

石膏豆腐凝胶特性的研究

孙小鲁, 顾振宇, 杨玥熹

(浙江工商大学食品与生物学院, 浙江杭州 310018)

摘要: 豆腐凝胶特性与豆腐的品质和产率直接相关, 豆腐凝胶特性与豆腐生产工艺参数相关性研究将为豆腐生产的标准化和自动化奠定理论基础。本研究从动态流变特性, 质构特性和微观结构特征等方面对石膏豆腐的凝胶特性进行了表征, 研究了硫酸钙含量和凝固温度对豆腐凝胶特性的影响。研究表明: 在硫酸钙含量为20~50 mM时, 豆腐凝胶均在85 °C时获得最高的储能模量, 并且凝胶过程符合一级反应动力学; 在硫酸钙含量相同时, 豆腐凝胶的硬度随温度的升高而升高。当硫酸钙含量为20 mM或30 mM时, 豆腐凝胶网络细腻松散, 且持水率都在85 °C时达到最高值; 随着温度升高, 豆腐凝胶的弹性升高, 凝胶网络变粗厚且网孔增大。当硫酸钙含量为40 mM或50 mM时, 豆腐凝胶网络粗厚缜密, 持水率分别在80 °C和75 °C时达到最高值; 随着温度升高, 豆腐凝胶弹性降低, 孔隙增大且呈现不规则形貌。

关键词: 豆腐凝胶; 储能模量; 质构特性; 微观结构

文章编号: 1673-9078(2017)3-133-138

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.021

A Study on the Gelling Properties of Plaster Tofu Gel

SUN Xiao-lu, GU Zhen-yu, YANG Yue-xi

(School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The coagulation process is an extremely crucial step during preparation of plaster tofu as the quality and yield of tofu are influenced by the gelling properties during this process. The gelling properties of plaster tofu were characterized by dynamic rheological testing, texture analysis, and scanning electron microscopy, considering changes in coagulation temperature and calcium sulfate concentration. Dynamic viscoelastic testing showed that the highest storage modulus of tofu gel is obtained at 85 °C regardless of the calcium sulfate concentration, and the relationship between storage modulus and coagulant temperature followed first-order reaction kinetics. Texture analysis revealed that the hardness of tofu increased with increasing coagulation temperature at a calcium sulfate concentration of 20~50 mM. At the calcium sulfate concentration of 20 mM or 30 mM, the tofu gel was fragile with a loose gel network, which gradually became thicker and more elastic with increased pore size as the coagulation temperature increased, and the highest water holding capacity was reached at 85 °C. At the calcium sulfate concentration of 40 mM or 50 mM, elasticity of the tofu gel decreased with an increase in coagulation temperature; the tofu gel was thick and dense, and larger pore size and irregular morphology were observed with an increase in coagulation temperature. The highest water holding capacity of tofu gel was obtained at 80 °C and 75 °C.

Key words: tofu gel; storage modulus; textural characteristics; microstructure

豆腐不仅是优质植物蛋白的来源, 还含有异黄酮等功能性成分, 具有预防心血管疾病, 降血脂等保健功能, 是一种深受消费者喜爱的传统食品^[1]。豆腐本质上是大豆蛋白胶凝的产物, 其品质和产率与点浆工艺环节中大豆蛋白的凝胶特性有关^[2,3]。点浆工艺环节中, 在高温和凝固剂的影响下, 大豆蛋白会发生变性和分子聚集等高级结构的变化, 对其凝胶网络的形成起到关键作用。针对豆腐制作中的点浆环节, 已往的

收稿日期: 2016-01-10

作者简介: 孙小鲁 (1991-), 男, 硕士, 主要从事现代食品加工技术方面的研究

通讯作者: 顾振宇 (1965-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事农产品及传统食品加工, 食品品质控制及新鲜度检测方面的研究

研究多侧重于优化单一工艺参数以提升豆腐的品质及产率, 较少进行多参数综合性研究, 获得的优化工艺参数各异, 豆腐产品的品质各异^[4-7], 为豆腐生产提供的参考价值不大; 以往的研究较少进行豆腐加工工艺与凝胶特性的相关性研究, 豆腐加工工艺参数间对其品质影响的作用机理至今并不明朗, 豆腐生产缺少理论指导。虽然已有许多与大豆分离蛋白凝胶特性有关的研究报道, 但大豆分离蛋白凝胶与豆腐凝胶在基本成分上存在差异性, 通过研究大豆蛋白凝胶获得的研究成果并不能很好地指导豆腐的生产。因此, 目前豆腐生产中的点浆工艺环节主要还是依靠生产经验进行操作, 从而限制了豆制品生产的标准化、规范化和自动化发展。因此, 阐明点浆工艺环节中相关工艺参数

对豆腐凝胶的形成及其特性的影响规律,对于提高豆制品品质、得率及生产效率,实现传统豆制品的现代化生产,具有现实性的理论意义。

本研究主要通过动态流变特性,质构特性和微观结构特征等方面对石膏豆腐的凝胶特性进行表征,研究不同硫酸钙含量和凝固温度条件下,豆腐凝胶特性的变化规律,以期对豆制品的现代化生产提供指导。

1 材料与方法

1.1 原料

大豆,辽宁产,购于杭州市下沙区物美超市;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、乙醇和硫酸钙,国药集团化学试剂有限公司,均为化学纯;戊二醛,阿拉丁化学试剂有限公司,化学纯。

1.2 主要仪器设备

磨浆机(MX 2050),捷克博朗公司;台式冷冻高速离心机,美国贝克勒公司;质构仪,AR 1000 旋转流变仪,美国TA公司;ME204E分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;紫外分光光度计(UV-4550型),日本岛津公司;S 4800 场发射电子扫描电镜,日本日立公司;Milli-Q超纯水装置,美国Millipore公司。

1.3 试验方法

1.3.1 石膏豆腐的制作

按照大豆:水=1:10, 20℃下浸泡12 h。浸泡完沥干水分;按照水豆比1:7进行磨浆,采用头遍浆和二遍浆对配的制浆方法^[8],即:第一遍磨豆时,用五分之三的总用水量,获得的豆浆称为头遍浆(浓豆浆);然后将五分之二的总用水量与所得豆渣混合,缓慢倒入打浆机内,所得豆浆称为二遍浆(稀豆浆)将头遍浆与二遍浆混合煮浆,浆液中心温度达到95℃时保持5 min后停止加热,点浆温度为75℃、80℃、85℃和90℃,硫酸钙含量为20 mM、30 mM、40 mM和50 mM。用自制7×7的模具凝固成型,加压方式采用两段式,即:24 g/cm²压制10 min,再用48 g/cm²压制20 min。

1.3.2 动态流变实验

在不同温度下对不同硫酸钙含量的豆浆进行动态时间扫描。使用AR 1000 旋转流变仪测量,夹具选用直径为40 mm的平板,平板之间的间隔为1000 μm。

豆浆按照1.2.1方法制得,实验时首先将珀尔贴加热到所需温度,再将待测豆浆(已加热到所需温度)和硫酸钙迅速混合后加在珀尔贴中间。频率为1 Hz,

应变为0.5%,在硫酸钙含量为20 mM、30 mM、40 mM和50 mM,扫描温度为75℃、80℃、85℃和90℃条件下进行,扫描时间40 min。

1.3.3 豆腐凝胶质构特性的测定

豆腐凝胶质构特性的评价采用TPA模型。将1.2.1制备的豆腐凝胶样品置于载物台上,将探头对准样品中心进行测量。测试参数为:探头型号:P/0.5;测定模式:TPA;测前速度:2.00 mm/s;测定速度:1.0 mm/s;测定后速度:1.0 mm/s;压缩距离:4 mm;两次间隔时间:2.0 s;触发类型:auto;数据获取速率:50.0 PPS。

1.3.4 豆腐凝胶持水性的测定

豆腐持水性按照Ono.T^[9]的方法进行测定,稍加修改。称取2.0000 g(精确到0.0001)豆腐,置于底部有脱脂棉的50 mL离心管中,以1000 r/min转速离心10 min后称重并记录(m_1),之后置于105℃下干燥至恒重(m_0)。

$$\text{持水性}/\%=[m-m_1/(m_1-m_0)]\times 100\%$$

1.3.5 豆腐凝胶微观结构的测定^[2]

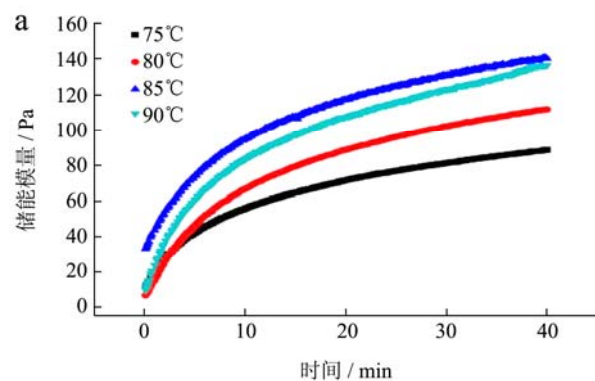
取1.2.1制备好的豆腐凝胶样品,从中间切取边长3 mm左右厚度的立方块,在3%的戊二醛磷酸盐缓冲液(0.05 mol/L, pH 7.0, 4℃)中固定24 h。再用超纯水浸泡清洗3次,每次10 min。然后用不同浓度的乙醇进行梯度脱水(30%、50%、70%和95%乙醇各一次和100%乙醇三次),每步30 min。脱水后的样品采用高真空离子喷射方法进行喷金处理。最后使用S4800 场发射电子扫描电镜观察样品的微观结构,加速电压为5 kV,放大倍数为2000。

1.3.6 数据统计分析

所有实验数据如无特别说明,均为2~3次重复3次平行实验获得的平均值,使用统计软件Origin 8.0和SPSS 19.0进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 动态时间扫描



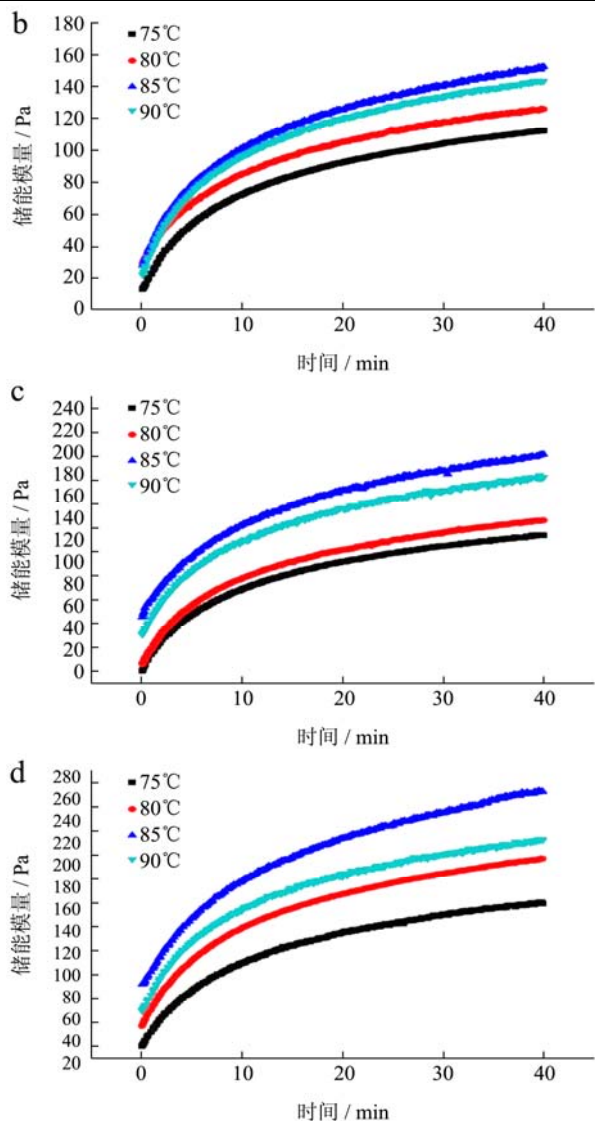


图1 不同凝固温度和硫酸钙含量下豆腐凝胶的储能模量-时间扫描曲线

Fig.1 Storage-time curve of soy milk at different coagulation temperatures and calcium sulfate concentrations

注: a 为 20 mM CaSO₄; b 为 30 mM CaSO₄; c 为 40 mM CaSO₄; d 为 50 mM CaSO₄。

图 1a、1b、1c 和 1d 分别是硫酸钙含量为 20 mM、30 mM、40 mM 和 50 mM 时豆腐凝胶动态时间扫描曲线。可以看出:

(1) 豆腐凝胶的储能模量随着凝固温度的升高而升高。温度为 75 °C 和 80 °C 时, 在 20~50 mM 硫酸钙含量下均无法获得较高的储能模量值, 表明石膏豆腐点浆温度至少应在 80 °C 以上。但随着硫酸钙含量的增大, 85 °C 下形成的豆腐凝胶的储能模量逐渐超过 90 °C 下形成的豆腐凝胶的储能模量, 并且这种差别在逐渐扩大。

(2) 整体看来, 前 10 min 储能模量曲线呈现陡增的趋势, 随后 30 min 储能模量虽然在增大, 但逐渐

趋于平缓。推测豆腐凝胶形成过程中的储能模量变化遵循一级反应动力学, 尝试用经验方程来进行拟合:

$$G'(t) = G'_{\text{sat}} \{1 - \exp[-k(t - t_0)]\}$$

式中, G'(t): 时间为 t 时的储能模量, Pa; G'_{sat}: 饱和储能模量, Pa; k: 凝胶反应速率; t₀: 凝胶起始时间; k 和 G'_{sat} 的值通过最小二乘法拟合而得。

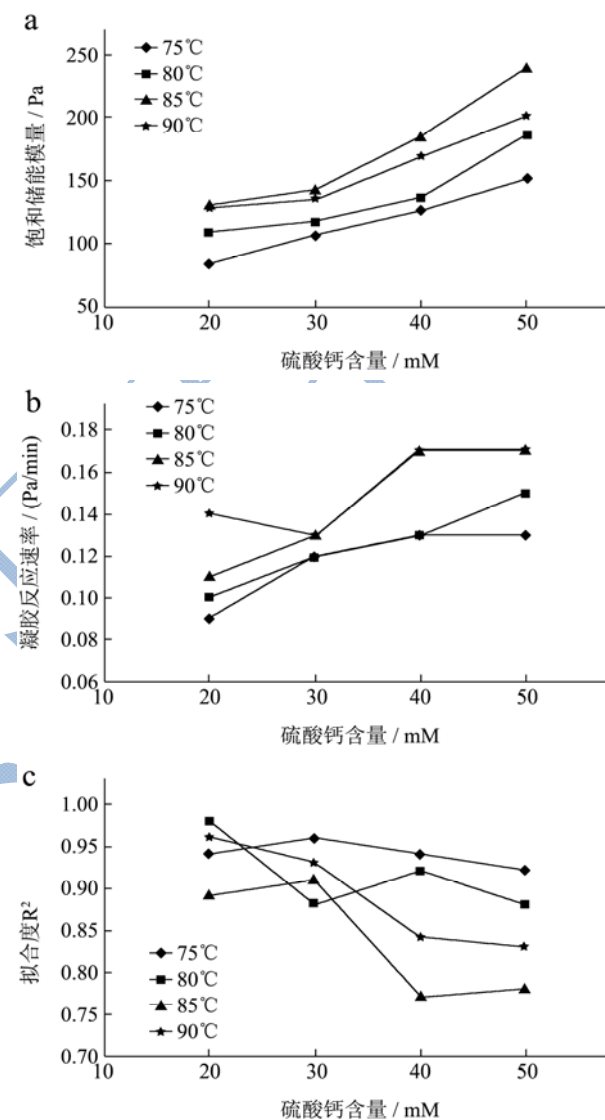


图2 不同凝固温度和硫酸钙含量下豆腐凝胶时间扫描的曲线拟合

Fig.2 Curve fit of time sweep at different coagulation temperatures and calcium sulfate concentrations

注: a 为饱和储能模量; b 为凝胶反应速率; c 为拟合度 R²。

Kohyama^[11]曾经借助流变研究了在不同凝固温度下加入葡萄糖酸内酯(GDL)和硫酸钙的大豆蛋白溶液的储能模量和粘弹性的变化规律, 并提出豆腐凝胶过程分为两步: 即蛋白质加热变性展开和由 GDL 释放质子或钙离子通过疏水相互作用与大豆蛋白形成凝

胶。本研究用一级反应动力学对不同凝固温度和硫酸钙含量豆腐凝胶形成过程中储能模量的变化进行拟合,结果如图2所示。

在本实验设定的硫酸钙含量范围内,饱和储能模量(G'_{sat})皆在75℃时的最低,表明75℃点浆不利于生成质地均一的豆腐。这是因为75℃下豆浆中蛋白质与硫酸钙反应较为缓慢,且硫酸钙在水中的溶解度十分有限,从而使得实际反应硫酸钙浓度低于加入值。当硫酸钙含量相同时,饱和储能模量随着凝固温度的升高先增大后减小,并且在85℃时获得最大值,而且随着硫酸钙含量的增高,85℃时获得的储能模量要显著高于其它温度,说明在85℃点浆可以获得强度比较高的豆腐凝胶;并且当硫酸钙含量增大时,85℃与90℃时形成的豆腐的储能模量差异也增大。这可能由于温度高于85℃时,硫酸钙与蛋白质间的反应过快,形成的凝胶网络不均一所导致。另一方面,硫酸钙溶解度在50℃以上随温度的升高而降低,所以温度过高会导致实际参与反应钙离子含量降低。故85℃应当是硫酸钙与豆浆中蛋白质反应较为适中的反应温度。

从反应速率 k 值的变化可以看出,相同硫酸钙含量下, k 值随点浆温度的升高而增大,说明豆腐凝胶形成过程对温度十分敏感。当硫酸钙含量为40 mM或50 mM且点浆温度为85℃或90℃时,相关系数 R^2 较低,说明豆腐凝胶形成过程更为剧烈,钙离子与蛋白质分子间的反应呈现无规则趋势,不利于形成产率高、品质优的石膏豆腐产品,故应控制点浆工艺参数不在此范围内。

2.2 硫酸钙含量和凝固温度对石膏豆腐质构特性的影响

硫酸钙含量和凝固温度对石膏豆腐的质构特性的影响如图3所示。当硫酸钙含量为20 mM时,豆腐凝胶的硬度和弹性随着点浆温度的升高逐渐增加,但总体数值均低于硫酸钙含量为30、40和50 mM时的值。这是因为当硫酸钙含量较低时,硫酸钙与豆浆中大豆蛋白反应程度有限,钙离子无法充分与蛋白质分子结合以形成具有足够强度的网络,因此豆腐十分松散并且易坍塌(图5所示)。从图1中可以看出,豆腐凝胶形成的起始阶段储能模量的变化较大,且变化速率与温度存在正相关关系,说明提高凝固温度会加快大豆蛋白分子与钙离子的反应速率,从而可以在一定限度内弥补硫酸钙含量的不足。Kamizake^[12]也曾指出在保证豆腐品质的前提下,豆腐凝固温度与凝固剂(硫酸镁)浓度之间存在负相关关系。

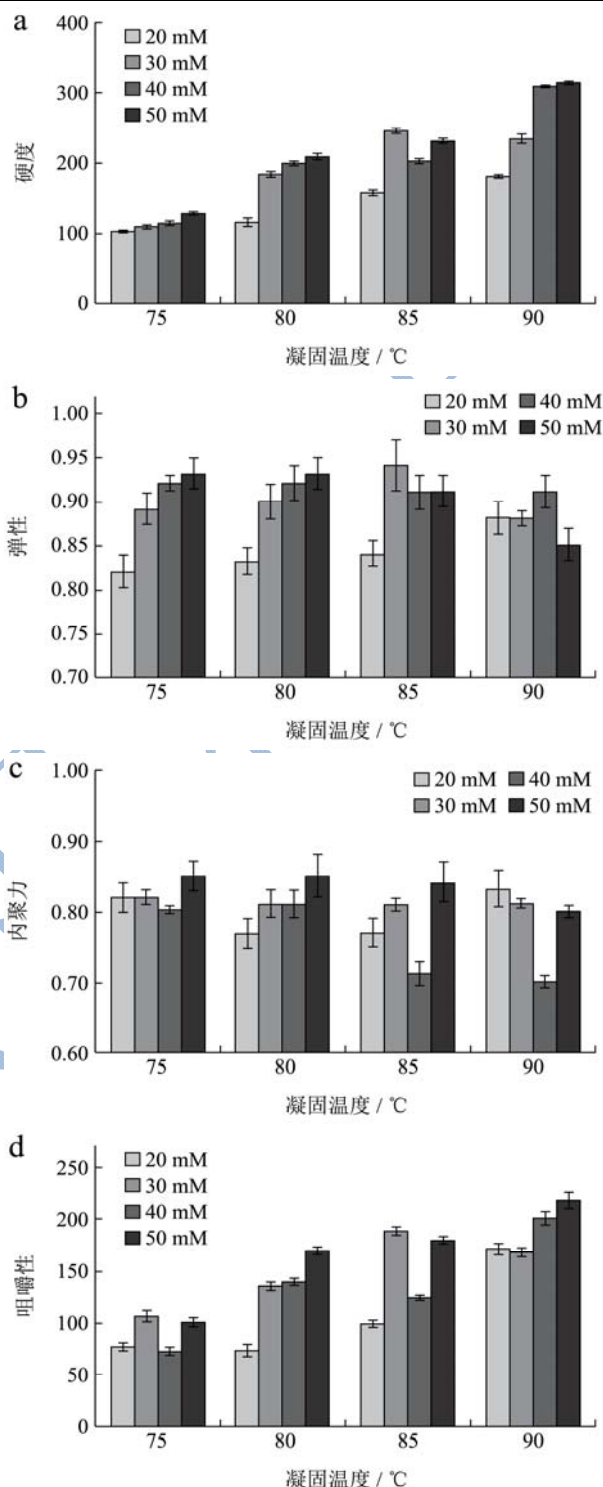


图3 硫酸钙含量和凝固温度对豆腐质构特性的影响

Fig.3 Effect of calcium sulfate concentration and coagulation temperature on the textural characteristics

注: a, 硬度; b, 弹性; c, 内聚力; d, 咀嚼性。

当硫酸钙含量为30 mM时,豆腐凝胶硬度的变化呈现先增后减的趋势,温度为85℃时形成的豆腐凝胶的硬度大于90℃时形成的豆腐凝胶的硬度,并且整个试验过程豆腐弹性最大值(0.94)出现在30 mM,85℃时,表明此时豆腐形成了比较均一致密且具有一定韧

性的豆腐凝胶网络。当硫酸钙含量较高时(40 mM 和 50 mM),豆腐硬度显著增大,形成的凝胶网络比较粗厚(图5所示)。而且随着凝固剂含量的增加,钙离子所中和的蛋白质负电荷就越多,导致蛋白质之间静电斥力就越小,肽链间距离较小,从而各种次级键得以生成,因此制作出的豆腐硬度会增大,内部组织更致密,失水率更高。因此对于豆腐生产,不能仅仅关注质构指标,还需要和持水性结合起来考量。

2.3 凝固剂含量和凝固温度和对豆腐持水性的影响

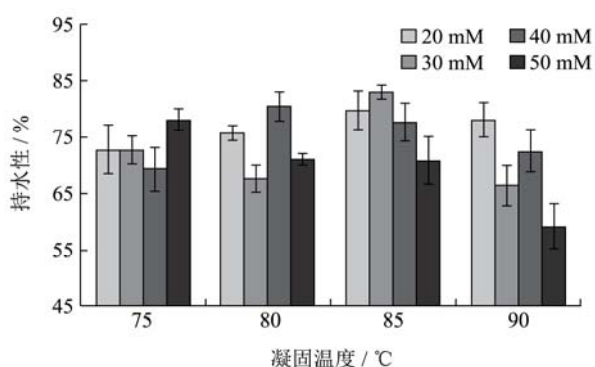
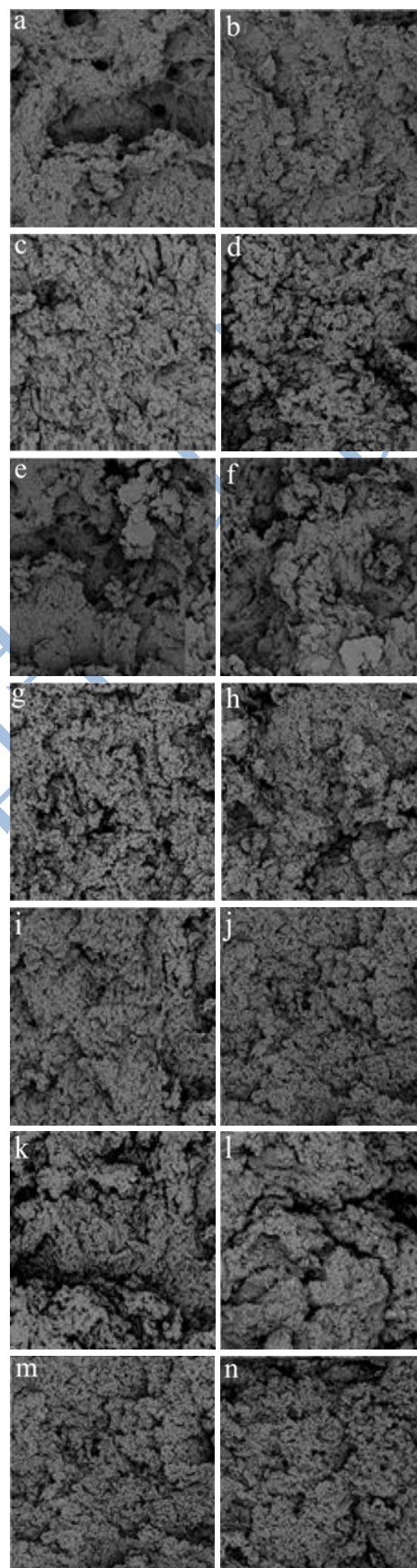


图4 硫酸钙含量和凝固温度和对豆腐凝胶持水性的影响

Fig.4 Effect of calcium sulfate concentration and coagulation temperature on water holding capacity of tofu gel

从图4中可以看出,硫酸钙含量及凝固温度均会对豆腐凝胶的持水性产生影响,随着凝固温度的提高,豆腐持水性先增加后减小,当硫酸钙含量较低(20 mM和30 mM)时,豆腐容易在较高的温度(85 °C或90 °C)处获得较高的持水性。原因在于:硫酸钙含量较低时,低温使得大豆蛋白与钙离子的结合不够充分,部分蛋白质会随上清液一起流失;大豆蛋白与钙离子的结合形成凝胶的速率随着温度的升高而升高,从而使得持水性提高,但是90 °C时由于反应过于剧烈而导致形成的凝胶松散,均一性变差,水分析出。豆腐凝胶的持水性最高出现在点浆温度85 °C,硫酸钙含量为30 mM时,此时豆腐也获得了最大的弹性值(表2)。当硫酸钙含量较低时(40 mM和50 mM)时,由于豆浆中存在较多钙离子,所以凝固速率较快,因此较高的温度会导致反应过快,从而导致水分流出。以往许多研究结果^[13,14]表明较低的反应速率有利于形成线性的凝胶网络结构,从而有更大的空间来保留水分,提高豆腐的持水率。由图4中可以看出,硫酸钙含量为40 mM和50 mM时,在80 °C和75 °C时可以获得持水性最佳的豆腐凝胶。

2.4 扫描电镜



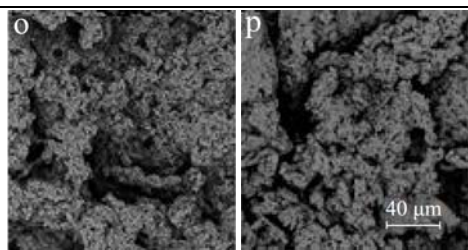


图5 硫酸钙含量和凝固温度对豆腐凝胶微观结构的影响

Fig.5 Effect of calcium sulfate concentration and coagulation temperature on microstructure of tofu gel

注: a 为 20 mM, 75 °C; b 为 20 mM, 80 °C; c 为 20 mM, 85 °C; d 为 20 mM, 90 °C; e 为 30 mM, 75 °C; f 为 30 mM, 80 °C; g 为 30 mM, 85 °C; h 为 30 mM, 90 °C; i 为 40 mM, 75 °C; j 为 40 mM, 80 °C; k 为 40 mM, 85 °C; l 为 40 mM, 90 °C; m 为 50 mM, 75 °C; n 为 50 mM, 80 °C; o 为 50 mM, 85 °C; p 为 50 mM, 90 °C。

豆腐凝胶强度和持水性的变化是由豆腐凝胶网络结构的变化引起的。从图 5 中可以看出, 不同硫酸钙含量和凝固温度下豆腐凝胶的形态和结构有明显的差别。当硫酸钙含量较低时(20 mM 或 30 mM), 随着点浆温度的提高, 豆腐凝胶纤维比较纤细, 十分不规则, 有较大的孔洞; 随着温度的提高至 85 °C 时, 凝胶纤维逐渐变粗且凝胶网络更加致密; 但当温度进一步提高到 90 °C 时, 凝胶表面变得粗厚且空隙增大, 这是因为蛋白质分子间斥力超过引力而导致相互结合的速率过快, 从而形成的凝胶虽然强度大, 但是保水性差。当硫酸钙含量较高(40 mM 或 50 mM) 时, 在 75 °C 或 80 °C 凝固温度下形成的豆腐凝胶网络比较致密粗厚; 随着温度的升高, 凝胶纤维间空隙开始增大并呈现无规则形貌。

3 结论

3.1 石膏豆腐凝胶过程遵循一级反应动力学, 并且在较低的硫酸钙含量下具有较好的拟合效果, 但随着硫酸钙含量的增加, 反应更为剧烈, 相关系数降低。不同硫酸钙含量下, 豆腐凝胶均在 85 °C 时获得最高的储能模量; 相同硫酸钙含量下, 豆腐凝胶的硬度随凝固温度的提高而提高; 当硫酸钙含量为 20 mM 和 30 mM 时, 豆腐凝胶网络细致松散, 皆在 85 °C 时持水率最高; 随着温度升高, 豆腐凝胶网络逐渐变粗厚且网孔增大, 凝胶弹性增大。当硫酸钙含量为 40 mM 和 50 mM 时, 豆腐凝胶网络粗厚缜密, 分别在在 80 °C 和 75 °C 获得最高的持水率; 随着温度升高, 豆腐凝胶孔隙增大且呈现不规则形貌, 凝胶弹性降低。

3.2 由于不同产地大豆中的蛋白质含量和特性存在差异, 且点浆温度和凝固剂含量之间存在一定程度负

相关, 因此在实际生产中, 点浆温度和凝固剂添加量需要根据对豆腐凝胶强度和持有水性的要求而选择。至今还没有建立豆腐流变性能与豆腐品质之间的关系的量化模型, 所以今后研究者们可以在本研究基础上引入感官试验以推进此项研究。

参考文献

- [1] Yoko T, K Tomokazu. Tofu (soybean curd) lowers serum lipid levels and modulates hepatic gene expression involved in lipogenesis primarily through its protein, not isoflavone, component in rats [J]. *J. of Agric. Food Chem.*, 2011, 59(16): 8976-8984
- [2] Shurtleff W. Principles of tofu and soymilk production. In *tofu and soymilk production* [J]. The Soyfoods Center: Lafayette, 1990: 123-126
- [3] Shih M C, Hou H J, Chang K C. Process optimization for soft tofu [J]. *Journal of Food Science*, 1997, 62(4): 833-837
- [4] Murdia L K, Wadhvani R. Effect of processing parameters on texture and yield of tofu [J]. *Asian Journal of Food and Agro-industry*, 2010, 3(20): 232-241
- [5] Cai T D, Chang K C. Characteristics of production-scale tofu as affected by soymilk coagulation method: propeller blade size, mixing time and coagulant concentration [J]. *Food Research International*, 1998, 31(4): 289-295
- [6] Wang L, Li L T, Tatsumi E, et al. Application of two-stage ohmic heating to tofu processing [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2006, 46(5): 486-490
- [7] Juin K F, Wei S N, Hsiung L M. Effect of calcium sulfate concentration in soymilk on the microstructure of firm tofu and the protein constitutions in tofu whey [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(21): 6211-6216
- [8] 刘香英, 田志刚, 康立宁. 大豆品种和凝固剂种类对豆腐保水性的影响[J]. *吉林农业科学*, 2012, 6: 56-60
LIU Xiang-ying, TIAN Zhi-gang, KANG Li-ning. Effects of soybean varieties and coagulant types on the water holding capacity of tofu [J]. *Journal of Jilin Agricultural Sciences*, 2012, 6: 56-60
- [9] Onodera Y, Ono T, Nakasato K, et. al. Homogeneity and microstructure of tofu depends on 11S/7S globulin ratio in soymilk and coagulant concentration [J]. *Food Science and Technology Research*, 2009, 15(3): 265-274
- [10] Pang Z, Deeth H, Sopade P, et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35(3): 484-493
- [11] Kamizake N K K, Silva L C P, Prudencio S H. Effect of

- soybean aging on the quality of soymilk, firmness of tofu and optimum coagulant concentration [J]. Food Chemistry, 2016, 190: 90-96
- [12] Kohyama K, Sano Y, Doi E. Rheological characteristics and gelation mechanism of tofu (soybean curd) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(7): 1808-1812
- [13] Lee C Y, Kuo M I. Effect of γ -polyglutamate on the rheological properties and microstructure of tofu [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 1034-1040
- [14] Prabhakaran M P, Pereca C O, Valiyaveetil S. Effect of different coagulants on the isoflavone levels and physical properties of prepared firm tofu [J]. Food Chemistry, 2006, 99(3): 492-499

现代食品科技