

青梅汁酸凝豆腐质构优化及显微结构分析

王玉娇, 陈晓红, 李 伟, 姜 梅, 芮 昕, 董明盛*

(南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095)

摘 要: 为了改善青梅汁作为单一酸性凝固剂制作的豆腐硬度低、质构差的缺点, 添加天然食用胶与钙盐进行质构的优化研究。以豆腐的硬度与持水力作为响应值, 采用响应曲面法优化食用胶与钙盐的最佳添加量。结果表明: 食用胶与钙盐的最佳添加量为乳酸钙0.291 mmol/100 mL、卡拉胶0.032 8 g/100 mL, 此条件下青梅汁酸凝豆腐硬度为49.3 g, 持水力为73.43%。扫描电镜显微观察表明, 添加卡拉胶与乳酸钙的豆腐凝胶网络结构更加均匀、致密。

关键词: 青梅汁; 豆腐; 质构; 响应曲面法; 扫描电镜

Textural Properties and Microstructure of Tofu Coagulated by Plum Juice

WANG Yu-jiao, CHEN Xiao-hong, LI Wei, JIANG Mei, RUI Xin, DONG Ming-sheng*

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: This study attempted to improve the low hardness and bad texture of tofu coagulated by plum juice by adding carrageenan and calcium lactate. Using response surface methodology, the optimum amounts of calcium lactate and carrageenan added to per 100 mL of soybean milk were determined to be 0.291 mmol and 0.032 8 g, respectively. The resulting tofu showed a hardness of 49.3 g and a water-holding capacity of 73.43%. The scanning electron microscope (SEM) micrographs indicated that the gel network structure of tofu with the addition of carrageenan and calcium lactate was more compact than that of the blank control.

Key words: plum juice; tofu; texture; response surface method; scanning electron microscopy

中图分类号: TS214.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 06-0040-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201406008

豆腐是大豆蛋白在凝固剂作用下相互结合形成的具有三维网络结构的凝胶产品^[1]。传统豆腐生产中常用石膏或盐卤作为凝固剂, 豆浆凝固速度快, 生产中不易控制。用石膏做凝固剂时, 豆腐带有一定的苦涩味^[2-5]。葡萄糖酸内酯作为一种新型凝固剂, 制成的豆腐保水性较好, 质地滑润爽口, 但口味欠佳^[6]。随着人们对食品的天然性要求越来越高, 研究人员开始寻找天然有机酸代替人工合成的葡萄糖酸内酯。李健等^[7]曾研究过山楂中天然酸性物质作为豆腐凝固剂。青梅以酸著称, 经植物乳杆菌发酵后的青梅汁作为酸性凝固剂制作的梅香豆腐, 口味较佳, 但是硬度偏低。

蛋白凝胶网络结构的形成一般认为是蛋白质-蛋白质、蛋白质-水和蛋白相邻多肽链之间吸引力和排斥力达到的一种平衡状态^[8]。影响大豆蛋白凝胶性的因素很多, 包括蛋白浓度、酸碱强弱、热处理强度、凝固剂等^[9-13], 因此, 改善豆腐的质构主要是通过物理、化学以及酶法提高大豆蛋白的凝胶性。食用胶因具有良好的保水性、增稠性、乳化性、胶凝性和安全无毒等特点, 作为胶凝

剂广泛应用于果冻及肉品中^[14-15], 钙盐更是常用的大豆蛋白凝固剂, 二者结合使用将弥补单一酸性凝固剂凝胶强度低的缺陷。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆购自南京苏果超市; 青梅汁 南京龙力佳农业发展有限公司。

甲酸钙、乳酸钙、硫酸钙为分析纯; 卡拉胶、黄原胶、瓜尔豆胶均为食品级。

1.2 仪器与设备

HH-6数显恒温水浴锅 南京先欧仪器制造有限公司; Avanti J-E冷冻离心机 美国Beckman Coulter公司; TA-XT2i质构分析仪 英国Stable Micro System公司; S-3000N扫描电子显微镜 日本日立公司。

1.3 方法

1.3.1 梅香豆腐加工工艺流程

收稿日期: 2013-11-28

作者简介: 王玉娇 (1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品微生物。E-mail: 2011108013@njau.edu.cn

*通信作者: 董明盛 (1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品微生物与生物技术。E-mail: dongms@njau.edu.cn

精选大豆→清洗→浸泡（3倍水，10~15℃，12~15h）→磨浆→浆渣分离→煮浆（煮沸3~5min）→冷却→加入凝固剂（青梅汁）→养脑（90℃，25min）→冷却→成品

1.3.2 钙盐与食用胶对豆腐质构的影响

选定甲酸钙、乳酸钙、硫酸钙3种常见的钙盐与卡拉胶、黄原胶、瓜尔豆胶3种常见胶与凝固剂混合添加到豆浆中，钙盐的添加量为0.05 mmol/100 mL，食用胶的添加量为0.05 g/100 mL，测定其硬度及持水力。

1.3.3 乳酸钙与卡拉胶对豆腐质构的影响

对乳酸钙和卡拉胶进行二因素五水平的中心组合设计（central composite design, CCD）试验，利用Design Expert软件对硬度、持水力两个响应值进行响应面分析。

表1 CCD试验因素水平表

Table 1 Factors and levels used in central composite design

试验号	因素	
	A乳酸钙添加量/(mmol/100 mL)	B卡拉胶添加量/(g/100 mL)
1	0 (0.3)	0 (0.03)
2	0	-1.41 (0.01)
3	0	1.41 (0.05)
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	1 (0.428)	1 (0.042 8)
8	-1 (0.158)	1
9	1	-1 (0.015 8)
10	-1.41 (0.1)	0
11	-1	-1
12	1.41 (0.5)	0
13	0	0

1.3.4 添加乳酸钙与卡拉胶前后豆腐的电镜扫描图

将豆腐样品切成大小约3 mm立方的小块，置于2.5%的戊二醛溶液中固定12 h，用磷酸盐缓冲液冲洗3次，每次10 min，再分别用50%、70%、90%的乙醇梯度脱水15 min，然后用100%乙醇脱水3次，每次30 min。用叔丁醇置换3次，每次30 min。将样品放入临界点干燥仪中用液态二氧化碳进行临界点干燥，用双面胶带将豆腐黏到样品台上，用离子溅射仪给豆腐镀上10 nm金膜，最后用扫描电镜观察并拍照^[16-18]。

1.3.5 豆腐凝胶硬度的测定^[19]

利用TA-XT2i质构分析仪对豆腐的硬度进行测定，测定参数如下：探头直径5 mm；探头测前速率2.0 mm/s；探头测量时速率0.5 mm/s；探头返回速率10.0 mm/s；探头移动距离10 mm；触发力5 g。

1.3.6 豆腐凝胶持水力的测定^[20]

准备数支离心管并将其编号，准确称取各空管及相应盖子总质量（ m_0 ），将豆腐放入离心管中，成品离心前，准确称取各管样品总质量（ m_1 ），然后使用离心

机，以3 000 r/min的转速离心15 min后，小心地用吸水纸去除多余的水分，再次称量离心管及剩余残物的质量（ m_2 ）。计算公式如下：

$$\text{持水力}/\%=[1-(m_1-m_2)/(m_1-m_0)]\times 100$$

2 结果与分析

2.1 钙盐与食用胶对豆腐质构的影响

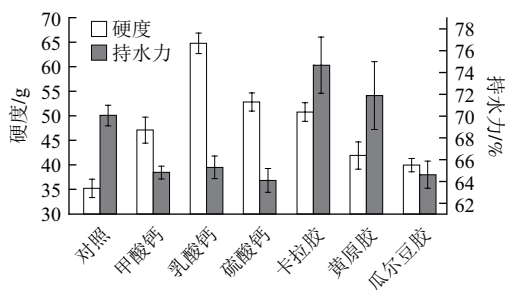


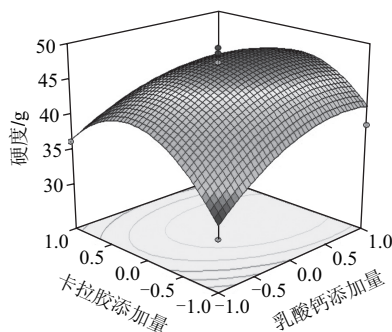
图1 不同钙盐与不同食用胶对豆腐质构的影响

Fig.1 Effect of adding different kinds of calcium lactate and carrageenan to soybean milk on texture properties of tofu

钙离子可通过钙桥作用屏蔽蛋白质分子间负电荷使之聚集形成凝胶^[17,21-22]，由图1可见，添加钙盐显著提高豆腐的硬度（ $P<0.05$ ），但是持水力有所下降。这与刘志胜等^[1]关于盐类凝固剂凝固特性的研究结果一致。食用胶因其自身的结构特性，作为保水剂广泛应用于食品中。此外，食用胶与大豆蛋白复合可以相互促进凝胶的形成，二者通过体积排阻作用，对另一组分进行局部增浓，从而促进凝胶^[23-24]。由图1可以看出，卡拉胶与黄原胶可以显著提高豆腐的持水力（ $P<0.05$ ），3种食用胶均可以在一定程度上提高豆腐的硬度。因此考虑利用钙盐与食用胶的复配改善质构。选择硬度提高最大的乳酸钙与持水力增加最大的卡拉胶进行后续的复配实验。

2.2 乳酸钙与卡拉胶对豆腐质构的影响

由图2可以看出，随着乳酸钙与卡拉胶添加量的增加，硬度呈上升趋势，但其添加量超过一定范围时，硬度则随之下降。由表2所示的回归模型方差分析可以看出，该模型显著（ $P=0.0007$ ）。



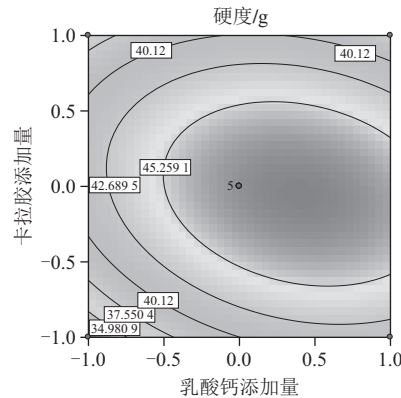


图2 卡拉胶与乳酸钙对硬度的交互作用及等高线图

Fig.2 Response surface and contour plots for the effect of carrageenan and calcium lactate on tofu hardness

表2 梅香豆腐硬度回归模型方差分析
Table 2 Analysis of variance (ANOVA) for the regression equation for tofu hardness

变异源	平方和	自由度	均方	F值	P
模型	459.86	5	91.97	18.51	0.000 7
A	50.90	1	50.90	10.24	0.015 1
B	0.035	1	0.035	7.071×10^{-3}	0.935 3
AB	14.82	1	14.82	2.98	0.127 8
A ²	72.80	1	72.80	14.65	0.006 5
B ²	356.63	1	356.63	71.77	<0.000 1
残差	34.78	7	4.97		
失拟项	23.65	3	7.88	2.83	0.170 0
误差项	11.13	4	2.78		
总和	494.64	12			

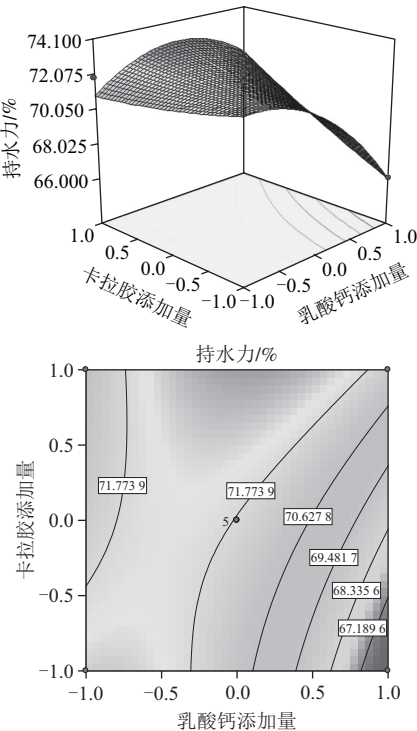


图3 卡拉胶与乳酸钙对持水力的交互作用及等高线图

Fig.3 Response surface and contour plots for the effect of carrageenan and calcium lactate on tofu water-holding capacity

表3 梅香豆腐持水力回归模型方差分析
Table 3 Analysis of variance (ANOVA) for the regression equation of tofu water-holding capacity

变异源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	59.48	5	11.90	8.82	0.006 2
A	17.13	1	17.13	12.70	0.009 2
B	7.50	1	7.50	5.56	0.050 5
AB	11.39	1	11.39	8.45	0.022 8
A ²	22.10	1	22.10	16.39	0.004 9
B ²	0.29	1	0.29	0.22	0.655 6
残差	9.44	7	1.35		
失拟项	8.51	3	2.84	12.17	0.017 7
误差项	0.93	4	0.23		
总和	68.92	12			

由图3可以看出，持水力随卡拉胶添加量的增加略有提高，但是变化值不大，乳酸钙添加量的增大则使得持水力明显下降。由表3所示的回归模型方差分析可以看出，该模型具有显著性（ $P=0.006\ 2$ ）。

Design Expert软件最终给出一组最优组合为乳酸钙0.291 mmol/100 mL、卡拉胶0.032 8 g/100 mL，即在此添加量下豆腐的硬度与持水力均达到最佳值。经实验验证，在该添加量下，豆腐的硬度为49.3 g，持水力为73.43%。

2.3 添加乳酸钙与卡拉胶前后豆腐的电镜扫描图

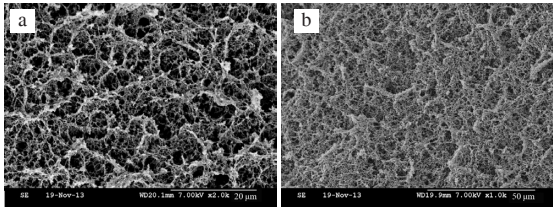


图4 添加乳酸钙与卡拉胶前（a）、后（b）样品的电镜扫描图

Fig.4 SEM images of tofu before (a) and after (b) addition of carrageenan and calcium lactate

从图4可以看出，未添加卡拉胶与乳酸钙的豆腐结构为疏松的泡沫状，而添加后的豆腐结构呈致密的海绵状，其原因主要是卡拉胶与大豆蛋白复合可以相互促进凝胶的形成，钙离子的加入也使得钙离子与大豆蛋白形成钙桥，结构更加致密。这样的结构差异也使得添加后的豆腐具有较好的保水性。

3 结论

采用发酵青梅汁作为凝固剂进行类内酯豆腐的制作，添加一定量的乳酸钙与卡拉胶可以明显改善豆腐质构，其添加量为乳酸钙0.291 mmol/100 mL、卡拉胶0.032 8 g/100 mL时，质构最佳，硬度为49.3 g，持水力为73.43%。通过对豆腐进行扫描电镜观察发现，添加乳酸钙与卡拉胶后豆腐的蛋白凝胶网络结构更加致密，该结构更加有利于下豆腐的水分保持。

参考文献:

- [1] 刘志胜, 李里特, 辰巳英三. 豆腐盐类凝固剂的凝固特性与作用机理的研究[J]. 中国粮油学报, 2000, 15(3): 39-43.
- [2] 宋莲军, 张莹, 乔明武, 等. 豆腐凝固剂的筛选与复配[J]. 江西农业学报, 2011, 23(3): 143-146.
- [3] 宋莲军, 高晓延, 胡丽娜, 等. 豆腐酸性凝固剂的研究[J]. 大豆科学, 2012, 31(6): 1002-1006.
- [4] 王艳, 张海松, 张倩, 等. 乳酸钙充填豆腐工艺技术研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(4): 315-319.
- [5] KAZUHIRO M, MAKOTO S. Proposal of mechanism of the freeze-thaw fractionation of 7 S and 11 S globulins in soymilk[J]. Food Chemistry, 2013, 140(1/2): 39-43.
- [6] 燕平梅, 薛文通, 任媛媛, 等. 豆腐凝固过程的研究概况[J]. 粮油加工与食品机械, 2005(3): 75-77.
- [7] 李健, 王璐, 刘宁, 等. 山楂酸豆腐凝固剂的应用工艺研究[J]. 食品工艺科技, 2012, 32(24): 358-360.
- [8] HSIEH J F, YU C J, TSAI T Y. Proteomic profiling of the coagulation of soymilk proteins induced by magnesium chloride[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 219-225.
- [9] HU Hao, FAN Xin, ZHOU Zhi, et al. Acid-induced gelation behavior of soybean protein isolate with high intensity ultrasonic pre-treatments[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 187-195.
- [10] COSMIN M B, CARMEN I M. The effect of protein concentration and heat treatment temperature on micellar casein-soy protein mixtures[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(6): 1448-1460.
- [11] 笪久香, 李莹莹, 栾广忠, 等. 无机盐对木瓜蛋白酶凝固大豆分离蛋白凝胶的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(11): 30-34.
- [12] LEE C Y, KUO M L. Effect of γ -polyglutamate on the rheological properties and microstructure of tofu[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 1034-1040.
- [13] ZHANG Tao, JIANG Bo, WANG Zhang. Gelation properties of chickpea protein isolates[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(2): 280-286.
- [14] 杨玉玲, 周光宏, 姜攀, 等. 卡拉胶凝胶质构特性的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(10): 220-223.
- [15] 王长存. 超微细豆乳生物凝固技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2007.
- [16] 于翠柳, 陈野, 李秀明, 等. 大豆蛋白凝胶显微结构研究[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(9): 56-60.
- [17] 石彦国, 李刚, 胡春林, 等. 大豆浸泡过程质构变化及其对豆腐质量的影响[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 167-169.
- [18] 郭晓娜, 姚惠源, 陈正行. 苦荞蛋白质的低消化性研究 II. 酶解产物的超微结构分析和分子量分布[J]. 食品科学, 2007, 28(1): 183-186.
- [19] HEMAR Y, TAMEHANA M, MUNRO P A, et al. Viscosity, microstructure and phase behavior of aqueous mixtures of commercial milk protein products and xanthan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2001, 15(4): 565-574.
- [20] 张琦. 大豆干酪加工技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- [21] 张海瑞. 提高大豆蛋白凝胶性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [22] 乔支红, 李里特. 豆腐凝胶形成影响因素的研究进展[J]. 食品科学, 2007, 28(6): 363-366.
- [23] 周家华. 大豆蛋白-卡拉胶复合凝胶机理的研究[J]. 食品科技, 2005, 30(9): 48-51.
- [24] 杨芳, 潘思铁. 大豆蛋白凝胶复合体系水分状态的研究进展[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 680-683.