

发酵大豆乳清W/O缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶特性的影响

衣鸿博, 李 君*, 李佳怡, 王 鹏, 王胜男, 刘 贺
(渤海大学食品科学与工程学院, 辽宁 锦州 121013)

摘 要: 以超微粉碎处理的大豆全粉为原料, 在发酵大豆乳清缓释条件下, 采用动态高压微射流协同处理大豆全粉乳液, 探究不同发酵工艺制备的大豆乳清发酵液及其缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶特性的影响。结果表明: W/O大豆乳清嗜热链球菌发酵浓缩液诱导的大豆全粉凝胶的凝胶强度和持水性最高(24.48 g和91.43%), 在动态流变学特性中表现出较强的储能模量和屈服应力(498.22 Pa), 且抗变形性强、不易断裂。包埋处理控制了离子释放速率, 实现了缓慢凝胶的目的。发酵大豆乳清缓释凝固剂的开发应用于全豆凝胶制品生产中, 能有效解决快速凝胶导致的网络结构粗糙问题, 具有广阔的应用前景。

关键词: 动态高压微射流; 大豆全粉乳液凝胶; 大豆乳清发酵液; 包埋处理; 动态流变学

Effects of Water-in-Oil Slow-Release Coagulants Based on Fermented Soybean Whey on Gel Properties of Whole Soybean Flour

YI Hongbo, LI Jun*, LI Jiayi, WANG Peng, WANG Shengnan, LIU He
(College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: In this study, ultrafine-pulverized whole soybean flour was reconstituted in boiling water and treated by dynamic high pressure microfluidization after cooling down to ambient temperature. Four fermented soybean wheys were prepared by fermentation with *Lactobacillus bulgaricus* or *Streptococcus thermophilus* followed by evaporative concentration or the reverse sequence and used separately to prepare water-in-oil (W/O) slow-release coagulants. The effects of different slow-release coagulants on the gel properties of reconstituted whole soybean flour were investigated. The results showed that the gel with fermented soybean whey obtained by *S. thermophilus* fermentation followed by concentration had the highest gel strength (24.48 g) and water-holding capacity (91.43%) and exhibited high storage modulus (G') and yield stress (498.22 Pa) in dynamic rheological test. Moreover, it had strong resistance to deformation and breakage. Encapsulation treatment effectively controlled ion release rates, thereby enabling slow gelation. The development and application of controlled-release coagulants based on fermented soybean whey in the production of whole soybean gel products can effectively address the problem of rough network structures caused by rapid gelation, so the controlled-release coagulants will have broad application prospects.

Keywords: dynamic high pressure microfluidization; whole soybean flour gel; fermented soybean whey; encapsulation treatment; dynamic rheology

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240510-073

中图分类号: TS214.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2024)23-0054-08

引文格式:

衣鸿博, 李君, 李佳怡, 等. 发酵大豆乳清W/O缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(23): 54-61. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240510-073. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 辽宁省中央引导地方科技发展专项(2023JH6/100400017); 渤海大学校级科研项目(0522xn052)

第一作者简介: 衣鸿博(2000—)(ORCID: 0009-0002-4454-7828), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全。

E-mail: yiyy_iii@163.com

*通信作者简介: 李君(1988—)(ORCID: 0000-0003-3895-7644), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。

E-mail: lijun5270@163.com

YI Hongbo, LI Jun, LI Jiayi, et al. Effects of water-in-oil slow-release coagulants based on fermented soybean whey on gel properties of whole soybean flour[J]. Food Science, 2024, 45(23): 54-61. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20240510-073. <http://www.spkx.net.cn>

随着我国大豆生产的增加,传统豆制品加工过程中产生大量副产物,如大豆乳清和豆渣等,其含有丰富的营养物质,将其处理排放或作为饲料存在资源浪费和环境污染的问题^[1-2]。全大豆制品因其保留大量膳食纤维、异黄酮、低聚糖等活性物质,和几乎不产生副产物的特性而备受关注。特别是全大豆凝胶制品不仅保留了大豆的丰富营养,还可以通过加工提升其食用品质和功能特性。然而,一些全豆凝胶制品存在结构松散、弹性差、凝胶强度下降以及口感发黏的问题^[3]。这可能是由于蛋白质交联反应不完全及豆渣中的多糖吸附在蛋白表面,掩盖了大部分蛋白质表面的疏水区域,从而降低了蛋白质之间的疏水作用,且蛋白质与豆渣中多糖的交互作用明显弱于大豆蛋白之间的作用,降低了凝胶网络的稳定性和弹性^[4]。

近年来,大豆乳清发酵在大豆制品制备中的应用成为研究热点。大豆乳清中的可溶性固形物和蛋白质在发酵过程中被微生物分解和利用,产生多种有益代谢物,如有机酸、短链脂肪酸、维生素和抗菌肽等,从而提升大豆制品的营养和功能特性^[5]。大豆乳清发酵液属于酸类凝固剂,其独特的多重凝固机制使豆腐具有结构致密、风味独特的特点^[6]。杨杨等^[7]发现酸浆豆腐后熟过程中的主要呈味物质是乳酸、乙酸和柠檬酸,还检测到84种风味化合物,如醇类、醛类、呋喃类等,共同赋予酸浆豆腐独特风味。此外,植物乳杆菌发酵制备的酸性乳清豆腐其凝胶强度和网络结构紧密度更接近自然发酵豆腐^[8]。通过优化发酵条件和工艺,可以使大豆制品形成更稳定的凝胶网络结构,改善其质地和弹性,有效解决传统大豆制品中常见的结构松散和口感发黏等问题。

缓释技术指通过借助一定的缓释运载系统,以减小体系中目标物质的释放速度,达到缓慢释放或定时释放的目的。朱巧梅^[9]在卤水豆腐加工过程中对凝固剂 $MgCl_2$ 进行包埋控释,其制备的豆腐网络结构均匀有序,蛋白聚集体致密,豆腐品质提升。本研究利用保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌发酵大豆乳清,在此基础上,将发酵液进行包埋处理,开发制备大豆乳清缓释凝固剂。对比不同菌种先旋蒸后发酵和先发酵后旋蒸2种制备方式对缓释凝固剂离子释放速率的影响以及诱导大豆全粉乳液凝胶特性的差异机制,以期改善全大豆乳液凝胶特性,增强其凝胶网络结构。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆全粉 山东禹王集团;保加利亚乳杆菌(活菌总数 1.22×10^{10} CFU/g)、嗜热链球菌(活菌总数 1.39×10^{10} CFU/g) 山东中科嘉亿生物工程有限公司; $MgCl_2$ 青海晶洁镁露科技责任有限公司;聚甘油蓖麻醇酯 青岛华颐生物科技有限公司;大豆、绵白糖、玉米油、复配豆制品消泡剂 辽宁省锦州市当地市场。

1.2 仪器与设备

DHR-1型流变仪、Q2000型差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)仪 美国TA公司;TA-XTplus型质构仪 英国SMS公司;Nano Genizer 30k动态高压微射流均质机 美国Genizer公司;DDSJ-308A型电导率仪 上海仪电科学仪器股份有限公司;FD-1A-50型真空冷冻干燥机 北京博医康实验仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 大豆乳清发酵液的制备

将大豆用3倍水浸泡12 h,过滤掉多余的水分后,以1:6的豆水比打浆,并加入0.2%消泡剂后滤浆,煮至沸腾后冷却。加入0.4% $MgCl_2$ 凝固剂搅拌,待出现大片豆花时停止搅拌。静置30 min后,放入豆腐模具压制得到大豆乳清。

先发酵后旋蒸工艺:取500 mL大豆乳清,添加1.5%的绵白糖,混匀后121 °C灭菌10 min。在无菌条件下分别添加0.1%的保加利亚乳杆菌、嗜热链球菌,37 °C恒温发酵35 h。分别取发酵后的大豆乳清浓缩至原有体积的20%,得到大豆乳清保加利亚乳杆菌发酵浓缩液(soybean whey *Lactobacillus bulgaricus* fermentation concentrate, FCL)和嗜热链球菌发酵浓缩液(soyben whey *Sreptococcus thermophilus* fermentation concentrate, FCS)。

先旋蒸后发酵工艺:取500 mL大豆乳清浓缩至原有体积的20%,添加1.5%绵白糖,混匀后121 °C灭菌10 min。在无菌条件下分别添加0.1%保加利亚乳杆菌、嗜热链球菌,37 °C恒温发酵35 h,得到大豆乳清保加利亚乳杆菌浓缩发酵液(soyben whey *L. bulgaricus* concentrate fermentation, CFL)和嗜热链球菌浓缩发酵液(soyben whey *S. thermophilus* concentrate fermentation, CFS)。

1.3.2 大豆乳清缓释凝固剂制备

采用改良的郦金龙等^[10]的方法,水相、油相比例为4:6。以经过不同发酵工艺制备的大豆乳清作为水相,将1.5%聚甘油蓖麻醇酯溶于玉米油。将混合体系经磁力

搅拌40 min, 13 000 r/min均质2 min后得到大豆乳清缓释凝固剂(W/O CFL、W/O CFS、W/O FCL、W/O FCS)。

1.3.3 大豆全粉乳液凝胶的制备

将超微粉碎处理的大豆全粉以料液比1:8煮浆30 min, 冷却后得到全豆乳。经过动态高压微射流均质处理(120 MPa、4次)制备大豆全粉乳液。将8种凝固剂(4种大豆乳清发酵液及其对应的4种大豆乳清缓释凝固剂)分别与大豆全粉乳液以1:6的质量比混合, 8 000 r/min均质30 s后于85℃水浴1 h, 得到大豆全粉乳液凝胶。

1.3.4 pH值的测定

大豆乳清发酵过程中, 每3.5 h用pH计测定样品pH值。

1.3.5 大豆乳清缓释凝固剂模拟释放性能测定

采用改良的Li Jinlong等^[11]的电导率法反映乳液的缓释性能。将大豆乳清发酵液及其W/O缓释凝固剂分别与1:20的蒸馏水混合, 在85℃水浴条件下测定其电导率, 电极常数为0.55 cm⁻¹, 每15 s记录一次, 记录10 min。

1.3.6 质构测定

使用P/5探头进行测定, 根据周绪霞等^[12]的方法修改, 参数设置为: 测定距离20 mm; 接触力1 g; 测定前速度、测定中速度、测定后速度均为1 m/s。

1.3.7 持水性测定

采用改良的张予心等^[13]的方法测定。取整块凝胶, 放在离心管中, 在4℃条件下, 5 000×g离心15 min, 取沉淀称质量。离心后胶体质量与离心前胶体质量的百分比为持水性。

1.3.8 溶胀率(swelling ratio, SR)和平衡水含量(equilibrium water content, EWC)测定

根据Deng Ruoxuan等^[14]的方法, 将大豆全粉凝胶进行真空冷冻干燥后称质量, 记为 W_d 。将干凝胶在去离子水中浸泡后, 取出滤掉表面水分, 称质量; 多次浸泡至凝胶质量恒定不变, 记为 W_s 。利用式(1)和(2)计算SR和EWC:

$$SR/\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

$$EWC/\% = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100 \quad (2)$$

1.3.9 DSC测定

参考Rockwell等^[15]的方法进行DSC测定。取10~15 mg凝胶于坩埚中, 密封。参数设置为: 初始温度-40℃, 升温速率5℃/min, 结束温度50℃, 氮气流量50 mL/min。

凝胶中水的热焓值被假设与纯水的热焓值相同, 即334 J/g, 通过DSC图中0℃附近的热焓值计算出可冻结

水的质量分数(W_{fro}), 可冻结水由自由水(质量分数为 W_f)和中间水(质量分数为 W_{in})组成, 其质量分数可通过式(3)计算:

$$W_{fro}/\% = W_f + W_{in} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: ΔH 是由DSC测出的凝胶的吸热峰面积算出的单位质量的焓变/(J/g); ΔH_0 为纯水单位质量的焓变/(334 J/g)。

非冻结水质量分数(W_{nf})由EWC减去 W_{fro} , 可通过式(4)进行计算:

$$W_{nf}/\% = EWC - W_{fro} = EWC - (W_f + W_{in}) = EWC - \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

1.3.10 相变动态流变测定

1.3.10.1 温度扫描

参考Nicole^[16]的方法, 测定凝胶形成过程储能模量(G')的变化。测定程序参数: 40 mm平行板探头; 探头与样品间隙: 1 000 μm; 频率: 1 Hz; 应变: 1%。以5℃/min的速率从5℃升温至85℃, 持续扫描30 min, 再以5℃/min的速率从85℃降温至5℃, 测定时使用油封, 确保参数在线性黏弹范围内。

1.3.10.2 大规模形变

参考赵海波^[17]的方法, 测定温度为25℃, 在1 Hz振荡频率条件下进行大规模形变测定, 凝胶的应变从0.1%逐渐增大直至剪切应力开始降低, 记录应力随应变的变化情况。

1.3.10.3 蠕变-恢复情况

以测定温度25℃, 在凝胶上施加8 Pa的恒定应力作用5 min, 记录应变随时间的变化, 撤去应力观察5 min内的恢复情况。

1.4 数据分析

所有实验均重复3次, 采用Origin 2021软件作图, 使用SPSS Statistics 26软件对测定的数据进行显著性分析, 以 $P < 0.05$ 为显著性检验标准。

2 结果与分析

2.1 发酵大豆乳清pH值变化

发酵大豆乳清pH值可以反映不同菌种在不同工艺下发酵大豆乳清产生游离H⁺的情况^[18]。由图1可知, 前7 h内, 各样品的pH值显著下降, CFL、CFS、FCL、FCS从未发酵的5.99分别降到了4.40、4.67、4.03、4.49, 7 h后pH值下降趋势逐渐平稳, 在35 h时pH值分别降至3.65、3.96、3.61、3.59。在发酵过程中, 乳酸菌的代谢活动是以碳水化合物为主要碳源, 碳水化合物被分解代谢产生酸, 从而降低pH值^[19]。发酵终点时, FCL和FCS的pH值均小于CFL和CFS的pH值, 说明先发酵后浓缩的工艺初期, 乳酸菌能够充分利用大豆乳清中的营养物质, 迅速

产酸。发酵结束后再浓缩，浓缩后的发酵液具有更高的酸度，而先旋蒸后发酵工艺中，高浓度的环境可能会抑制菌株的活性，影响其产酸效率。

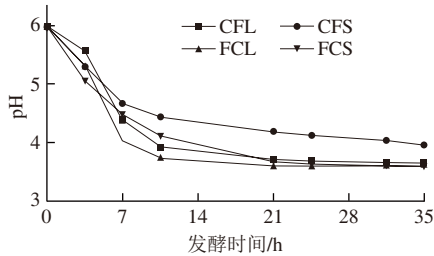
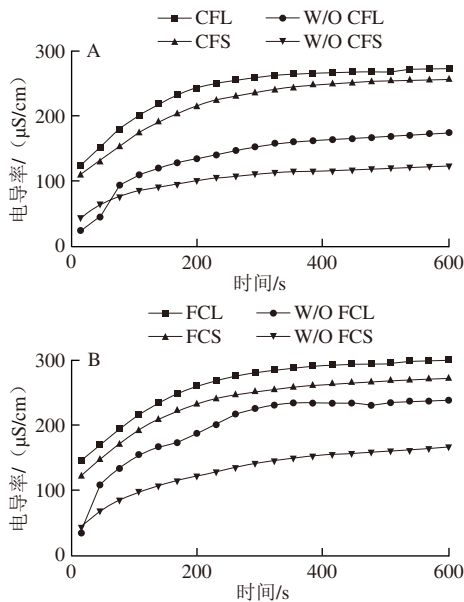


图1 发酵大豆乳清pH值的变化

Fig. 1 Changes in pH of soybean whey during fermentation

2.2 大豆乳清缓释凝固剂的缓释特性

通过分析水浴加热条件下电导率的变化，可以评估大豆乳清缓释凝固剂的模拟释放性能。从图2可以看出，随着测试时间的延长，大豆乳清发酵液及其W/O乳液的离子释放量逐渐增加。相较于未经包埋处理的大豆乳清发酵液凝固剂，包埋处理的大豆乳清发酵液W/O乳液凝固剂的电导率在初始阶段较低，且随着时间的延长，电导率值增大较慢。包埋处理的大豆乳清发酵液W/O乳液凝固剂在加入初始，只有极少量离子释放到蒸馏水中，随着逐渐受热，油水界面膜破裂，离子缓慢穿过油相释放到水中。结果表明，包埋处理能够有效控制大豆乳清发酵液中离子的释放速率，这与Li Jinlong等^[20]以卤水为水相的W/O乳液控释能力的分析结果相似。当离子释放速度过快时，可能导致蛋白质分子之间的过度交联，形成不均匀的凝胶结构。



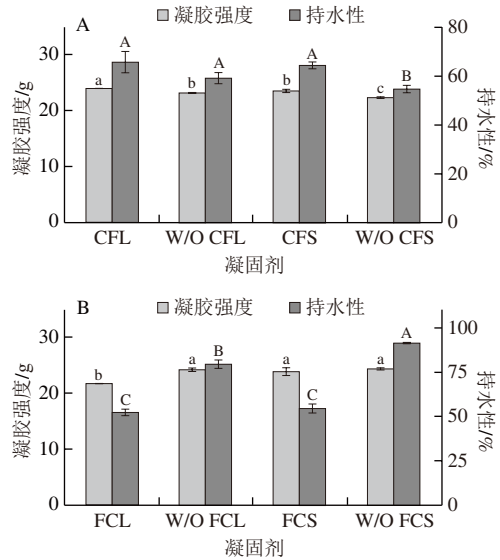
A.先旋蒸后发酵工艺；B.先发酵后旋蒸工艺。下同。

图2 大豆乳清发酵液及其W/O乳液的模拟缓释效果

Fig. 2 Simulated controlled-release efficiency of fermented soybean whey and W/O emulsion containing it

2.3 大豆乳清缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶质构特性和持水性的影响

图3A为采用先旋蒸后发酵工艺制备的大豆乳清浓缩发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶质构特性和持水性的影响。未经包埋处理的大豆乳清发酵液诱导大豆全粉乳液凝胶的凝胶强度和持水性高于包埋处理组。CFL和CFS的凝胶强度和持水性分别为24.08、23.63 g和65.79%、64.57%，经过包埋处理后，离子释放速率较为缓慢，导致大豆全粉乳液的凝固速率减慢，其凝胶强度和持水性分别降低了2.99%、4.99%和9.94%、15.11%。结合大豆乳清发酵液pH值测定结果分析，这可能是由于先浓缩后发酵工艺制备的大豆乳清发酵液中酸含量较少，导致大豆蛋白分子表面的净负电荷增加，蛋白质分子之间的静电排斥力增强，进而导致蛋白质溶解性增加^[21]。这种情况下，蛋白质分子难以相互靠近和聚集，阻碍了凝胶网络的形成。



同一指标字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图3 大豆乳清发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶质构特性和持水性的影响

Fig. 3 Effects of fermented soybean whey and W/O emulsion containing it on the texture characteristics and water-holding capacity of whole soybean flour gel

由图3B可知，经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导大豆全粉乳液凝胶的凝胶强度和持水性高于未包埋处理组，W/O FCS诱导的大豆全粉凝胶的凝胶强度和持水性最高（24.48 g和91.43%）。FCL和FCS诱导的大豆全粉凝胶的凝胶强度和持水性分别为21.84、23.87g和52.46%、54.55%，这可能是因为先发酵后浓缩使大豆乳清发酵液的溶剂大量蒸发， H^+ 的含量显著增高，使得蛋白质的酸化速率过快，蛋白质分子之间的氢键作用加强，导致蛋白质分子迅速聚集并形成大的聚集体，造成凝胶结构粗糙且不均匀^[22]。粗糙且不均匀的凝胶网络难以有

效地锁住水分，导致水分更容易从凝胶中渗出，持水性下降^[23]。经过包埋处理后，酸凝速率得到控制，利于形成均一有序的分子结构，W/O FCL和W/O FCS的凝胶强度和持水性分别提高了11.63%、2.56%和51.72%、67.61%。这表明包埋处理能够有效控制离子的释放速率，使蛋白质分子之间的交联反应更加平缓 and 均匀，有利于形成均匀的凝胶网络结构^[24-25]。

2.4 大豆乳清缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶DSC及SR的影响

图4为不同发酵工艺制备的大豆乳清发酵液及其W/O乳液诱导大豆全粉乳液凝胶的DSC谱。利用得到的热焓值结合SR测定结果对大豆乳清发酵液及其W/O乳液诱导的凝胶中不同状态水分含量进行分析。从表1可以看出，采用先发酵后浓缩工艺制备的大豆乳清W/O缓释凝固剂诱导大豆全粉乳液凝胶的EWC、SR和 W_{nr} 总体上高于先浓缩后发酵工艺组。W/O FCS诱导凝胶的EWC、SR和 W_{nr} 最大，分别为88.22%、7.50%和7.32%。凝胶网络的紧密强度与菌株的酸化能力呈正相关^[26]。大豆乳清发酵液中嗜热链球菌及其代谢产物能够更好促进大豆全粉乳液凝胶三维网络结构的形成，因此得到的凝胶结构较为致密均匀。均匀且致密的凝胶网络能够有效地限制水分的流动和蒸发，保持水分在凝胶中的分布，并减少自由水的渗出^[27]。对于先浓缩后发酵工艺来说，未经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导大豆全粉乳液凝胶的EWC、SR和 W_{nr} 明显高于包埋处理组。对于先发酵后浓缩工艺来说，结果刚好相反，经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导大豆全粉乳液凝胶的EWC、SR和 W_{nr} 明显高于未包埋处理组。这进一步证实了 H^+ 浓度通过影响蛋白质分子的电荷状态，进而影响蛋白质分子间相互作用，对凝胶结构的形成起着重要作用。

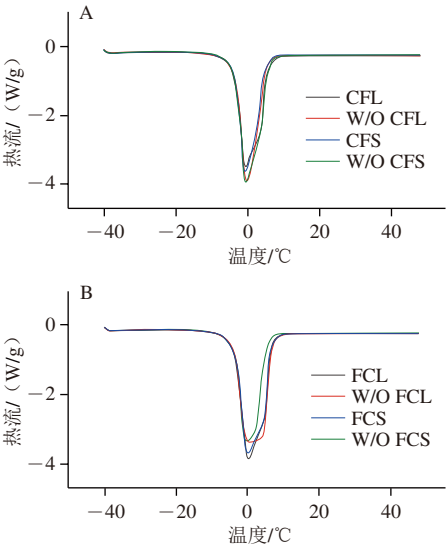


图4 大豆乳清发酵液及其W/O乳液诱导大豆全粉乳液凝胶DSC谱
Fig. 4 DSC spectra of whole soybean flour gels induced by fermented soybean whey or W/O emulsion containing it

表1 大豆乳清发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶不同状态水含量的影响

Table 1 Effects of fermented soybean whey and W/O emulsion containing it on the content of water in different states in whole soybean flour gel

凝固剂	EWC/%	W_{nr} /%	W_{nf} /%	SR/%
CFL	85.33±0.62 ^{bc}	79.94±1.09 ^{abc}	5.39±1.68 ^{abc}	5.84±0.29 ^{bc}
W/O CFL	81.51±0.88 ^{de}	78.23±0.30 ^{cd}	3.28±1.10 ^c	4.42±0.26 ^d
CFS	82.44±0.68 ^d	78.35±0.51 ^{bcd}	4.09±0.61 ^{bc}	4.71±0.23 ^d
W/O CFS	80.52±0.29 ^c	77.37±0.10 ^d	3.15±0.34 ^c	4.14±0.08 ^d
FCL	80.60±0.54 ^c	77.54±0.64 ^d	3.06±0.87 ^c	4.16±0.14 ^d
W/O FCL	86.47±0.14 ^b	80.18±0.06 ^{ab}	6.29±0.19 ^{ab}	6.44±0.76 ^b
FCS	84.48±0.33 ^c	78.05±0.92 ^{cd}	6.43±0.76 ^{ab}	5.47±0.13 ^c
W/O FCS	88.22±0.41 ^a	80.90±0.21 ^a	7.32±0.62 ^a	7.50±0.30 ^a

注：同列小写字母不同表示差异显著（ $P<0.05$ ）。

2.5 大豆乳清缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶流变学特性的影响

2.5.1 对大豆全粉乳液凝胶 G' 的影响

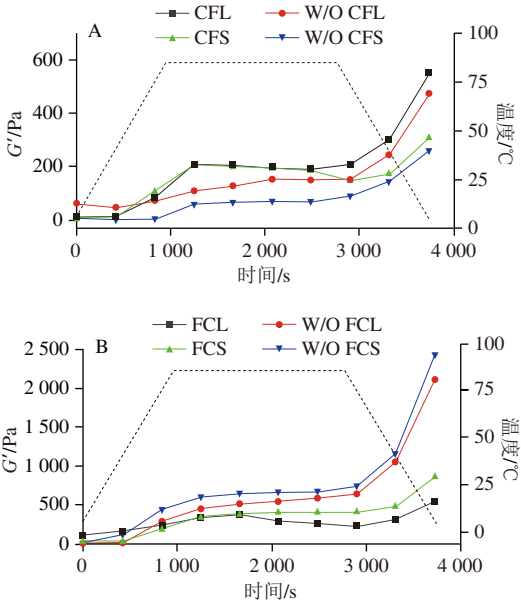


图5 大豆乳清发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶 G' 随时间和温度变化的影响

Fig. 5 Effects of fermented soybean whey and W/O emulsion containing it on the change in storage modulus of whole soybean flour gel with time and temperature

G' 反映体系的弹性，值越大表明体系的弹性越强^[28]。大豆全粉乳液凝胶中的蛋白质网络密度和交联程度越高，会导致凝胶的 G' 值增加。如图5A所示，对于先浓缩后发酵工艺来说，保加利亚乳杆菌发酵的大豆乳清诱导大豆全粉乳液凝胶的 G' 值高于嗜热链球菌发酵的大豆乳清诱导凝胶的 G' 值。这可能是因为保加利亚乳杆菌发酵大豆乳清的产酸量较高，使蛋白质间的疏水作用和氢键间的相互作用力增强，更多的交联点能够增强凝胶结构的稳定性和刚性，从而提高其弹性能量^[29]。未包埋

处理组诱导的大豆全粉乳液凝胶 G' 值均高于对应包埋处理组,结合发酵产酸量和模拟缓释性能测定结果分析得出先浓缩后发酵工艺制备的大豆乳清发酵液中酸含量较少,经包埋处理后离子释放速率更为缓慢,阻碍了凝胶网络的形成。对于先发酵后浓缩工艺来说,嗜热链球菌发酵的大豆乳清诱导大豆全粉乳液凝胶的 G' 值高于保加利亚乳杆菌发酵的大豆乳清诱导凝胶的 G' 值(图5B)。这可能是因为发酵后的大豆乳清经过旋蒸浓缩后, H^+ 含量大幅度增加,使离子释放速率进一步增强,蛋白质酸化速率过快,导致凝胶网络结构差,凝胶 G' 值下降^[30]。同时,大豆乳清发酵液凝固剂经包埋处理后,能够有效控制离子释放速率,使大豆全粉乳液凝胶网络紧密且 G' 值变高。

2.5.2 对大豆全粉乳液凝胶大规模形变的影响

屈服点是指凝胶在外力作用下开始发生不可逆变形的应力水平。图6为大豆乳清发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶剪切应力随应变变化的曲线,其中应力开始减小的最大值表示凝胶的屈服点^[31]。屈服应力与凝胶网络的股线厚度和粗糙度密切相关,凝胶的股线越粗,增强分子之间的相互作用力,网络结构越紧密均匀,屈服应力越大^[32]。CFL和W/O CFL诱导的大豆全粉乳液凝胶的屈服应力分别为361.06 Pa和218.84 Pa,高于CFS和W/O CFS诱导凝胶的屈服应力(148.27 Pa和96.49 Pa)(图6A)。这表明先浓缩后发酵工艺中,保加利亚乳杆菌发酵大豆乳清产酸量相对较高,蛋白质分子表面带有较多电荷,分子间排斥力增大,避免了分子过度聚集或沉淀,有助于形成稳定的大豆全粉乳液凝胶网络。此外,未经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导凝胶的屈服应力高于包埋处理组,这可能是因为先浓缩后发酵工艺制得的大豆乳清发酵液中 H^+ 含量少,经过包埋处理后,离子释放速率缓慢,导致蛋白质之间的相互作用力减弱,凝胶网络结构股线较细,更容易断裂。

FCS和W/O FCS诱导的大豆全粉乳液凝胶的屈服应力分别为289.60 Pa和498.22 Pa,高于FCL和W/O FCL诱导凝胶的屈服应力(139.65 Pa和336.60 Pa)(图6B)。分析大豆乳清发酵产酸结果,可能是在先发酵后浓缩工艺中嗜热链球菌发酵大豆乳清的产酸量适中,蛋白质分子间的氢键作用增强,交联密度高,提高了凝胶的屈服应力。经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导凝胶的屈服应力高于未包埋处理组,未经包埋处理的凝固剂加入到大豆全粉乳液中时会快速释放出 H^+ 与大豆蛋白直接且迅速发生作用,导致凝胶结构松散^[33]。对大豆乳清发酵液进行包埋处理可以有效控制其离子释放,改善凝胶网络结构,使凝胶强度增大,不容易断裂^[34]。

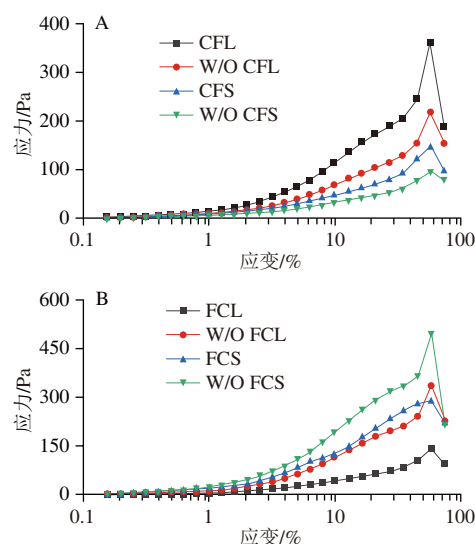


图6 大豆乳清发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶应力随应变变化的影响

Fig. 6 Effects of fermented soybean whey and W/O containing it on the change in stress of whole soybean flour gel with strain

2.5.3 对大豆全粉乳液凝胶蠕变-恢复的影响

蠕变是一种施加一定大小的力于凝胶体,以呈现物体形变随时间变化而增加的现象。大豆全粉乳液凝胶为蜂窝状的三度网状结构,蛋白分子间相互作用形成蛋白质链条,网状结构孔径的大小和分布情况取决于胶凝过程中蛋白质体系对水分的束缚程度^[35]。凝胶网络结构越紧密,孔径越小且分布越均匀,网络结构受到外力施加时会更加稳固,使链段迁移和分子链间的位移困难,层流内摩擦力增大,凝胶的变形阻力增强^[36]。

图7为不同发酵工艺制备的大豆乳清发酵液及其W/O乳液诱导大豆全粉乳液凝胶蠕变-恢复曲线。凝胶样品都显示出典型的黏弹性曲线,在测试结束时,可以观察到不可恢复的应变。对于先浓缩后发酵工艺,未经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导大豆全粉乳液凝胶的抗变形性明显高于包埋处理组,其中CFL表现出最好的抗变形能力(图7A)。这表明蠕变阶段的变形较小,恢复阶段的弹性恢复较好,网络结构强度较高。而对于先发酵后浓缩工艺来说,经过包埋处理的大豆乳清发酵液诱导大豆全粉乳液凝胶的抗变形性明显高于未包埋处理组,其中W/O FCS的抗变形性最好(图7B)。包埋处理导致离子缓慢释放,蛋白网络链条变粗,网络致密性变高,从而增强了网络的耐压能力,保持较高刚性。采用先发酵后浓缩工艺制备的大豆乳清发酵液及其W/O乳液诱导大豆全粉乳液凝胶的抗变形性普遍高于先浓缩后发酵工艺组,生成的凝胶具有更高的刚性。这一现象可能是因为先发酵后浓缩工艺产酸量较高,蛋白质间相互作用力增加,进而增强网络结构的稳定性和提高抗变形能力,改善了凝胶的蠕变-恢复特性。

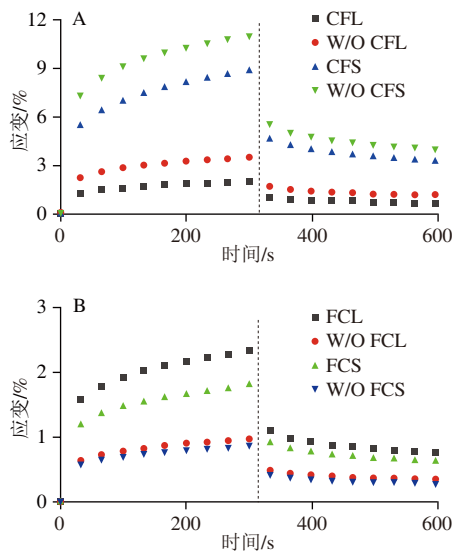


图7 大豆乳清发酵液及其W/O乳液对大豆全粉乳液凝胶蠕变-恢复曲线的影响

Fig. 7 Effects of fermented soybean whey and W/O emulsion containing it on the creep-recovery curves of whole soybean flour gel

3 结论

不同发酵工艺制备的大豆乳清发酵液及其W/O缓释凝固剂对大豆全粉乳液凝胶特性具有显著影响。研究发现, 先发酵后浓缩工艺的产酸量更高, 有利于蛋白质分子间的相互作用, 促进凝胶网络结构的形成。包埋处理能够有效控制大豆乳清发酵液中离子的缓慢释放, 使蛋白质逐步形成均匀的凝胶结构, 从而改善凝胶的力学性能和持水性。因此, 开发发酵大豆乳清缓释凝固剂可解决全豆凝胶快速凝胶导致的网络结构粗糙问题, 促进大豆副产物再利用和全豆制品的品质提升, 为全豆制品的开发提供创新思路和科学依据。

参考文献:

- [1] CHUA J Y, LIU S Q. Soy whey: more than just wastewater from tofu and soy protein isolate industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91: 24-32. DOI:10.1016/j.tifs.2019.06.016.
- [2] 郭顺堂, 徐婧婷. 我国大豆食品产业发展现状及存在的问题[J]. 食品科学技术学报, 2023, 41(3): 1-8. DOI:10.12301/spxb202201131.
- [3] LU W J, ZHANG Y, YE Q, et al. Evaluation of the quality of whole bean tofu prepared from high-speed homogenized soy flour[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 172: 114214. DOI:10.1016/j.lwt.2022.114214.
- [4] 李加双, 赵悦, 张良, 等. 全豆腐凝胶特性研究进展[J]. 食品工业, 2018, 39(11): 234-238.
- [5] DAI Y Q, XU Z, WANG Z, et al. Effects of fermentation temperature on bacterial community, physicochemical properties and volatile flavor in fermented soy whey and its coagulated tofu[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 173: 114355. DOI:10.1016/j.lwt.2022.114355.
- [6] XU X Y, CUI H T, XU J X, et al. Effects of different probiotic fermentations on the quality, soy isoflavone and equol content of

soy protein yogurt made from soy whey and soy embryo powder[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 157: 113096. DOI:10.1016/j.lwt.2022.113096.

- [7] 杨杨, 王冰, 石彦国, 等. 酸浆豆腐后熟过程中风味物质的形成途径分析[J]. 食品科学, 2021, 42(20): 152-159. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20201020-193.
- [8] GUAN Z Y, ZHANG J, ZHANG S T, et al. Effect of coagulant and treatment conditions on the gelation and textural properties of acidic whey tofu[J]. Foods, 2023, 12(5): 918. DOI:10.3390/foods12050918.
- [9] 朱巧梅. 基于界面调控技术稳定的缓释型乳液制备及其应用探究[D]. 北京: 中国农业大学, 2018: 50-65.
- [10] 鄢金龙, 程永强, 焦翔, 等. W/O及W/O/W乳液型缓释凝固剂对卤水豆腐品质的影响[J]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 162-168. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.029.
- [11] LI J L, QIAO Z H, TATSUMI E, et al. A novel approach to improving the quality of bittern-solidified tofu by W/O controlled-release coagulant. 1: preparation of W/O bittern coagulant and its controlled-release property[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(7): 1790-1800. DOI:10.1007/s11947-012-0896-4.
- [12] 周绪霞, 陈红, 陈小草, 等. 谷氨酰胺转氨酶对白姑鱼鱼糜蛋白-油脂复合凝胶特性及微观结构的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(6): 106-113. DOI:10.16429/j.1009-7848.2020.06.013.
- [13] 张予心, 蔡丹, 宋秋梅, 等. 乳清蛋白与海藻酸钠复合物凝胶特性的影响因素[J]. 中国食品学报, 2017, 17(5): 40-48. DOI:10.16429/j.1009-7848.2017.05.006.
- [14] DENG R X, MARS M, VAN DER SMAN R G M, et al. The importance of swelling for *in vitro* gastric digestion of whey protein gels[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127182. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127182.
- [15] ROCKWELL P N, MANEVAL J E, VOGEL B M, et al. Water diffusion and uptake in injectable ETTMP/PEGDA hydrogels[J]. The Journal of Physical Chemistry. B, 2023, 127(22): 5055-5061. DOI:10.1021/acs.jpcc.3c00861.
- [16] NICOLE M. 酸诱导和盐诱导的软豆腐型大豆蛋白凝胶的凝胶性质、流变性能、微结构及感官特征[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 25-30.
- [17] 赵海波. 硫酸钙诱导热变性大豆蛋白凝胶的影响因素及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 30-40.
- [18] 陶祥婕, 胡萍. 复合菌种发酵黄浆水的风味品质分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(11): 308-318. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036364.
- [19] TU C H, TANG S J, AZI F, et al. Use of kombucha consortium to transform soy whey into a novel functional beverage[J]. Journal of Functional Foods, 2019, 52: 81-89. DOI:10.1016/j.jff.2018.10.024.
- [20] LI J L, QIAO Z H, TATSUMI E, et al. A novel approach to improving the quality of bittern-solidified tofu by W/O controlled-release coagulant. 2: using the improved coagulant in tofu processing and product evaluation[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(7): 1801-1808. DOI:10.1007/s11947-012-0849-y.
- [21] AHMADI E, VASILJEVIC T, HUPPERTZ T. Influence of heating temperature and pH on acid gelation of micellar calcium phosphate-adjusted skim milk[J]. Foods, 2024, 13(11): 1724. DOI:10.3390/foods13111724.
- [22] 党辉. 乳酸菌和酵母菌混合发酵黄浆水对豆腐品质的影响机制[D]. 陕西师范大学, 2022: 25-35.
- [23] 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]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 92: 106258. DOI:10.1016/j.ultsonch.2022.106258.

- [24] SAOWAPARK S, APICHARTSRANGKOON A, BELL A E. Viscoelastic properties of high pressure and heat induced tofu gels[J]. Food Chemistry, 2008, 107(3): 984-989. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.08.091.
- [25] LIU X Y, JI L, ZHANG T, et al. Effects of pre-emulsification by three food-grade emulsifiers on the properties of emulsified surimi sausage[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 247: 30-37. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2018.11.018.
- [26] MASÍÁ C, FERNÁNDEZ-VARELA R, POULSEN V K, et al. Composition of bacterial blends for fermentation-induced pea protein emulsion gels using multi-property screening of lactic acid bacteria[J]. Food Bioscience, 2023, 56: 103333. DOI:10.1016/j.fbio.2023.103333.
- [27] XIONG W F, LI Y, LI B, et al. Relationship between gel properties and water holding of ovalbumin-carboxymethylcellulose electrostatic complex hydrogels[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 167: 1230-1240. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.11.077.
- [28] 李君, 康昕, 蒲雪丽, 等. 不同冷却温度添加氯化镁和谷氨酰胺转氨酶对大豆全粉凝胶流变性质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(8): 17-21. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191029-315.
- [29] JEONG M S, CHO S J. Effect of pH-shifting on the water holding capacity and gelation properties of mung bean protein isolate[J]. Food Research International, 2024, 177: 113912. DOI:10.1016/j.foodres.2023.113912.
- [30] VILLANUEVA M, RONDA F, MOSCHAKIS T, et al. Impact of acidification and protein fortification on thermal properties of rice, potato and tapioca starches and rheological behaviour of their gels[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 20-29. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.12.022.
- [31] WANG X F, LUO K Y, LIU S T, et al. Improvement of gelation properties of soy protein isolate emulsion induced by calcium cooperated with magnesium[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 244: 32-39. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2018.09.025.
- [32] RENKEMA J M S. Relations between rheological properties and network structure of soy protein gels[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(1): 39-47. DOI:10.1016/S0268-005X(03)00040-7.
- [33] MCMAHON D J, DU H, MCMANUS W R, et al. Microstructural changes in casein supramolecules during acidification of skim milk[J]. Journal of Dairy Science, 2009, 92(12): 5854-5867. DOI:10.3168/jds.2009-2324.
- [34] 陈令芬. 改性石膏豆腐凝固剂制备工艺研究[D]. 连云港: 江苏海洋大学, 2022: 20-30. DOI:10.44354/d.cnki.gjsuy.2022.000200.
- [35] LIU H H, CHIEN J T, KUO M I. Ultra high pressure homogenized soy flour for tofu making[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32(2): 278-285. DOI:10.1016/j.foodhyd.2013.01.005.
- [36] 倪俊杰, 傅玉颖, 李可馨, 等. 不同凝固剂诱导大豆蛋白冷凝胶的流变特性及分形结构分析[J]. 中国食品学报, 2018, 18(7): 295-305. DOI:10.16429/j.1009-7848.2018.07.036.