

不同热处理工序及蔗糖添加下GDL诱导豆粉凝胶特性的变化

莫炎敏¹, 谢清芸¹, 黄新益¹, 侯俊杰², 滕建文¹, 黄丽¹, 夏宁^{1*}

(1. 广西大学轻工与食品学院, 广西南宁 530000) (2. 广西梧州冰泉实业股份有限公司, 广西梧州 543000)

摘要: 为探讨豆粉制备过程中热处理工序及蔗糖添加对其凝胶特性的影响, 该研究比较了不同热处理工序及蔗糖添加下豆粉分散性、溶解性, 及其 GDL 诱导凝胶流变特性、凝胶强度、微观结构、持水性、水分分布和凝胶分子间作用力的变化。研究表明加工中烘烤、煮浆、浓缩和喷雾干燥热处理工序均会降低豆粉分散性, 从而降低 GDL 诱导其形成的凝胶持水性、储能模量 (G') 和凝胶强度, 且凝胶微观结构由致密均匀状态向疏松大孔洞转变。与对照组相比, 喷雾干燥热处理使豆粉分散时间从 59.67 s 增加到了 550.50 s、凝胶 T_{22} 弛豫时间从 113.02 ms 增加到 194.85 ms; 添加质量分数 20% 蔗糖后豆粉分散时间缩短到至 52.50 s、凝胶 T_{22} 弛豫时间降低至 110.74 ms, 有效改善 GDL 诱导其形成的凝胶特性。不同热处理工序和蔗糖添加下豆粉凝胶形成的分子间作用力均为疏水相互作用和静电相互作用。综上, 喷雾干燥及蔗糖添加质量分数小于 5% 是豆粉产品分散性和凝胶性差的关键因素。该研究可为制备具有良好分散性和凝胶性的豆粉产品提供理论基础。

关键词: 热处理; 大豆粉; GDL 诱导凝胶; 凝胶性质

文章编号: 1673-9078(2025)04-37-45

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.1649

Changes in GDL-induced Gel Properties of Soybean Powder after Different Heat Treatment Processes and Sucrose Addition

MO Yanmin¹, XIE Qingyun¹, HUANG Xinyi¹, HOU Junjie², TENG Jianwen¹, HUANG Li¹, XIA Ning^{1*}

(1.College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China)

(2.Wuzhou Bingquan Industrial Shareholding Co. Ltd., Wuzhou 543000, China)

Abstract: To investigate the effects of heat treatment processes, and the dose-dependent effects of sucrose addition during preparation on the gel properties of the resulting soybean powders, this study compared the dispersibility and solubility of soybean powder produced under different heat treatment processes with various amounts of sucrose addition. Changes in GDL-induced gel rheological properties, gel strength, microstructure, water holding capacity, water distribution, and gel intermolecular force were also analyzed. Heat treatments during production, including baking, boiling, concentration, and spray drying, reduce the dispersion of soybean powder, thereby reducing the water holding capacity, storage modulus

引文格式:

莫炎敏, 谢清芸, 黄新益, 等. 不同热处理工序及蔗糖添加下 GDL 诱导豆粉凝胶特性的变化[J]. 现代食品科技, 2025, 41(4): 37-45.

MO Yanmin, XIE Qingyun, HUANG Xinyi, et al. Changes in GDL-Induced gel properties of soybean powder after different heat treatment processes and sucrose addition [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 37-45.

收稿日期: 2024-11-05

基金项目: 广西重点研发计划项目 (桂科 AB22080014)

作者简介: 莫炎敏 (2000-), 女, 硕士, 研究方向: 蛋白质结构与功能, E-mail: 18815435673@163.com

通讯作者: 夏宁 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 蛋白质结构与功能, E-mail: xianing@gxu.edu.cn

(G') and gel strength of the GDL-induced gel. Additionally, the gel microstructure changes from a dense and uniform state to a loose, large-pore structure. Comparison with the control group reveals that spray drying increases the dispersion time of soybean powder from 59.67 s to 550.50 s, and extends the T_{22} relaxation time of the gel from 113.02 ms to 194.85 ms. Addition of 20% sucrose shortened the dispersion time of soybean powder to 52.50 s, and reduced the T_{22} relaxation time of the gel to 110.74 ms, effectively improving the GDL-induced gel properties. The intermolecular forces in the gels formed by soybean powder produced under different heat treatment processes and sucrose addition levels are primarily hydrophobic and electrostatic interactions. In summary, spray drying and sucrose addition at mass fractions less than 5% are key factors underlying poor dispersibility and gelation of soybean powder products. This study provides a theoretical basis for the preparation of soybean powder products with good dispersibility and gelation properties.

Key words: heat treatments; soybean powder; GDL-induced gel; gel properties

大豆因其高营养价值被广泛加工成种类繁多的豆制品，其中传统豆腐花制品是利用豆浆中大豆蛋白经卤水或石膏诱导后形成凝胶，但在工业生产上考虑到产品制备的连续性和食用方便性，更多采用在豆粉中添加葡萄糖酸- δ -内酯（GDL）的新工艺，此工艺下的产品经热水冲调后即可凝结形成豆腐花^[1]。其中豆粉的制备工艺分为干法、半干法及湿法三种。干法豆粉是将大豆置于电磁场和高温环境中使其干燥灭酶后直接粉碎制成；半干法豆粉是将大豆干燥去皮，经蒸汽灭酶后与热水磨浆，分离除去豆渣后干燥制成；湿法豆粉是将浸泡过的大豆磨浆分离出豆渣后干燥制成^[2]。豆粉的速溶问题是豆粉生产中的技术难点，而生产具有强凝胶能力的速溶豆粉更是困难^[3]。

现有研究表明， CaCl_2 、 MgCl_2 、谷氨酰胺转氨酶和 GDL 等凝固剂均能诱导豆粉中大豆蛋白形成凝胶^[4]。不同凝固剂的凝胶机理不同，其中 GDL 诱导凝胶形成的机制是豆粉中的大豆蛋白经热处理后蛋白基团暴露展开，GDL 添加降低体系 pH 值，减弱了蛋白质分子间的静电斥力，促使蛋白发生聚集，进而形成凝胶网络结构^[5]。Ju 等^[6]进一步提出在亚基水平上大豆蛋白的凝胶化机制是加热后 7S 解离成 α 、 α' 、 β 亚基，11S 解离成酸性多肽、碱性多肽亚基。解离的亚基相互作用形成可溶性肽链，加入 GDL 保温后， β 亚基和碱性多肽最初形成聚集体。随着凝胶化的进行， α 和 α' 亚基也参与凝胶化的过程，酸性多肽最后一个参与凝胶。

豆粉中大豆蛋白形成凝胶的关键是大豆蛋白的热处理程度，不足或过度的热处理均不利于凝胶形成。工业化豆粉在制备过程中涉及烘烤、煮浆、浓缩和喷雾干燥热处理工序，不同的热处理工序对豆粉分散性、溶解性及其凝胶特性影响不同。目前工

业化豆粉常作为食品加工的原料，如速溶豆粉和速溶豆腐花粉，豆粉的溶解性和凝胶性又取决于其热处理程度。目前有很多研究探讨了热处理对大豆蛋白凝胶特性的影响。如 Li 等^[7]在喷雾干燥前对大豆分离蛋白进行不同温度和时间的热处理，随着热处理程度增加，凝胶的硬度、储能模量（ G' ）和弹性模量（ G'' ）随之增加。陶汝青等^[8]也对大豆蛋白进行了不同温度和时间的热处理，当温度为 90 °C，时间从 5 min 延长至 60 min 时，大豆蛋白凝胶强度增强，而凝胶失水率下降。谭文浩等^[9]在干燥前对大豆分离蛋白进行热处理，结果使大豆蛋白产生聚集体，导致其溶解性降低，但凝胶硬度升高。因此，适当的热处理有助于提高大豆蛋白的凝胶强度。但目前工业化豆粉诱导形成的凝胶强度较弱，企业通过在干燥前添加糖类物质来提高豆粉的分散性和凝胶性。糖的加入提高蛋白质的热变性温度以及改变凝胶化过程中化学键的形成从而影响凝胶强度^[10]。Gu 等^[11]发现蔗糖、乳糖和葡萄糖对大豆分离蛋白凝胶特性的影响不同，在添加蔗糖时 GDL 诱导形成的凝胶硬度增强，但持水性减弱。Zhao 等^[12]证明蔗糖、棉子糖、水苏糖的添加可提高硫酸钙诱导大豆分离蛋白凝胶的硬度和持水性。

虽然已有很多研究报道了热处理对大豆分离蛋白凝胶特性的影响，但关于豆粉制备过程中热处理和蔗糖添加对其 GDL 诱导凝胶的研究仍较为稀缺。因此，该文以大豆为原料，针对工业化豆粉生产过程中烘烤、煮浆、浓缩、喷雾干燥等热处理工序和蔗糖添加对豆粉分散性及 GDL 诱导凝胶特性的影响，以期说明不同热处理和蔗糖添加下豆粉通过 GDL 诱导凝胶形成的区别和影响，为实际的生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆（蛋白含量为 $42.80\% \pm 0.27\%$ ，质量分数，以干基计）由广西梧州冰泉食品有限公司提供；其他化学试剂均为分析纯；实验用水均为去离子水。

1.2 仪器与设备

RE-52AA 旋转蒸发器，上海亚荣生化仪器厂；DC1500 喷雾干燥塔，上海达程实验设备有限公司；K-375 BUCHI 全自动凯氏定氮仪，瑞士步琦公司；Eppendorf 5430 高速离心机，上海医用分析仪器厂；HAAKE MARS 40 模块化流变仪工作站，美国赛默飞公司；TA.XTplus 质构仪，英国 Stable Micro System 公司；F16502 扫描电镜（表面微观测试仪），荷兰 PHENOM 公司；MicroMR20-025V- I 核磁共振成像分析仪，苏州纽迈电子科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

（1）豆粉制备：参考目前企业中豆粉生产过程进行模拟，取适量大豆置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤 5 min ，去皮浸泡 12 h ，以料液比 $1:8\text{ (m/V)}$ 磨浆， $100\text{ }\mu\text{m}$ 筛网过滤，滤液经 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煮浆 10 min 后，按料液量分别添加质量分数 0% 、 2% 、 5% 、 10% 、 20% 蔗糖，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下旋蒸将料液固形物含量浓缩至 30% （质量分数），进行喷雾干燥，进风口温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，制得不同含糖量豆粉分别记为 H4（喷雾干燥）、H4-2、H4-5、H4-10、H4-20。将制备过程中烘烤去皮豆、煮浆和浓缩后的料液分别进行粉碎和真空冷冻干燥处理，制得豆粉分别记为 H1（烘烤）、H2（煮浆）和 H3（浓缩）。并以大豆浸泡、磨浆、煮浆后所得料液进行真空冷冻干燥制得豆粉作为对照（Control）。

（2）GDL 诱导豆粉凝胶制备：将上述豆粉溶于水制成蛋白含量为 3.5% （质量分数）的溶液，按料液量添加质量分数 0.33% 葡萄糖酸内酯（GDL）， $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 形成凝胶备用^[13]。

1.3.2 豆粉分散性测定

取 0.5 g 豆粉加入 10 mL 去离子水，以 300 r/min 进行磁力搅拌至豆粉完全溶解，豆粉溶解所需时间即为分散时间，分散时间越短表明分散性越好^[14]。

1.3.3 豆粉溶解性测定

取 0.5 g 豆粉加入 10 mL 去离子水，室温下磁力搅拌 30 min ， $6\text{ }000\times\text{g}$ 离心 10 min 。将上清液转移至已恒重的干燥皿中，在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重。豆粉溶解性可用上清液可溶性粉末质量与总粉末质量的比值表示^[15]。

1.3.4 流变特性

将豆粉分散成蛋白含量为 3.5% （质量分数）的溶液，按料液量添加质量分数 0.33% GDL，混合均匀后立即吸取 1 mL 样品进行温度扫描，在流变仪边缘滴一层硅油，防止水分蒸发。使用直径 40 mm 的锥板，锥板间距为 0.052 mm ，温度扫描的参数是：应变 1% （线性范围内），频率 1 Hz ，以 $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，记录储能模量（ G' ）和损耗模量（ G'' ）随温度的变化^[16]。

1.3.5 凝胶强度

使用质构仪测定其凝胶强度，探头型号：P/0.6，感应元： 100 N ，触发力： 0.05 N ，测试速度： 2.0 mm/s ，测后速度： 2.0 mm/s ，穿刺距离： 8.0 mm ，回程距离： 30 mm ^[17]。

1.3.6 微观结构

用扫描电镜表征凝胶微观形态，将凝胶置于质量分数 2.5% 的戊二醛中固定 24 h ，然后用 pH 值为 7.4 的 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲液冲洗 3 次，每次 10 min 。接着依次在体积分数 30% 、 50% 、 70% 、 80% 、 90% 以及 100% 的乙醇溶液中各浸泡 15 min 脱水后冷冻干燥。对于无法固定的样品，直接进行冷冻干燥。用离子溅射镀膜机对样品进行喷金，然后用扫描电镜在低真空模式下以 10 kV 的加速电压观察样品横断面的微观结构，放大倍数为 $1\text{ }000\times$ ^[18]。

1.3.7 持水性

采用离心法测定凝胶持水性，将 20 g 凝胶置于 50 mL 离心管中，离心（ $5\text{ }000\times\text{g}$ ， 15 min ）后去除上清液，持水性可用离心后凝胶质量与离心前凝胶质量比值表示^[19]。

1.3.8 水分分布

参考 Ullah 等^[20]的方法，凝胶中水分状态采用核磁共振成像仪进行观察。采用 CPMG 序列测定样品的横向弛豫时间（ T_2 ）。CPMG 序列参数为：共振频率（SF） 22 MHz ，采样点数（TD） $240\text{ }000$ ，回波个数（NECH） $4\text{ }000$ ，回波时间（TE） 0.30 ms ，

采样宽度 (SW) 200 kHz, 重复采样时间间隔 5 000 ms。选用反演软件进行连续谱迭代分析拟合得到各样品的波谱图。

1.3.9 分子间作用力

凝胶分子间相互作用采用以下四种溶液处理来评估: 0.6 mol/L NaCl (S_1) 用于离子键, 0.6 mol/L NaCl 和 1.5 mol/L 尿素 (S_2) 用于氢键, 0.6 mol/L NaCl 和 8 mol/L 尿素 (S_3) 用于疏水相互作用, 0.6 mol/L NaCl、8 mol/L 尿素和 0.5 mol/L β -巯基乙醇 (S_4) 用于二硫键。将 1.0 g 凝胶样品加入到 10 mL 的 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 中, 然后使用均质器以 5 000 r/min 匀浆 3 min, 并在 4 °C 下放置 1 h。将浆料在 4 °C 下 10 000×g 离心 20 min。用考马斯亮蓝法测定上清液蛋白质含量, 溶解度用可溶性蛋白占总蛋白含量百分比表示^[6]。

1.4 数据处理

所有样品均平行测试 3 次, 结果以“平均值 ± 标准差”方式表示。使用 IBM SPSS Statistics 27 统计分析软件进行统计显著性分析 ($P < 0.05$), 用 Origin 2021 软件对数据进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同热处理工序和蔗糖添加下豆粉的分散性和溶解性

粉末状产品的分散性和溶解性对水合过程具有重要作用, 其中溶解性是评价豆粉速溶性的基础, 而豆粉的溶解性又取决于其分散性。图 1 展示了不同热处理工序和蔗糖添加量下豆粉的分散性和溶解性。豆粉的分散时间越短, 代表其分散性越好。结果显示, 经烘烤、煮浆和浓缩后的豆粉分散时间为 59.67~169.67 s, 而经过喷雾干燥后, 豆粉的分散时间显著延长到了 550.50 s, 表明分散性急剧下降, 这是因为烘烤、煮浆和浓缩的样品是经冷冻干燥获得的, 冷冻干燥过程中冰晶的升华会在豆粉颗粒之间产生较大的间隙, 而且制得的豆粉为羽毛状, 更容易在水中分散^[21]。而经过喷雾干燥获得的豆粉颗粒呈圆球状, 豆粉具有更大的比表面积, 对气体有更强的吸附性, 在颗粒表面形成气膜, 这阻碍水分子与豆粉颗粒的接触, 所以豆粉的分散性下降^[14]。与不含糖的喷雾干燥豆粉相比, 蔗糖添加量质量分数增加到 20% 后, 豆粉分散时间缩短了 498.00 s, 显著提高了豆粉在水中的分散速度, 这表明高糖含

量促进了豆粉的快速水合。

豆粉溶解性可以评估其在水中的溶出情况。由图 1 可知, 经过不同热处理工序后豆粉溶解性无显著性差异 ($P > 0.05$), 说明热处理对豆粉中的可溶性物质溶出没有显著性影响。然而, 在喷雾干燥过程中, 当蔗糖添加量质量分数增加到 20% 时, 豆粉的溶解度增加了 44.59%, 这可能是因为蔗糖作为载体和涂层材料, 在喷雾干燥过程中包裹在豆粉颗粒外层, 形成更易分散的可溶性物质^[22]。

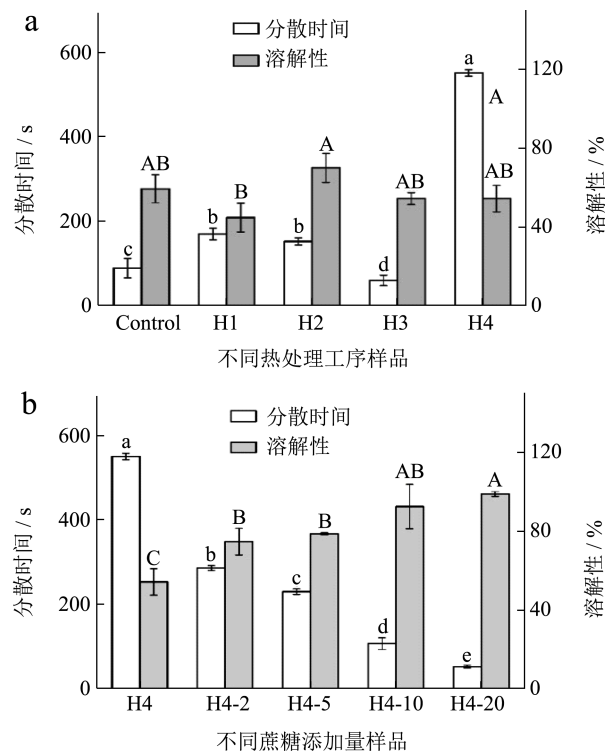


图 1 不同热处理工序 (a) 和蔗糖添加量 (b) 下豆粉的分散时间和溶解性

Fig.1 Dispersion time and solubility of soybean powder under different heat treatment processes (a) and sucrose addition (b)

注: H1: 烘烤, H2: 煮浆, H3: 浓缩, H4: 喷雾干燥。不同的大写字母表示不同组溶解度具有显著差异 ($P < 0.05$); 不同小写字母表示不同组分散性具有显著差异 ($P < 0.05$)。

2.2 不同热处理工序和蔗糖添加下凝胶的流变特性

为研究不同热处理工序和蔗糖添加对凝胶形成过程的影响, 该研究将 G' 和 G'' 作为凝胶温度变化的函数, 温度从 25 °C 升高至 70 °C, 结果如图 2 所示。在加热过程中, 蛋白质结构的展开增强了疏水相互作用和二硫键交联, 所以 G' 和 G'' 均逐渐增加^[23]。在 70 °C 时所有样品均未达到稳定状态, G' 都大于 G'' , 其中煮浆的 G' 最大, 说明煮浆处理在 70 °C 时

形成的凝胶强度最大。

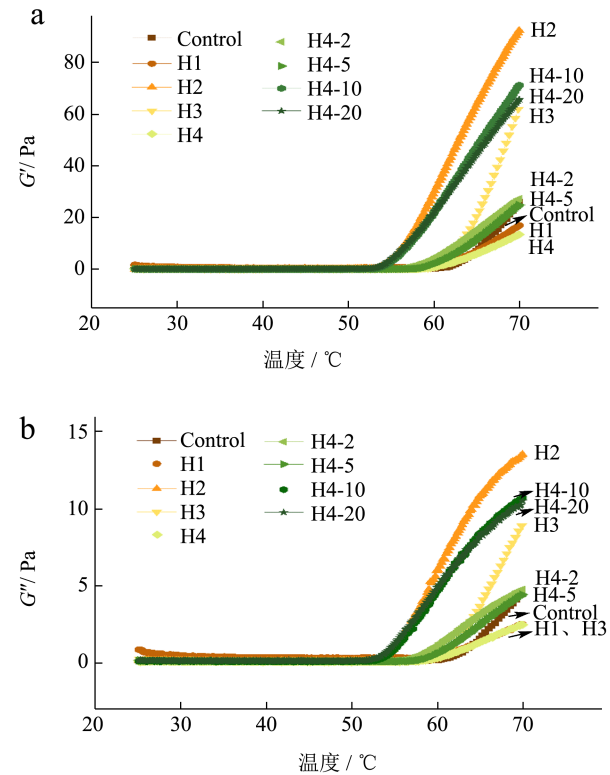


图2 不同热处理工序和蔗糖添加量下样品的 G' (a) 和 G'' (b)

Fig.2 G' (a) and G'' (b) of samples under different heat treatment processes and sucrose addition

加热前期 G' 和 G'' 基本保持不变, 表明体系未形成凝胶。当温度升高到 53.5 °C 时, G' 和 G'' 开始缓慢上升, 说明体系中产生了絮状沉淀。 G' 值急剧上升, 表明蛋白质受热变性, 凝胶网络开始形成, 此温度被定义为凝胶起始温度或凝胶点^[24]。凝胶化时间定义为 G' 突然增加的点, 而非 G' 和 G'' 的交叉点, 这是因为凝胶化前豆浆的 G' 值太小, 无法确定稳定值^[25]。图 2 中显示, H2、H4-10 和 H4-20 的凝胶化时间最早。有一些凝胶的凝胶时间和凝胶点难以确定, 因为在加入 GDL 之后凝胶化立即开始, 0 min 时 G' 就已大于 G'' 。王旭峰^[26]也发现 GDL 诱导的大豆分离蛋白乳液在形成凝胶时初始 G' 和 G'' 相差不大, 且没有明显的交点, 说明加入 GDL 之后, 初步的凝胶结构已经快速形成。Murekatete 等^[27]也证明 GDL 诱导的豆浆和大豆分离蛋白溶液无法观察到凝胶点。

2.3 不同热处理工序和蔗糖添加下凝胶强度

凝胶强度是评价凝胶品质的重要指标。不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶强度见图 3。由图可知, 对照组的凝胶强度为 40.33 g。经过烘烤

热处理后制备的样品凝胶强度显著下降至 21.00 g ($P<0.05$), 在烘烤基础上进行煮浆、浓缩和喷雾干燥后凝胶强度进一步下降, 但工艺之间没有显著性差异 ($P>0.05$), 表明在烘烤基础上进行煮浆、浓缩和喷雾干燥热处理均会减弱凝胶强度, 这可能是热处理破坏蛋白质凝胶化过程中二硫键的形成, 导致蛋白质变性, 进而引起凝胶强度减弱^[28]。谭文浩等^[9]也发现在干燥前将大豆蛋白于沸水浴中加热 30 min 后其差示扫描量热 (DSC) 分析图中未出现 7S 和 11S 的吸热峰, 大豆蛋白已经完全变性, 完全变性的大豆蛋白形成的凝胶强度显著下降。在喷雾干燥过程中, 蔗糖的添加能改善豆粉的凝胶状态, 但添加的质量分数需达到 10% 以上, 凝胶强度才出现显著性提高 ($P>0.05$)。Zhao 等^[12]在研究蔗糖、棉子糖和水苏糖对硫酸钙诱导的大豆蛋白凝胶特性的影响中发现添加质量分数 5% 的蔗糖后, 蛋白质分子更容易通过疏水相互作用发生聚集, 致使大豆蛋白凝胶硬度显著增加。

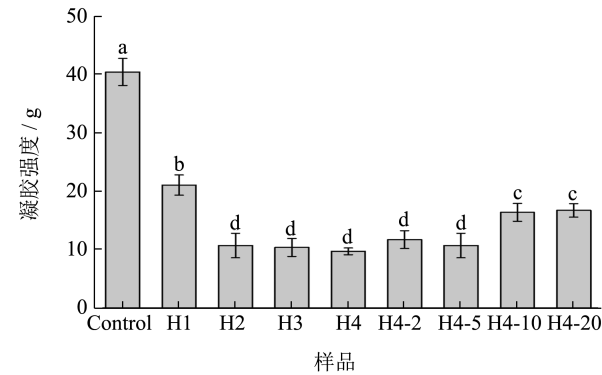


图3 不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶强度
Fig.3 Strength of gels under different heat treatment processes and sucrose addition

注: 不同的小写字母表示具有显著差异 ($P<0.05$)。

2.4 不同热处理工序和蔗糖添加下凝胶的微观结构及形貌变化

不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶的微观结构及形貌变化如图 4 所示。对照组凝胶表现出致密均匀的网络结构, 其结合水的能力较强, 凝胶强度更大^[23]。烘烤组的凝胶表现为片层结构, 凝胶孔洞较大, 表面较为光滑且均匀。煮浆组凝胶的孔洞明显减小, 表面较为粗糙。浓缩组的凝胶表面形成大面积的塌陷。喷雾干燥组呈现较大的片状结构, 表面光滑。这表明经过不同热处理工序后, 凝胶的微观结构由致密均匀向大孔洞状态转变, 导致凝胶强度减弱。

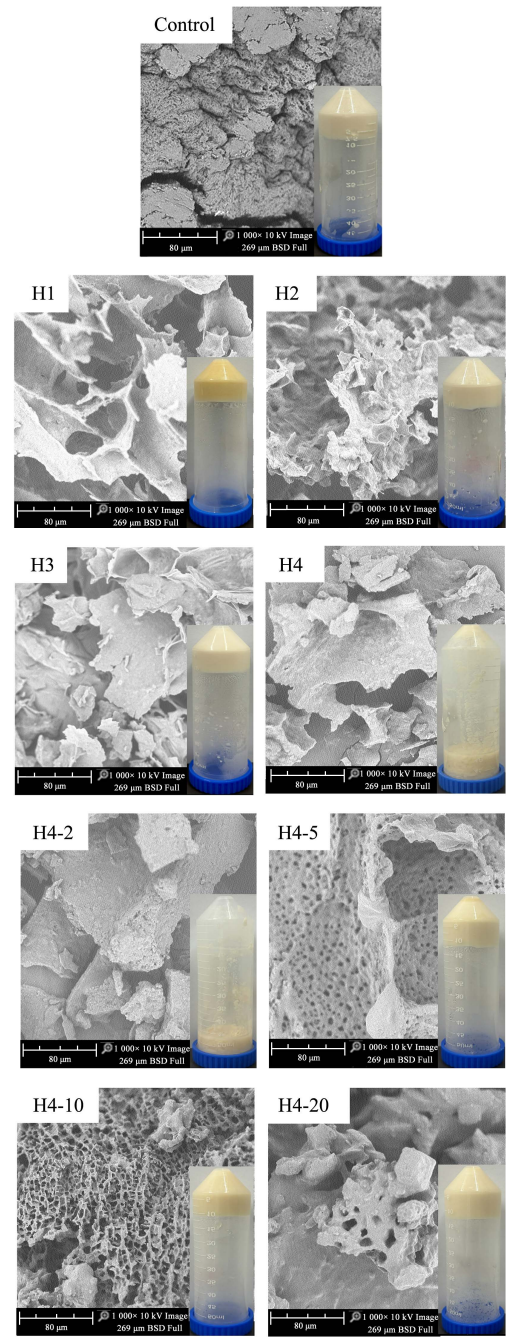


图 4 不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶的微观结构及形貌变化 (1 000×)

Fig.4 Microstructure and morphology changes of gel under different heat treatment processes and sucrose addition (1 000×)

由图 4 可知，在喷雾干燥过程中，不添加蔗糖和添加质量分数 2% 蔗糖的豆粉在冲调后无法形成凝胶，其流体呈絮凝状态，说明喷雾干燥热处理使大豆蛋白热降解形成亚溶胶而丧失凝胶性，添加质量分数 2% 蔗糖后凝胶性也无法恢复^[13]，对应的凝胶微观结构为片状，结构松散且孔隙不规则，张晋博^[29]发现大豆蛋白与多糖复合物在转谷氨酰胺酶诱

导下形成的凝胶也有类似的网络结构；当蔗糖添加到质量分数 5% 时，凝胶开始出现均匀的小孔洞；在添加质量分数 10% 蔗糖时形成致密有序的凝胶网络结构，此时的稳定性最佳；但在蔗糖添加质量分数为 20% 时，凝胶出现了更大的孔径。研究表明蔗糖的加入改变凝胶中蛋白的聚集状态，网络孔隙密度的提高可能是由于蛋白质分子之间交联增加。Tseng 等^[30]也证实添加蔗糖后凝胶孔隙变得更小更均匀，表现出更紧凑的蛋白质颗粒聚集体。凝胶微观结构变化验证了 2.3 中凝胶强度的结果，表明有序和致密均匀的凝胶网络结构具有更高的凝胶强度。

2.5 不同热处理工序和蔗糖添加下凝胶的持水性

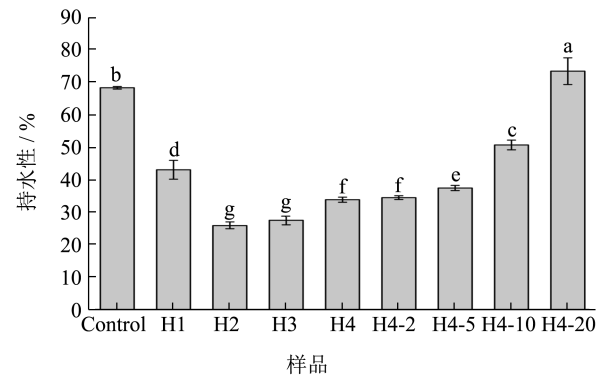


图 5 不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶的持水性

Fig.5 Water holding capacity of the gel under different heat treatment processes and sucrose addition

注：不同的小写字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$)。

凝胶持水性 (WHC) 可以反映凝胶内部的结构状态，持水性越强，凝胶结构越致密，反之则越松散。图 5 表示不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶的持水性。如图所示，对照组凝胶持水性为 68.20%，经过烘烤热处理工序后，凝胶持水性显著下降 ($P < 0.05$)，再经煮浆和浓缩后凝胶持水性也下降但两者无显著性差异 ($P > 0.05$)。表现在图 4 的凝胶微观结构中孔隙更大、凝胶强度更弱、截留水分能力更低。Wan 等^[31]研究大豆分离蛋白预热后经 GDL 诱导凝胶化过程中发现，凝胶网络孔隙越大的样品其持水性越差。在喷雾干燥过程中，蔗糖的添加能有效改善凝胶的持水性。当蔗糖添加的质量分数增加到 5% 以后，凝胶的持水性显著上升 ($P < 0.05$)，当添加量到质量分数 20% 时，持水性提高到 73.30%，略高于对照组。这可能是一方面更多的蔗糖分散在凝胶孔隙中，使凝胶结合水的能力增强，提高其持水性^[12]；另一方面添加蔗糖加强

了凝胶强度，减少凝胶的孔隙，更有效地将水分截留在凝胶网络中^[26]。

2.6 不同热处理工序和蔗糖添加下凝胶的水分分布状态

使用低场核磁共振（LF-NMR）可以评估蛋白质凝胶网络结构特性和水分子的迁移率，其中横向弛豫时间（ T_2 ）表示不同类型水分及其流动性， T_2 值越小，表明水分子与凝胶基质结合越紧密，水分子与大分子物质间相互作用越强^[32]。不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶 T_2 弛豫时间的分布情况如图 6 所示，图中所有凝胶样品的水分分布在弛豫时间（0.1~1 000 ms）之间均出现 3 个不同的峰，其中 T_{2b} 、 T_{21} 峰值较小， T_{22} 峰值较大。不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶的 T_2 弛豫时间（ T_{2b} 、 T_{21} 和 T_{22} ）及对应峰面积的比例（ P_{2b} 、 P_{21} 和 P_{22} ）如表 1 所示。由表可知， T_{2b} 弛豫时间约为 0.12~1.80 ms，表示为与蛋白质紧密结合的水分子^[33]，所有样品凝胶的 T_{2b} 弛豫时间及峰面积比例 P_{2b} 均无显著性差异（ $P>0.05$ ），说明样品中与蛋白质紧密结合的水分子状态未发生显著改变（ $P>0.05$ ）。 T_{21} 弛豫时间约为 2.59~18.49 ms，表示为凝胶结构中中小网孔内的水分子，占比为 0.59%~2.16%。其中烘烤 H1 和喷雾干燥 H4 的 T_{21} 值最大，说明水分子与凝胶基质结合较弱，可能的原因是 H1 烘烤豆粉只经过短时低温热处理，蛋白质结构未完全展开；H4 豆粉在煮浆后还经过喷雾干燥热处理，蛋白质展开后又重新发生聚集，导致两者形成的凝胶较弱，水分未能结合在凝胶的小网孔中，因此 T_{21} 值较大。 T_{22} 弛豫时间约

为 101.30~194.85 ms，表示凝胶大孔内和基质间隙中所含的水，占比为 97.38%~99.25%。添加质量分数 20% 蔗糖的 H4-20 样品 T_{22} 值最小，与传统制备的 Control 样品接近， T_{22} 值的下降可能是在凝胶形成过程中蛋白质分子之间交联增强，缩短了水分子扩散到蛋白质网络界面的距离，导致水流动性降低引起^[28]，同样表现在图 3 中样品的凝胶强度较大，图 4 微观结构中网络孔隙较小。未添加蔗糖的喷雾干燥样品 H4 具有最大的 T_{22} 值，其原因可能是喷雾干燥致使蛋白聚集形成聚集体，导致溶解度降低，从而表现出最大的 T_{22} 值^[6]。因此连续的热处理工序使凝胶网络 T_{22} 弛豫时间增加，水分子运动加剧；而添加蔗糖后凝胶网络 T_{22} 弛豫时间缩短，水分子运动减缓，水分子能更好的保留在凝胶孔隙中^[32]。结合凝胶微观结构，蔗糖的加入有助于水分均匀分布在凝胶网络孔隙中。

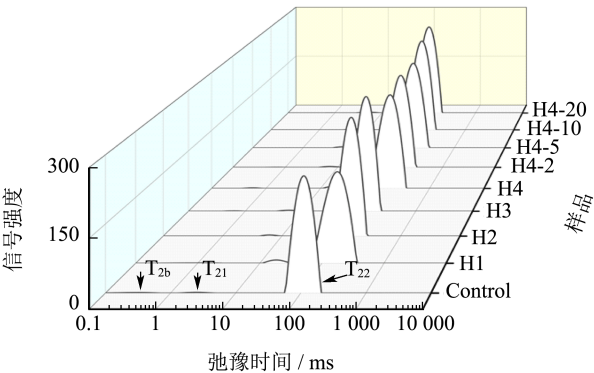


图 6 不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶的低场核磁共振图像

Fig.6 LF-NMR images of the gel under different heat treatment processes and sucrose addition

表 1 不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶弛豫时间（ T_2 ）和相应峰面积（ P_2 ）
Table 1 The relaxation time (T_2) and the corresponding peak area (P_2) of the gel under different heat treatment processes and sucrose addition

样品	T_2/ms			$P_2/\%$		
	T_{2b}	T_{21}	T_{22}	P_{2b}	P_{21}	P_{22}
Control	0.22 ± 0.14^a	3.12 ± 0.45^e	113.02 ± 4.22^f	0.26 ± 0.41^a	0.65 ± 0.12^{cd}	99.09 ± 0.37^a
H1	0.89 ± 0.48^a	18.10 ± 0.68^a	182.51 ± 0.00^b	0.46 ± 0.10^a	2.16 ± 0.10^a	97.38 ± 0.15^c
H2	—	6.65 ± 0.49^{bcd}	156.75 ± 5.85^d	—	0.59 ± 0.05^d	99.19 ± 0.34^a
H3	0.86 ± 0.35^a	6.09 ± 1.65^d	140.69 ± 9.20^c	0.27 ± 0.31^a	0.67 ± 0.11^{cd}	99.04 ± 0.22^a
H4	1.22 ± 0.57^a	17.00 ± 0.63^a	194.85 ± 0.00^a	0.25 ± 0.07^a	1.21 ± 0.03^b	98.54 ± 0.10^b
H4-2	1.14 ± 0.55^a	7.59 ± 0.77^{bc}	167.35 ± 6.25^c	0.07 ± 0.03^a	0.68 ± 0.06^{cd}	99.25 ± 0.07^a
H4-5	0.58 ± 0.05^a	7.84 ± 1.55^b	156.75 ± 5.85^d	0.25 ± 0.22^a	0.72 ± 0.10^{cd}	99.03 ± 0.12^a
H4-10	0.83 ± 0.11^a	5.97 ± 0.59^d	137.53 ± 5.14^c	0.04 ± 0.04^a	0.73 ± 0.04^c	99.23 ± 0.06^a
H4-20	0.52 ± 0.35^a	6.14 ± 1.01^{cd}	110.74 ± 8.17^f	0.15 ± 0.16^a	0.77 ± 0.07^c	99.09 ± 0.17^a

注：同列右肩不同的小写字母表示具有显著差异（ $P<0.05$ ）。H1：烘烤，H2：煮浆，H3：浓缩，H4：喷雾干燥。

2.7 不同热处理工序和蔗糖添加下凝胶的分子间作用力

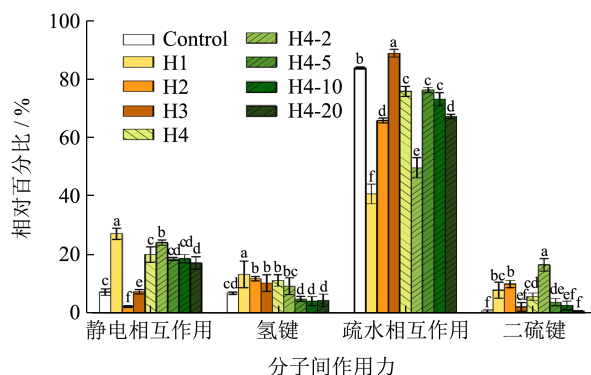


图7 不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶中不同分子间作用力的相对百分比

Fig.7 The relative percentage of different intermolecular forces in the gel under different heat treatment processes and sucrose addition

注: 不同的小写字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$)。

凝胶网络的形成是由蛋白质分子间作用力驱动和维持的, 主要涉及静电相互作用、疏水相互作用、氢键和二硫键^[28]。可通过测定凝胶在 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 溶液中的溶解度来评估其分子间作用力, 其中 S_1 、 S_2 - S_1 、 S_3 - S_2 、 S_4 - S_3 的溶解度分别代表静电相互作用、氢键、疏水相互作用和二硫键作用力的大小。图7表示不同热处理工序和蔗糖添加量下凝胶不同分子间作用力的百分比, 如图所示, 所有样品凝胶中蛋白质的疏水相互作用占比最大, 为40.76%~88.81%, 其次是静电相互作用, 占比为2.27%~27.14%, 因此, 维持豆粉凝胶网络结构主要分子间作用力依次是疏水相互作用、静电相互作用、氢键和二硫键。与对照组相比, 经H1烘烤凝胶的疏水相互作用显著下降 ($P < 0.05$), 静电相互作用显著上升 ($P < 0.05$), 一方面说明豆粉经过短时低温烘烤后蛋白质结构未完全展开, 疏水基团暴露较少, 因此疏水相互作用力较低; 另一方面说明豆粉经过烘烤后其凝胶网络结构不均匀也不稳定, 图3凝胶强度减弱、图4微观结构松散以及图5持水性下降也说明了这一点。但与H1烘烤组相比, H4喷雾干燥组疏水相互作用显著上升 ($P < 0.05$), 可能的原因是喷雾干燥热处理使疏水基团暴露增强了凝胶体系中的疏水相互作用^[17]。氢键主要存在于蛋白质分子中的极性基团之间, 在不同热处理工序和蔗糖添加量的凝胶中, 随着GDL水解释放出 H^+ , 蛋白质分子极性基团间的氢键含量下降^[34]。尽管氢

键的含量很低, 但其在持水性中发挥了重要作用, 这和LF-NMR中观察到的凝胶蛋白与水结合能力增加的结果相吻合, Cheng等^[35]也证实了氢键与凝胶持水性的关系。

3 结论

在对工业化豆粉生产的研究中, 探讨了不同热处理工序和蔗糖添加量对其GDL诱导凝胶特性的影响。研究表明豆粉生产过程中烘烤、煮浆、浓缩热处理工序对豆粉及其GDL诱导凝胶的影响不显著, 但经喷雾干燥热处理后, 豆粉分散性急剧下降, GDL诱导凝胶的持水性和凝胶强度均下降, 凝胶的微观结构孔隙增大。但在喷雾干燥过程中, 随着蔗糖添加量增加, 豆粉分散性和溶解性显著提升; GDL诱导凝胶的持水性和凝胶强度也显著提高, 凝胶形成更致密有序的网络结构。凝胶的形成主要依赖于疏水相互作用和静电相互作用。低场核磁共振表明添加蔗糖可以减少凝胶网络中水分的迁移扩散。因此, 连续的热处理工序使豆粉分散性和凝胶性均减弱, 而蔗糖添加可以有效改善其分散性和凝胶性。该研究可为工业化豆粉生产提供理论依据。

参考文献

- [1] LU W J, ZHANG Y, ZHANG C, et al. Influence of calcium sulfate incorporated with gluconolactone coagulant on the quality of whole soybean flour tofu [J]. Food Chemistry: X, 2023, 17: 100527.
- [2] 梁亚桢.全豆豆浆及速溶全豆粉产品研发[D].南昌:南昌大学,2020.
- [3] 孟旭.方便豆腐粉微结构及其蛋白质溶解、凝胶机理的研究[D].无锡:江南大学,2006.
- [4] SHI Y G, YANG Y, WOJCIECH P, et al. Influence of four different coagulants on the physicochemical properties, textural characteristics and flavour of tofu [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(3): 1218-1229.
- [5] CAO F H, LI X J, LUO S Z, et al. Effects of organic acid coagulants on the physical properties of and chemical interactions in tofu [J]. Food Science & Technology, 2017, 85: 58-65.
- [6] JU Q, WU C, YUAN Y Q, et al. Insights into the mechanism on Glucono-delta-Lactone induced gelation of soybean protein at subunit level [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 125: 107-402.
- [7] LI X F, CHEN L Y, HUA Y F, et al. Effect of preheating-induced denaturation during protein production on the

- structure and gelling properties of soybean proteins [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105846.
- [8] 陶汝青,夏宁,滕建文.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),60-66.
- [9] 谭文浩,郭健,杨晓泉.大豆分离蛋白制备过程中热处理及干燥方式对其热聚集行为和凝胶性能的影响[J].现代食品科技,2024,40(2):139-148.
- [10] BRYANT C M, MCCLEMENTS D J. Influence of sucrose on NaCl-induced gelation of heat denatured whey protein solutions [J]. Food Research International, 2000, 33(8): 649-653.
- [11] GU X, CAMPBELL L J, EUSTON S R. Influence of sugars on the characteristics of glucono- δ -lactone-induced soy protein isolate gels [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(2): 314-326.
- [12] ZHAO H B, WANG Y S, LI W W, et al. Effects of oligosaccharides and soy soluble polysaccharide on the rheological and textural properties of calcium sulfate-induced soy protein gels [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(3): 556-567.
- [13] 陶汝青,夏宁,滕建文,等.大豆蛋白热变性程度对速溶豆腐花粉凝胶成型的影响[J].农业工程学报,2017,33(11): 299-305.
- [14] GONG Q, LIU C H, TIAN Y C, et al. Effect of cavitation jet technology on instant solubility characteristics of soymilk flour: Based on the change of protein conformation in soymilk [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 96: 106421.
- [15] WANG H, TONG X H, YUAN Y, et al. Effect of spray-drying and freeze-drying on the properties of soybean hydrolysates [J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020(2020): 1-8.
- [16] FAN X J, LI S, ZHANG A, et al. Mechanism of change of the physicochemical characteristics, gelation process, water state, and microstructure of okara tofu analogues induced by high-intensity ultrasound treatment [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106-241.
- [17] FU H L, LI J X, YANG X Q, et al. The heated-induced gelation of soy protein isolate at subunit level: exploring the impacts of α and α' subunits on SPI gelation based on natural hybrid breeding varieties [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108008.
- [18] ULLAH I, KHODER R M, YIN T, et al. Gelation properties of tofu induced by different coagulants: effects of molecular interactions between nano-sized okara dietary fiber and soybean proteins [J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134056.
- [19] ZHANG X H, GUO Q Y, SHI W Z. Ultrasound-assisted processing: changes in gel properties, water-holding capacity, and protein aggregation of low-salt *Hypophthalmichthys molitrix* surimi by soy protein isolate [J]. Ultrason Sonochem, 2023, 92: 106-258.
- [20] ULLAH I, HU Y, YOU J, et al. Influence of okara dietary fiber with varying particle sizes on gelling properties, water state and microstructure of tofu gel [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 512-522.
- [21] 谭文浩.水力空化处理在大豆分离蛋白制备中的应用及其性质的影响[D].广州:华南理工大学,2023.
- [22] CAPARINO O A, TANG J, NINDO C I, et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(1): 135-148.
- [23] LI X F, CHEN L Y, HUA Y F, et al. Effect of preheating-induced denaturation during protein production on the structure and gelling properties of soybean proteins [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105846.
- [24] 曾琳.其他植物蛋白的添加对大豆蛋白热诱导凝胶性质的影响[D].无锡:江南大学,2022.
- [25] LI Q R, HUA Y F, LI X F, et al. Acid induced gelation of heated soymilks: Protein structure, molecular interactions and gel properties [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 148: 109442.
- [26] 王旭峰.CaSO₄诱导大豆分离蛋白乳状液凝胶性质影响因素的研究[D].无锡:江南大学,2017.
- [27] MUREKATETE N, HUA Y F, CHAMBA M V M, et al. Gelation behavior and rheological properties of salt-or acid-induced soy proteins soft tofu-type gels [J]. Journal of Texture Studies, 2014, 45(1): 62-73.
- [28] ZHENG L, WANG Z J, KONG Y, et al. Different commercial soy protein isolates and the characteristics of Chiba tofu [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106115.
- [29] 张晋博.多糖对大豆蛋白的修饰及其界面、乳化和凝胶性质的研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [30] TSENG Y C, XIONG Y L, BOATRIGHT W L. Effects of inulin/oligofructose on the thermal stability and acid-induced gelation of soy proteins [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(2): E44-E50.
- [31] WAN Y L, LI Y, GUO S T. Characteristics of soy protein isolate gel induced by glucono- δ -lactone: Effects of the protein concentration during preheating [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106525.
- [32] ZHUANG X B, HAN M Y, BAI Y, et al. Insight into the mechanism of myofibrillar protein gel improved by insoluble dietary fiber [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 74: 219-226.
- [33] LI T, RUI X, LI W, et al. Water distribution in tofu and application of T₂ relaxation measurements in determination of tofu's water-holding capacity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(34): 8594-8601.
- [34] ZHAO Y, CHEN Z Y, LI J K, et al. Changes of microstructure characteristics and intermolecular interactions of preserved egg white gel during pickling [J]. Food Chemistry, 2016, 203: 323-330.
- [35] CHENG Y, WANG J T, CHI Y, et al. Effect of dry heating on egg white powder influencing water mobility and intermolecular interactions of its gels [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(2): 433-440.