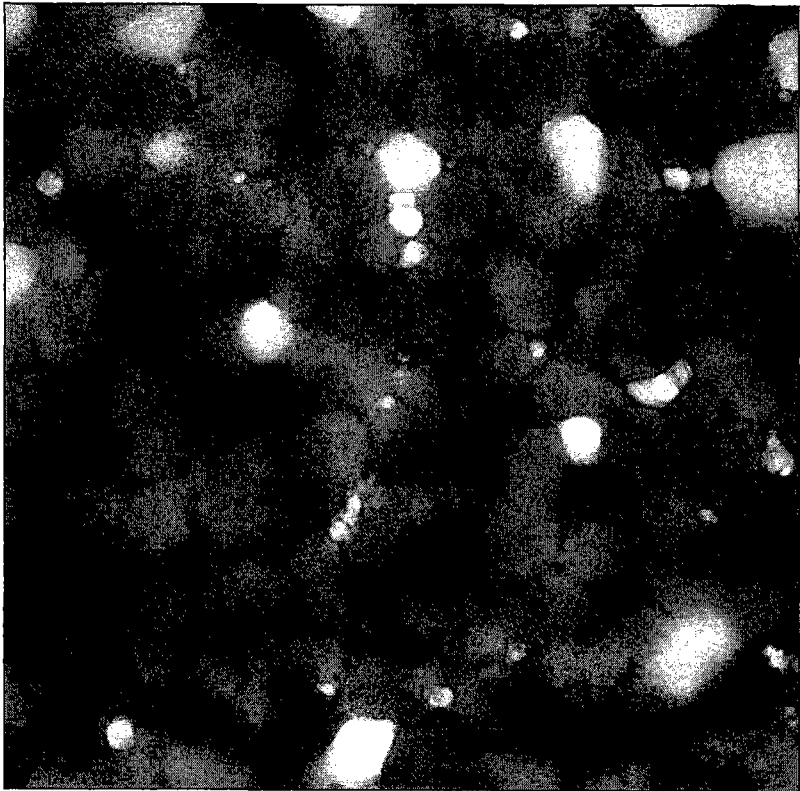


图 4

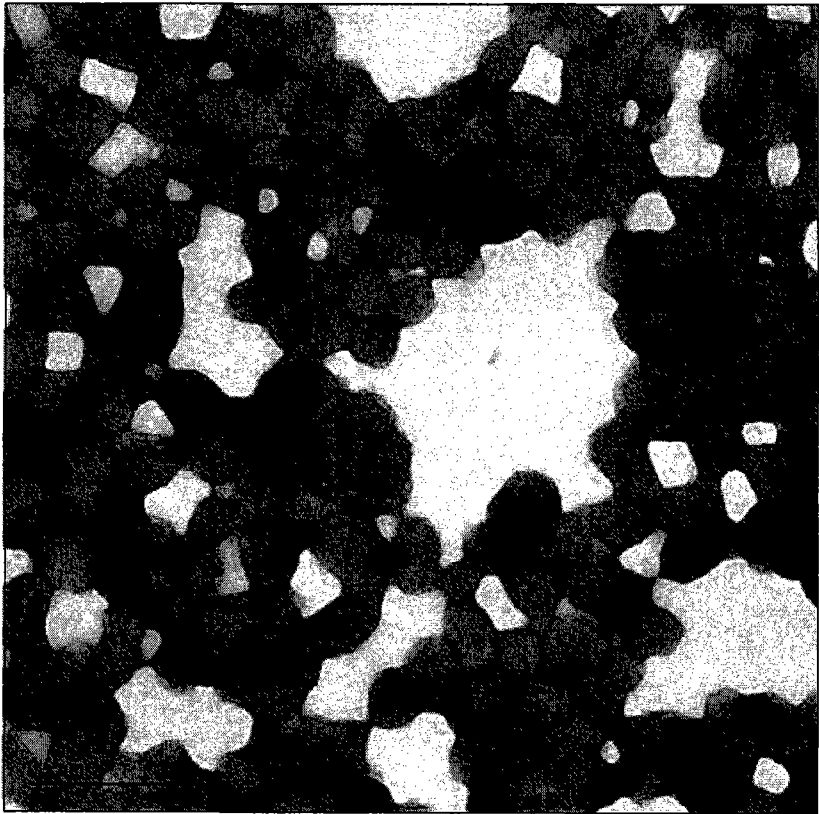


图 5

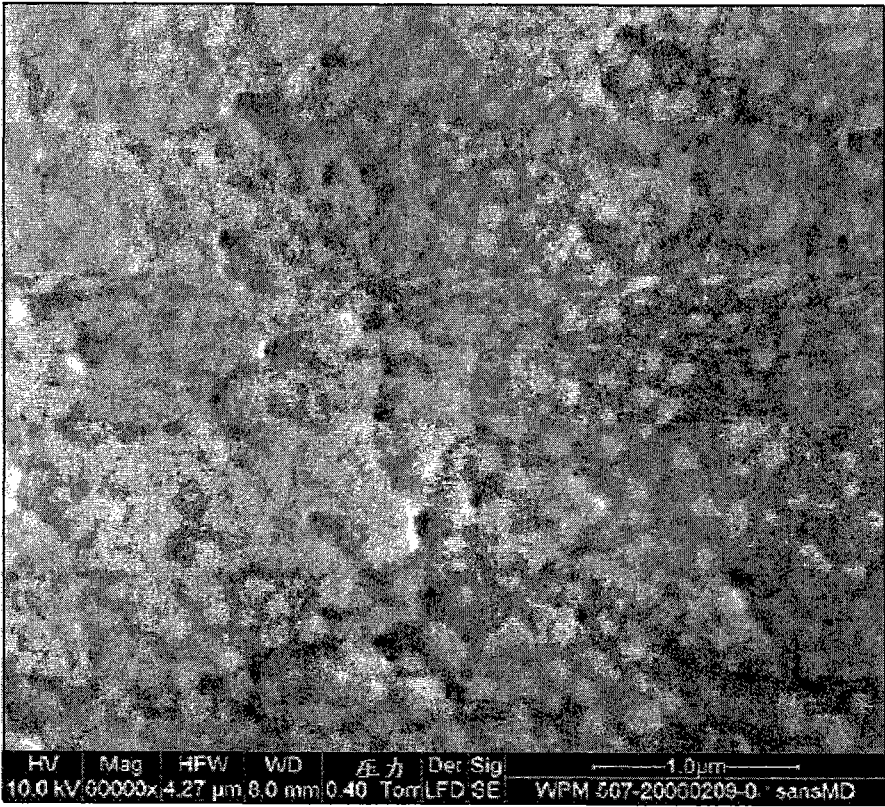


图 6

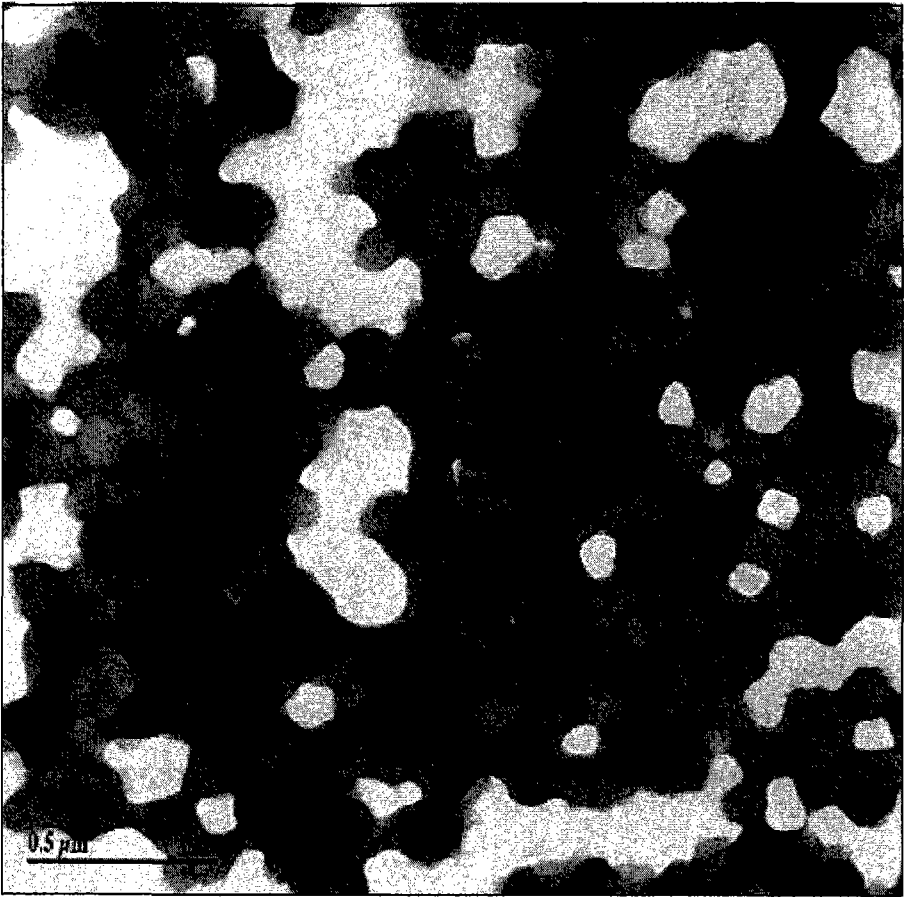


图 7

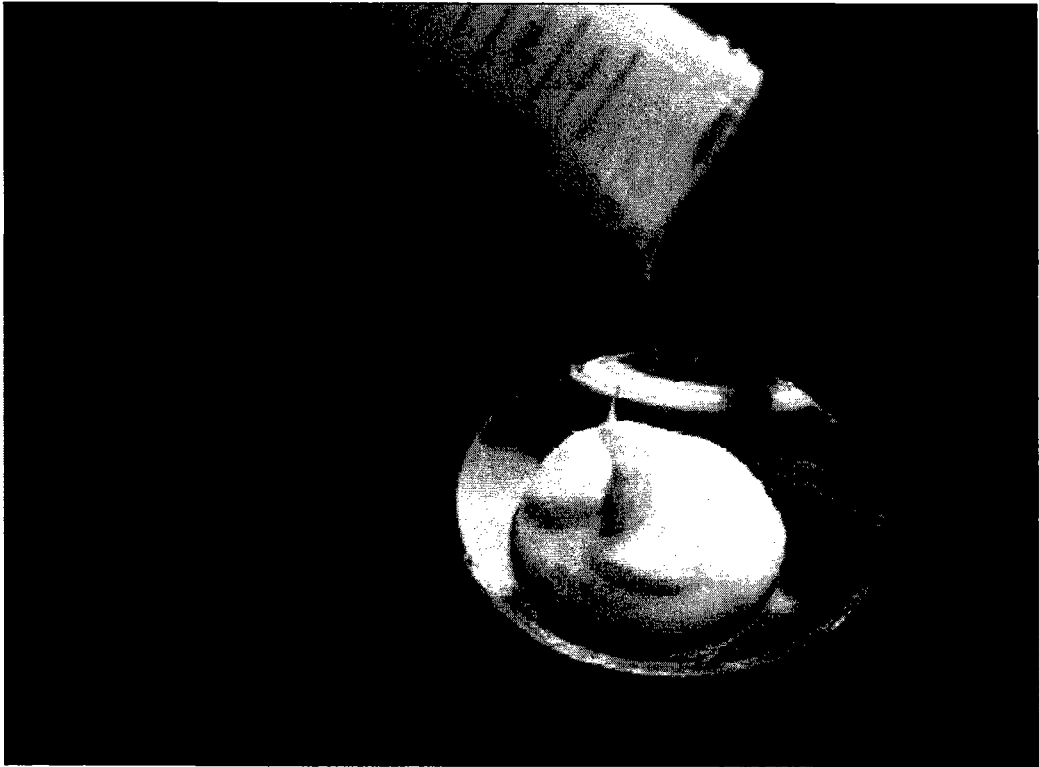


图 8

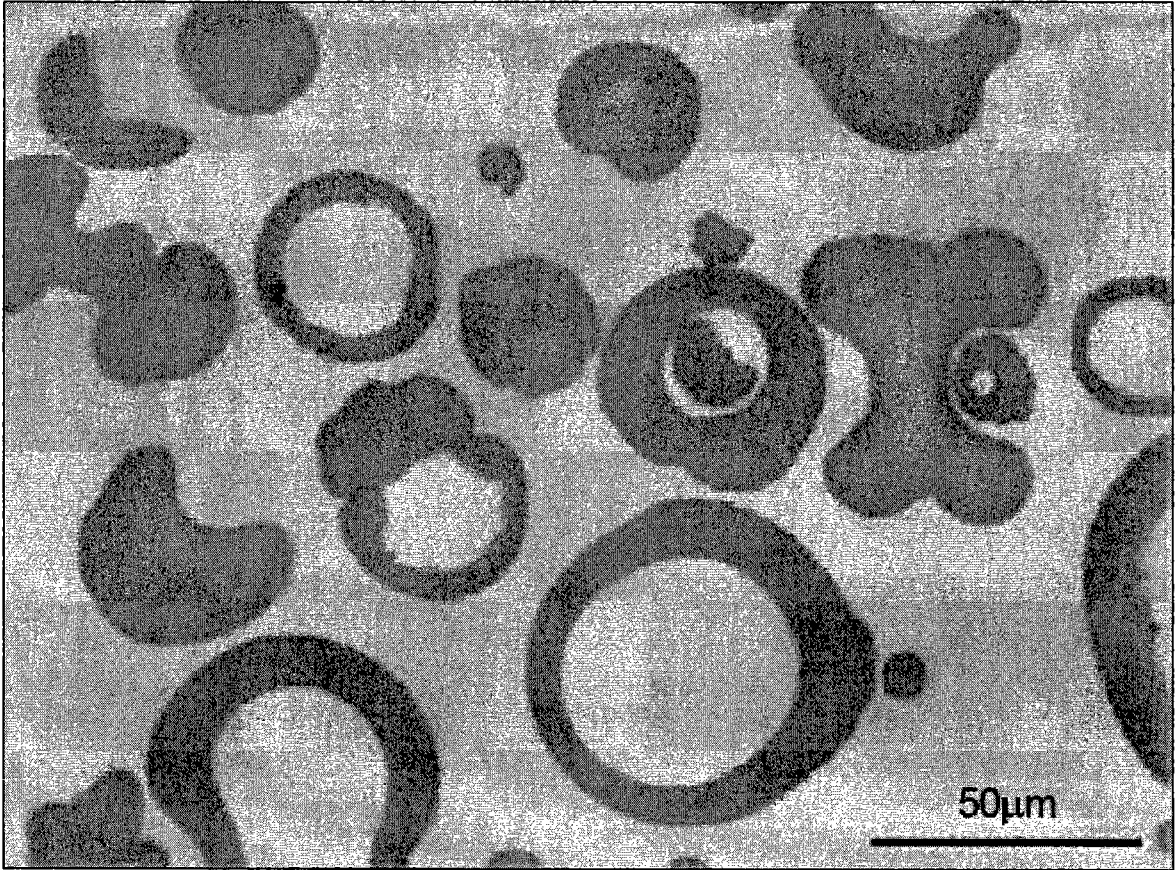


图 9

