

微压煮浆对豆乳蛋白粒子形成与豆乳加工特性的影响

左 锋^{1,2} 赵忠良¹ 施小迪¹ 谢来超¹ 郭顺堂¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 黑龙江八一农垦大学食品科学与工程学院, 大庆 163319)

摘要: 豆乳中蛋白粒子的性状直接影响豆乳的加工特性,而豆乳中蛋白粒子的形成与加热温度及加热方式具有非常密切的关系。通过实验对比分析了常压煮浆和微压煮浆过程中豆乳蛋白粒子的含量变化,考察了微压煮浆方式对豆乳稳定性、流变性及豆腐质构特性的影响。试验结果表明:微压煮浆方式改变了豆乳中蛋白粒子的形成,提高了豆乳中蛋白粒子的含量,从而使豆乳的加工特性产生了重要变化。与常压煮浆相比,微压煮浆豆乳平均粒径更小,使豆乳在长期储藏中保持更高的稳定性;微压煮浆与常压煮浆豆乳的流体特性指数都近似为1,表现出牛顿流体特性,但是由于蛋白粒子数的增多,增大了豆乳的粘度;微压煮浆豆乳蛋白粒子增多提高了豆腐凝胶硬度、弹性、胶黏性,使豆腐的凝胶质构明显增强。

关键词: 豆乳; 微压煮浆; 蛋白粒子; 加工特性

中图分类号: TS214.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)01-0247-05

Effects of Micro-pressure Boiling Process on Formation of Protein Particles in Soybean Milk and Its Processing Characteristics

Zuo Feng^{1,2} Zhao Zhongliang¹ Shi Xiaodi¹ Xie Laichao¹ Guo Shuntang¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: The processing characteristics of soybean milk were directly affected by properties of protein particles. The formation of protein particles in soybean milk was closely related to heating temperature and heating method. At present, micro-pressure boiling has become a kind of important method of cooking soybean milk in China. However, up to now there were no reports on the influence of micro-pressure boiling on the changes of soybean milk processing characteristics. Through the contrast and analysis of the changes in the content of protein particles in soybean milk between ordinary pressure boiling and micro-pressure boiling, this article studied the effects of the micro-pressure boiling method on the stability of soybean milk, rheological properties and the textural characteristics of soybean curd. The experimental results showed that micro-pressure boiling method changed the composition of protein particles in soybean milk, after boiling for 10 min, the content of protein particles in soybean milk would reach 52%, which was 13% higher than that in ordinary pressure boiling, and as a result, there were significant changes of soybean milk processing characteristics. Soybean milk after micro-pressure boiling would possess particles with much smaller average diameter (0.325 7 μm after 10 min boiling), which was beneficial for the stability of soybean milk in long-term storage. Fluid properties indexes of micro-pressure boiling soybean milk and ordinary pressure boiling soybean milk were both approximate to 1, showing Newtonian fluid properties. But as protein particle numbers increasing after micro-pressure boiling, there were more acidic peptides and α and α' subunit in 7S distributing in the surface of protein

收稿日期: 2015-10-24 修回日期: 2015-11-29

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD34B03)和国家自然科学基金项目(31301500)

作者简介: 左锋(1979—),男,博士生,黑龙江八一农垦大学副教授,主要从事植物蛋白加工利用研究,E-mail: zuofeng-518@126.com

通信作者: 郭顺堂(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事蛋白质化学、植物蛋白加工与利用研究,E-mail: shuntang@cau.edu.cn

particles, which improved protein hydrophilicity and increased the viscosity of soybean milk. In the gelation process of soybean curd, more protein particles were involved in the formation of network structure, which made the network structure more compact, thus enhanced the interaction between proteins, as a result, the hardness, elasticity and glue viscosity of soybean curd gel were all increased, and the gel texture of soybean curd was significantly improved.

Key words: soy milk; micro-pressure boiling process; protein particles; processing characteristics

引言

豆乳是以大豆为原料,经浸泡、磨浆、过滤及加热处理等一系列加工工艺而制成的类似牛乳状的产品。近年来,随着人们对大豆生理功能及保健特性的认知,豆乳及其制品被越来越多的人接受,并在世界范围内得到广泛的推广与开发^[1]。

一般豆乳约有 3.0% 蛋白质,主要由大豆球蛋白(glycinin)、β-伴大豆球蛋白(β-conglycinin)以及少量的大豆清蛋白组成^[2]。生豆乳在加热过程中,这些蛋白质会发生变性并相互作用形成新的聚集体,这些聚集体按直径大小可以分为蛋白粒子($d > 40\text{ nm}$)和非粒子($d < 40\text{ nm}$)^[3]。在热处理过程中,加热温度和加热方式与蛋白粒子的形成具有非常密切的关系。在通常加热煮浆过程中,随着温度的进一步升高,豆乳中变性的亚基蛋白重新组合而形成粒子,粒子中含有大量的 11S 的碱性多肽和 7S 的 β 亚基^[4]。文献[5]指出,当豆乳在 134 ℃ 或更高温度下进行蒸汽喷射蒸煮时,高温作用能够使蛋白粒子中对钙离子不敏感的蛋白成分把对钙离子敏感的蛋白成分包裹了起来,即改变了蛋白粒子的结构,从而使豆乳能在更高的钙离子浓度条件下保持稳定。同样,在不同的热处理条件下,豆乳的加工特性也将发生显著变化^[6]。

通常,常压下通过热交换提高豆乳的温度是非常传统的热处理方式。然而这种常压煮制方式热效率低,而且工业化生产中还存在豆乳受热不均匀现象。相比较而言,采用密闭罐体,实现在一定的压力即微压(0.08 MPa,117 ℃)下对豆乳进行加热,即微压煮浆,能够提高热处理温度,热效率较高,有利于企业降低热损失,提高生产效益。微压煮浆在我国已经成为豆乳煮浆的一种重要方法,然而,至今为止关于微压煮浆对豆乳加工特性的影响变化还未见报道。本研究利用豆乳微压煮浆设备,通过考察微压煮浆与常压煮浆对豆乳蛋白粒子形成的影响,分析探讨微压煮浆豆乳稳定性、流变性及豆腐凝胶特性变化机制,旨在为豆乳微压煮浆加工技术创新与应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆,市售;考马斯亮蓝 G-250,Sigma 公司;其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

DDJ-80 型豆浆煮浆设备,北京康得利机械设备制造有限公司;UV-1800 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;CP 80MX 型超高速离心机,日本日立公司;LS230 型粒度分布仪,美国贝克曼-库尔特公司;千分之一电子天平,日本 AND 公司;LXJ-IIB 型离心机,上海安亭科学仪器厂;R/S Plud 型流变仪,美国 Brookfield 公司;CT3 型质构仪,美国 Brookfield 公司。

1.3 方法

1.3.1 豆乳及豆腐的制备

称取一定质量大豆,用水清洗干净后加入大豆质量 3 倍的去离子水,在室温下浸泡 12 h,使大豆充分溶胀,去掉多余的水,再加入大豆质量 7 倍水在打浆设备中打浆,经浆渣分离得生豆乳。将生豆乳置于煮浆设备煮沸,时间分别为 5 min、10 min、15 min,加热马上移入冰水浴中冷却到室温,得常压加热豆乳。另取相同质量生豆乳置于煮浆设备中,密闭条件下进行加热,当压力达到 0.08 MPa,保持 5 min、10 min、15 min,加热后豆乳马上移入冰水浴中冷却到室温,得微压加热豆乳。

称取大豆质量 2.5% 的硫酸钙,研磨均匀,向豆乳中搅拌加入硫酸钙分散液,边搅拌边添加使其均匀,85 ℃ 水浴中保温 30 min 使其凝乳,水果刀破坏凝乳,转入豆腐磨具中,盖好纱布,先按照 500 g/88 cm² 压力压榨 15 min,再按照 1 000 g/88 cm² 压力压榨 15 min,得石膏豆腐。

1.3.2 豆乳中蛋白粒子含量

按照文献[7]所述方法,将豆乳用超高速离心机在 156 000 g、20 ℃ 下离心 30 min,沉淀为直径大于 40 nm 的蛋白粒子部分。采用文献[8]蛋白含量测定方法分别测定离心前豆乳中蛋白含量(A_1)和离心后豆乳上清液中蛋白含量(A_2),豆乳中蛋白粒子含量(A)计算式为

$$A=\frac{A_1-A_2}{A_1}\times 100\%$$

(1)

1.3.3 豆乳粒径分布与大小的测定

利用粒子分布仪分析样品粒径分布。样品台采用湿法小样品台,粒径测量范围 0.04 ~ 2 000 μm。把样品加入样品台后,当模糊度稳定在 40% ~ 50% 时开始测定。以配制的缓冲液为溶剂,折射率为 1.333,蛋白粒子折射率为 1.570。采用 Beckman Coulter LS Version 3.29 分析软件计算不同粒径蛋白粒子的体积百分比与平均粒径。

1.3.4 豆乳储藏稳定性测定

参照文献[6]方法,在 30 g 豆乳样品加入质量 0.04% 的叠氮化钠,在 4 ℃ 储藏 30 d。样品取出后在 20 ℃、1 500 g 离心 45 min,准确称量沉淀物质的质量 $M(g)$,豆乳的物理稳定性用豆乳离心沉淀率 (T) 表示,计算式为

$$T=\frac{M}{30}\times 100\%$$

(2)

1.3.5 流变特性测定

采用 R/S Plus 型流变仪(扭矩 0.05 ~ 50 mN·m,扭矩分辨率 0.01 mN·m)进行测定。使用同轴同柱体系测试系统,采用变剪切率测定法(体系剪切率范围为 0 ~ 1 500 s⁻¹,测定时间 300 s,每隔 2 s 记录 1 次粘度,共记录 150 个点)。

1.3.6 豆腐质构测定

将待测定的豆腐样品冷却至室温,去掉豆腐表皮,切成 15 mm 的立方体,利用质构仪 TPA 循环法对豆腐的质构特性进行测定(触发点负载 10 g,测试速度 0.5 mm/s,返回速度 0.5 mm/s,下压距离 10 mm)。

1.4 数据处理与分析

实验数据采用 SPSS 16.0 统计分析软件进行分析处理。平均值和标准偏差由 3 个平行样品的测量结果经计算得到。

2 结果与讨论

2.1 微压煮浆方式对豆乳蛋白粒子含量的影响

豆乳中的蛋白粒子与非粒子部分是生豆乳中蛋白质在加热过程中重新解离和聚集生成的^[3]。豆乳经加热后,蛋白粒子含量一般在 35% ~ 75%,豆乳蛋白粒子的含量与大豆品种及加工方式都存在一定的相关性^[9-11]。微压煮浆是当前豆乳加热的一种重要方式,为了明确微压煮浆方式对蛋白粒子形成的影响,微压煮浆豆乳和常压煮浆豆乳在不同加热时间形成的蛋白粒子含量如图 1 所示。

由图 1 可知常压煮浆后豆乳蛋白粒子 ($d >$

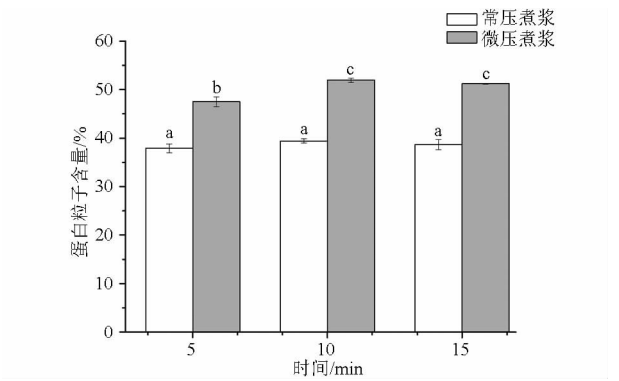


图 1 微压煮浆与常压煮浆方式对豆乳蛋白粒子形成的影响

Fig.1 Effect of ordinary pressure cooking process (empty bar) and micro pressure cooking process (gray bar) on formation of protein particles in soymilks

40 nm) 的含量在 38% 左右,随着加热时间的延长,豆乳蛋白粒子含量略有增加,但并不显著。而豆乳经过微压煮浆 5 min 后,豆乳蛋白粒子 ($d > 40$ nm) 的含量达到了 48% 左右,并且随着加热时间的延长,蛋白粒子含量显著增加,加热 10 min 以后,蛋白粒子含量没有发生明显变化。可见,微压煮浆促进豆乳蛋白质聚集,显著提高了豆乳中蛋白粒子的含量,微压煮浆 10 min 后,豆乳中蛋白质解离和聚集作用可能基本完成,因此,豆乳中的蛋白粒子含量随加热时间的延长并没有发生显著变化。

2.2 微压煮浆方式对豆乳稳定性的影响

热处理能促使豆乳中的大小状态不同的蛋白质解离聚集成均匀一致颗粒或聚集体,这些重新形成的聚集体粒径越小越有利于豆乳提高其储存稳定性^[12,13]。微压煮浆方式对豆乳蛋白粒子粒径的影响及豆乳储藏稳定性的影响如表 1 所示。

表 1 微压煮浆和常压煮浆豆乳平均粒径和稳定指数

Tab.1 Particle size parameters and stability indexes of soymilks heated at ordinary pressure cooking process and-micro pressure cooking process

加热方法	加热时间/min	平均粒径/μm	稳定指数/%
常压煮浆	5	0.366 9 ± 0.002 0 ^a	3.77 ± 0.33 ^c
	10	0.361 8 ± 0.013 3 ^a	3.74 ± 0.41 ^c
	15	0.348 8 ± 0.003 4 ^b	3.59 ± 0.29 ^c
微压煮浆	5	0.344 5 ± 0.000 8 ^b	3.22 ± 0.46 ^b
	10	0.325 7 ± 0.002 7 ^c	2.79 ± 1.13 ^a
	15	0.338 1 ± 0.021 4 ^{bc}	2.98 ± 0.34 ^a

注:同一列中的不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$),下同。

由表 1 可知,常压煮浆方式加工豆乳平均粒径较大,随时间的延长,粒径略有下降。而相比之下,微压煮浆使豆乳的蛋白粒子的粒径明显减小,但是,煮浆时间达到 10 min 后,粒径并没有进一步发生显

著性变化,这一结果与图 1 结果相一致,进一步说明加热 10 min 后,豆乳中蛋白质解离和聚集作用基本完成。从豆乳的稳定指数可以看出:随着豆乳蛋白粒径的减小,豆乳的稳定性随之提高。与常压煮浆相比,微压煮浆豆乳稳定指数更小,即豆乳的稳定性更高。这说明微压煮浆虽然能提高豆乳的蛋白粒子含量(图 1),但是使豆乳的平均粒径变小,较小粒径能够使豆乳在较长的储存期内保持更高的稳定性。

2.3 微压煮浆豆乳的流变学行为变化

豆乳中的蛋白质会在热处理过程中发生解离和聚集,并与其他成分相互作用,其中蛋白质分子与水分子的相互作用确定其水化程度并影响溶液的粘度,蛋白质的形状和大小、蛋白质与蛋白质之间相互作用决定了整个溶液的粘度和流变性质^[14]。微压煮浆和常压煮浆方式加热 10 min 豆乳的剪切应力与剪切速度的关系如图 2 所示。由图 2 可知微压煮浆和常压煮浆豆乳的剪切应力(σ)与剪切速度(γ)呈线性增长关系,即豆乳表现为近牛顿流体。微压煮浆和常压煮浆 5 min、15 min 表现出相似的流体行为(数据未给出)。

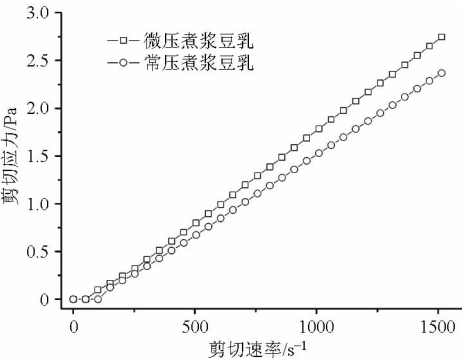


图 2 微压煮浆和常压煮浆豆乳的流变特性变化
Fig.2 Rheological behavior of soymilks at ordinary pressure cooking process and micro-pressure cooking process

经测定豆乳的表观粘度和用幂律方程 $\sigma = \sigma_0 + k\gamma^n$ 对流变曲线拟合得到 n 值如表 2 所示。从表 2 可以看出微压煮浆能够显著提高豆乳的粘度。经研究发现豆乳蛋白粒子是由球蛋白碱性亚基与 β -伴球蛋白的 β 亚基相互作用形成蛋白粒子的核心部

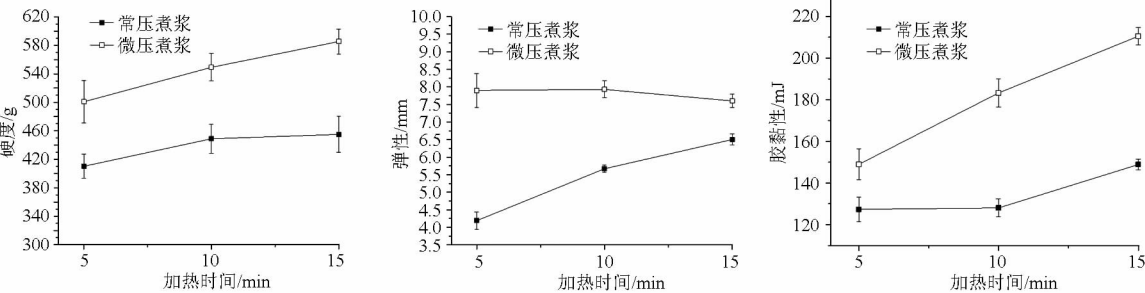


图 3 微压煮浆和常压煮浆对豆腐质构特性的影响
Fig.3 Effect of ordinary pressure cooking process and micro-pressure cooking process tofu-gel textural properties

分,围绕这一疏水性内核,11S 的酸性多肽和 7S 的 α, α' 亚基参与到粒子的形成并分布在粒子的表面。由于酸性多肽和 7S 的 α, α' 亚基较强的亲水性,使蛋白粒子较稳定地存在豆乳体系^[15-16]。由图 1 和表 1 可知,微压煮浆方式豆乳蛋白粒子的含量更多、蛋白粒径更小,因此,使微压煮浆豆乳单位体积内所含粒子数增多,增加了溶液中分散介质的有效表面积,使更多的酸性多肽和 7S 的 α, α' 亚基分布于蛋白粒子表面,这可能是造成微压煮浆豆乳亲水性增强,豆乳的粘度增大的主要原因。

表 2 常压煮浆和微压煮浆对表观粘度、 n 值的影响

Tab.2 Apparent viscosity and n values of soymilks heated at ordinary pressure cooking process and micro-pressure cooking process			
加热方法	加热时间 /min	表观粘度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	n
常压煮浆	5	$2.020\,2 \pm 0.02\,00^a$	$1.152\,3 \pm 0.003\,0^a$
	10	$2.006\,5 \pm 0.010\,5^a$	$1.164\,7 \pm 0.020\,6^a$
	15	$1.989\,7 \pm 0.001\,0^a$	$1.151\,1 \pm 0.015\,4^a$
微压煮浆	5	$2.158\,2 \pm 0.004\,8^b$	$1.137\,0 \pm 0.005\,1^b$
	10	$2.161\,3 \pm 0.009\,2^b$	$1.135\,8 \pm 0.007\,0^b$
	15	$2.176\,6 \pm 0.011\,0^b$	$1.128\,6 \pm 0.003\,9^b$

2.4 微压煮浆豆腐凝胶的质构特性分析

热处理是豆乳加工豆腐必要生产条件,豆腐凝胶形成的过程是蛋白粒子在钙离子作用下首先形成网络结构,然后非粒子蛋白部分在更多钙离子的作用下结合到网络中而最终形成凝胶,豆乳中粒子蛋白的比例越高,形成豆腐的破断强度也越高^[17]。加热方式不同会直接影响豆乳中蛋白粒子的聚集,从而影响豆乳的质构特性^[18,19]。微压煮浆和常压煮浆对豆乳质构特性的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出:微压煮浆豆乳制备豆腐的硬度、弹性、胶黏性明显高于常压煮浆,这主要是由于微压煮浆豆乳的蛋白粒子含量显著高于常压煮浆豆乳(图 1),在豆腐凝胶形成过程中存在更多蛋白粒子参与到网络结构形成,使得该网络结构更加致密,从而使得蛋白质相互作用增强,提高了微压煮浆豆

乳的质构特性。

3 结束语

微压煮浆使豆乳中蛋白粒子含量发生显著变化从而改变了豆乳的加工特性,研究表明:微压煮浆方式虽然提高了豆乳中的蛋白粒子含量,但是使豆乳平均粒径减小,有利于提高豆乳的储

藏稳定性;微压煮浆豆乳与常压煮浆豆乳都表现为近牛顿流体,但是由于蛋白粒子数量增多、水合作用增强,使豆乳的粘度明显增大;微压煮浆豆乳存在更多的蛋白粒子参与凝胶网络结构的形成,可以显著提高豆腐硬度、弹性、胶黏性。而对微压煮浆豆乳其他加工性质和营养品质的影响有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 李里特,李再贵,殷丽君.大豆加工与应用[M].北京:化学出版社,2003;21-25,315-336.
- 2 de Man J M, de Man R I, Buzzell R I. Composition and properties of soymilk and tofu made from Ontario light hilum soybeans [J]. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 1987, 20(5): 363-367.
- 3 Ono T, Choi M R, Ikeda A, et al. Changes in the composition and size distribution of soymilk protein particles by heating[J]. Agricultural and Biologied Chemistry, 1991, 55(9): 2291-2297.
- 4 Guo S T, Ono T, Mikami M. Interaction between protein and lipid in soybean milk at elevated temperature [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45 (12): 4601-4605.
- 5 Wang C, Johnson L A, Wilson L A. Calcium coagulation properties of hydrothermally processed soymilk [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003, 80 (12): 1225-1229.
- 6 Cruz N, Capellas M, Hernandez M, et al. Ultra high pressure homogenization of soymilk; microbiological, physicochemical and microstructural characteristics[J]. Food Research International, 2007, 40(6): 725-732.
- 7 Ono T, Takeda M, Guo S T. Interaction of protein particles with lipids in soybean milk [J]. Bioscience, Biotechnology & Biochemistry, 1996, 60(7): 1165-1169.
- 8 Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72(1-2): 248-254.
- 9 Guo S T, Ono T. The role of composition and content of protein particles in soymilk on tofu curding by glucono- δ -lactone or Calcium sulfate[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(4): 258-262.
- 10 Guo S T, Tsukamoto C, Takahashi K, et al. Incorporation of soymilk lipid into soy protein coagulum by the addition of calcium chloride[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(9):3215-3219.
- 11 Amir Malaki Nik, Susan M Toshb, Lorna Woodrow, et al. Effect of soy protein subunit composition and processing conditions on stability and particle size distribution of soymilk[J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(7):1245-1252.
- 12 Malaki Nik A, Tosh S, Poysa V, et al. Physicochemical characterization of soymilk after step-wise centrifugation[J]. Food Research International, 2008, 41(3):286-294.
- 13 Zhang H, Takenaka M, Isobe S. DSC and electrophoretic studies on soymilk protein denaturation [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 75(3):719-726.
- 14 Atul S, Advait V B, David L Z, et al. Application of high-frequency rheology measurements for analyzing protein-protein interactions in high protein concentration solutions using a model monoclonal antibody (IgG2) [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2006, 95(9): 1967-1983.
- 15 Chen Yeming, Tomotada Ono. Protein particle and soluble protein structure in prepared soymilk[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39:120-126.
- 16 Ren C, Tang L, Zhang M, et al. Structural characterization of heatinduced protein particles in soy milk [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(5):1921-1926.
- 17 Tezuka M, Taira H, Igarashi Y, et al. Properties of tofus and soy milks prepared from soybeans having different subunits of glycinin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(4): 1111-1117.
- 18 Liu Z S, Sam K C, Chang L T, et al. Effect of selective thermal denaturation of soybean proteins on soymilk viscosity and tofu's physical properties [J]. Food Research International, 2004, 37(8): 815-822.
- 19 Zhang Hungkang, Li lite, Tatsumic E, et al. High-pressure treatment effects on proteins in soy milk [J]. Lebensm-Wiss. u-Technology, 2005, 38: 7-14.