

pH值对大豆分离蛋白功能性质的影响及其精准调控研究

王伟宁¹ 张海荣² 王宁¹ 王立琦^{1,2} 于殿宇³ 刘峰⁴

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028; 2. 哈尔滨商业大学计算机与信息工程学院, 哈尔滨 150028;

3. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030; 4. 山东御馨生物科技股份有限公司, 滨州 136599)

摘要: 大豆分离蛋白(Soybean protein isolate, SPI)对外界环境的变化极其敏感,中和工段中pH值微小的变化就会改变蛋白质的结构和功能性质。通过添加NaOH调控凝乳的pH值,利用红外光谱和内源荧光光谱分析SPI的结构及功能性质,研究发现在中性条件下SPI具有较好的起泡性,碱性条件时SPI具有较好的乳化性,当体系pH值为7时,SPI的起泡性最佳,当体系pH值为8.5时,SPI的乳化性最佳。建立了25 L大豆SPI中和工段pH值精细调控体系,利用Matlab模拟生产过程,通过动态线性与静态非线性拟合,采用模糊自适应控制结合Wiener模型调控中和罐的加碱量,当将中和罐中pH值调控为7时,调节时间为37.4 s,生产的SPI起泡性指数为57.22%,将中和罐中pH值调控为8.5时,调节时间为33.4 s,生产的SPI乳化活性指数为69.35 m²/g,体系无超过量用碱。

关键词: 大豆分离蛋白; pH值; 功能性质; 模糊控制; Wiener模型

中图分类号: TS214.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2024)02-0363-09

OSID:



Effect of pH Value on Functional Properties of Soybean Protein Isolate and Its Precise Regulation

WANG Weining¹ ZHANG Hairong² WANG Ning¹ WANG Liqi^{1,2} YU Dianyu³ LIU Feng⁴

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China

2. College of Computer and Information Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China

3. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

4. Shandong Yuxin Biotechnology Co., Ltd., Binzhou 136599, China)

Abstract: Soybean protein isolate (SPI) exhibits remarkable sensitivity to environmental changes, particularly alterations in pH value during the neutralization process. Even minor fluctuations can have a profound impact on the structure and functional properties of the protein. Revolving around the addition of NaOH to regulate the pH value of the curd, and analysis of SPI's structure and functional attributes was done by using infrared and endogenous fluorescence spectra. It was revealed that SPI displayed excellent foaming properties under neutral conditions, while its emulsification capabilities excelled under slightly more alkaline conditions. Specifically, pH value of 7 yielded the best foaming type, while pH value of 8.5 led to superior foaming properties alongside optimal emulsification. In order to fine-tune the neutralization of a 25 L soybean SPI section, a pH value control system was established, and the entire production process was simulated by using Matlab. Dynamic linear and static nonlinear fitting techniques were employed, with a combination of fuzzy adaptive control and the Wiener model utilized to regulate the amount of alkali added to the neutralization tank. The adjustment time of 37.4 s achieved when the pH value in the neutralization tank was set to 7. Likewise, at pH value of 8.5, the adjustment time remained efficient at 33.4 s, while the SPI emulsion activity index reached 69.35 m²/g. Notably, the system successfully avoided any overshooting of alkali during the process, ensuring precise control and stability throughout. To summarize, the research emphasized the significance of pH value control during the neutralization of soybean protein isolate. The findings can provide important insights into optimizing SPI's structure and functional properties, which can have significant implications for its applications in the food and industrial sectors.

Key words: soybean protein isolate; pH value; functional properties; fuzzy control; Wiener model

收稿日期: 2023-07-22 修回日期: 2023-09-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD2100401)

作者简介: 王伟宁(1996—),女,博士生,主要从事食品科学与工程研究,E-mail: wwn961230@163.com

通信作者: 王立琦(1966—),女,教授,博士,主要从事测试计量技术及仪器研究,E-mail: hsdwlq@163.com

0 引言

大豆分离蛋白(Soybean protein isolate, SPI)是从低温脱脂豆粕中提取得到的一种高纯度大豆蛋白制品,作为原料和食品添加剂在食品工业中广泛应用^[1-3]。一般来讲,多重相态组成的食品体系往往具有更丰富的口感,因此需要蛋白在油-水体系和气-水体系中发挥稳定的作用^[4]。对于不同种类的食品,需要 SPI 不同的功能特性^[5-6]。

由于大豆蛋白是生化特性极其复杂的高分子有机物,对外界环境的变化极其敏感,在中和工段中微小的参数变化就会改变蛋白质的空间结构,从而影响其功能性、营养价值、生物化学特性等^[7-9]。在生产 SPI 的中和工段调节工艺参数能够满足产品多样化的功能需求。因此,研究 SPI 中和工段的 pH 值对功能特性的影响,在 SPI 中和工段中对 pH 值进行严格控制具有重要意义。

目前实际工业生产过程中对 SPI 乳液 pH 值控制的主要方法是 PID 单回路控制,此方法延时过高,超调量过大,难以达到对高品质产品质量的精准调控和智能化。近年来,各类优化控制策略在大豆制品 pH 值控制领域的应用已有报道。文献[10]引入粒子群优化算法进行 SPI 的 pH 值双参数模型的参数辨识,并基于 SPI 中和工段 pH 值双参数模型设计了模糊免疫 PID 控制器。在被控对象数学模型失配的情况下也能有很好的表现,但由于双参数模型简化了中和工段的复杂化学反应,建立的 pH 值模型存在精度不高的问题^[11-12]。

在数据建模中引入神经网络模型替代参数辨识的过程,是提高工艺参数控制精确度的有效方法。文献[13]在控制虾青素培育时藻液的 pH 值时引入了神经网络模型,结果表明,基于改进的 LM-BP 神经网络的 PID 控制器调节时间更短、无系统振荡且超调量小以及抗干扰能力更强。文献[14]在控制厌氧发酵过程 pH 值时利用神经网络对被控过程的逼近能力,对水解液 pH 值的变化进行辨识与学习,能够很好地辨识厌氧发酵过程水解液 pH 值的变化过程。文献[15]在控制污水 pH 值时采用神经网络在线辨识被控对象的逆模型,从而提高污水处理 pH 值控制的鲁棒性和抗干扰能力,有效地解决了中和反应 pH 值控制过程中模型参数易变的问题。

本文探究中和工段的 pH 值变化对 SPI 产品结构和功能特性的影响;设计放大中和工段的装置,利用 Matlab 程序模拟中和工段的 pH 值控制过程,通过模糊自适应结合 Wiener 模型的控制策略,调控 NaOH 的添加速度,生产不同功能的 SPI 产品。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

兼容酸沉后得到的凝乳由山东御馨生物科技股份有限公司提供。

1.2 仪器与设备

SorvallRC6Plus 型高速冷冻离心机,美国 Thermo Scientific 公司;FiveEasy 型实验 pH 计,瑞士 Mettle Toledo 公司;Alpha 1-2 LD plus 型冷冻干燥机,德国 Christ 公司;ZetasizerNanoZS 型纳米粒度电位仪,英国 Malvern Instrument 公司;F4500 型荧光分光光度计,日本日立公司;HJ-4 型多头磁力加热搅拌器,金坛市荣华仪器制造有限公司。

1.3 SPI 溶液样本的制备方法

根据文献[16]描述的方法提取 SPI。首先将脱脂大豆粉溶解于去离子水(液料比 10 mL/g)中,用 NaOH 溶液(2 mol/L)将分散液的 pH 值调节至 8.0,所得浆液连续搅拌 2 h 后 12 000 r/min 离心 20 min,收集上清液并用浓度为 2 mol/L 的 HCl 将 pH 值调至 4.5,然后再以 8 000 r/min 离心 30 min。沉淀物水洗 2 次,取相同的 5 份沉淀分别分散于水中,用 1 mol/L NaOH 溶液分别调节 pH 值为 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 和 8.5,冷冻干燥后备用。

1.4 pH 值对 SPI 结构特性的影响

1.4.1 红外光谱

根据文献[17]的方法,采用傅里叶变换红外光谱仪测定不同中和工段 pH 值处理的 SPI 二级结构。将 SPI 样品与 KBr 以体积比 1:100 充分混合,压制成薄片,然后红外光谱仪做全波段(400~4 000 cm⁻¹)扫描64次,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.4.2 内源荧光光谱

荧光光谱的测定基于文献[18]的研究。用 F4500 型荧光光度计研究了样品的三级结构。荧光发射波长范围为 320~400 nm,激发波长为 280 nm,蛋白质质量浓度恒定为 0.002 g/mL。

1.5 pH 值对 SPI 功能特性的影响

1.5.1 溶解性

溶解性的测定方法参考文献[19]的方法,取不同中和工段 pH 值处理的 SPI 样品分别分散于 10 mL 的去离子水中,磁力搅拌 30 min、8 000 r/min 离心 20 min。上清液经过适度稀释后,采用 Lowry 法测定蛋白质质量。用氮溶解指数(Nitrogen solubility index, NSI)表示溶解度,公式为

$$S = \frac{C_1}{C_2} \times 100\%$$

(1)

式中 S——蛋白质溶解度

C_1 ——上清液可溶性氮质量分数

C_2 ——样品含氮质量分数

1.5.2 持水性和持油性

持水性的测定方法参考文献[20]的方法,取不同中和工段 pH 值处理的 SPI 样品分别溶于去离子水,配制 20 mL 蛋白质质量分数为 2% 的 SPI 样品溶液,移入称量后的塑料离心管中,用转速 5 000 r/min 离心 30 min,小心除去离心管的上清液,称量此时塑料离心管质量,用持水能力 (Capacity of water holding, WHC) 表示持水性,公式为

$$C_{WH} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \tag{2}$$

式中 C_{WH} ——持水能力, %

m_1 ——塑料离心管质量

m_2 ——去除上清液后离心管质量

m ——离心管中蛋白质质量

持油性的测定方法与持水性相似^[21],将上述步骤的去离子水换为一级大豆油,用持油能力 (Capacity of fat holding, FHC) 表示。

1.5.3 乳化性和乳化稳定性

乳化性和乳化稳定性的测定方法参考文献[22]的方法,取不同中和工段 pH 值处理的 SPI 样品分别用磷酸盐缓冲液进行稀释,使其质量浓度为 2 mg/mL,以体积比 3:1 将蛋白溶液与大豆油混合,用高速分散均质器于 11 000 r/min 搅打 1 min,于 0 min 和 10 min 分别从底部吸取溶液 100 μ L,将其加入到 10 mL 0.1% 的十二烷基硫酸 (Sodium dodecyl sulfate, SDS) 溶液中混合均匀,用紫外-可见分光光度计于波长 500 nm 处分别测定吸光度,以 SDS 溶液作为空白。其乳化活性指数 (Emulsifying activity index, EAI) 和乳化稳定性指数 (Emulsification stability index, ESI) 计算公式为

$$I_{EA} = 2T \frac{A_0 N}{10\,000 \varphi L c} \tag{3}$$

$$I_{ES} = \frac{10A_0}{A_0 - A_{10}} \tag{4}$$

式中 I_{EA} ——乳化活性指数, m^2/g

I_{ES} ——乳化稳定性指数, min

N ——稀释倍数,取 100

T ——常数,取 2.303

L ——比色皿直径,取 1 cm

φ ——油相体积分数,取 25%

c ——乳化液形成前蛋白溶液质量浓度,取 10 mg/mL

A_0 、 A_{10} ——乳状液在第 0、10 分钟的吸光度

1.5.4 发泡性和泡沫稳定性

发泡性和泡沫稳定性的测定方法参考文献[23-24]的方法,稍加修改。分别取不同中和工段 pH 值处理的 SPI 1.0 g,配置成 10 mg/mL 的溶液,10 000 r/min 均质 30 s,重复 3 次。发泡性指数 (Foaming capacity index, FCI) 和泡沫稳定性指数 (Foaming stability index, FSI) 计算公式为

$$I_{FC} = \frac{V_0 - 20}{20} \times 100\% \tag{5}$$

$$I_{FS} = \frac{V_1 - 20}{V_0 - 20} \times 100\% \tag{6}$$

式中 V_0 ——均质后体积, mL

V_1 ——静置 30 min 后测得泡沫体积, mL

1.6 SPI 中和工段放大实验装置设计

SPI 中和工段主要控制参数是浆液的 pH 值或浆液浓度^[25]。本文研究的主要内容是通过实时监控 pH 值的变化情况控制 NaOH 溶液的进样量。SPI 中和工段的放大实验装置结构如图 1 所示。

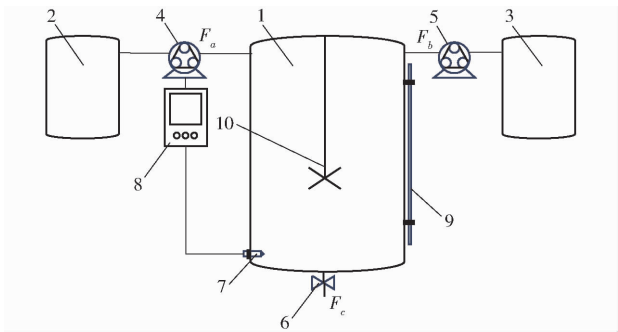


图 1 SPI 中和工段放大实验装置结构示意图

Fig.1 SPI neutralization section amplification experimental device

- 1. 中和罐 2. NaOH 罐 3. 凝乳罐 4. 碱蠕动泵 5. 凝乳蠕动泵
- 6. 出料阀 7. pH 值传感器 8. 控制器 9. 液位计 10. 搅拌器

图 1 中和罐总体积 25 L,在中和反应进行时通过液位计观察液体总体积,使其保持在 20 L。在 NaOH 罐和凝乳罐中分别制备浓度为 1 mol/L 的 NaOH 和质量浓度为 2 g/mL 的凝乳。随后分别通过碱蠕动泵和凝乳蠕动泵加入至中和罐。pH 值传感器安装在出料口,用 F_a 、 F_b 分别表示碱蠕动泵和凝乳蠕动泵处的流量 (单位 L/h), F_c 表示出料阀处流出的液体流量,其中 F_a 受控制器调控。设定模拟实验装置中处处等温且物料完全混合,排除其他生物或物理化学作用对 pH 值的影响,则整个实验装置中 $F_c = F_a + F_b$,液体总体积不变。

1.7 pH 值控制系统设计

根据 SPI 中和工段 pH 值的控制要求,设计了图 2 所示的控制方案。基本环节主要由滤波器、pH 值控制模型、pH 值被控对象模型、Wiener 模型等部

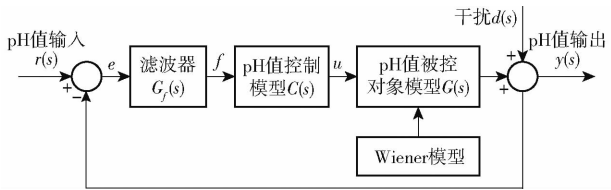


图2 中和工段系统 pH 值精细控制方案

Fig.2 Fine control scheme of pH value of neutralizing section system

分组成。整个 pH 值控制架构建立在模糊自适应控制模型与 pH 值被控对象 Wiener 模型的基础上,取 pH 值的误差作为 pH 值控制模型输入信号,并通过滤波器来抑制控制系统受到干扰或模型参数变化时出现的反馈量波动。

图2中, $r(s)$ 为系统的输入,即系统设定的 pH 值, $y(s)$ 为系统的输出, $G(s)$ 为中和工段 pH 值被控对象模型, $C(s)$ 为 pH 值控制模型, $d(s)$ 为干扰, $G_f(s)$ 为滤波器。

整个系统中输入 $r(s)$ 与输出 $y(s)$, 干扰 $d(s)$ 与输出 $y(s)$ 之间相互独立, 传递函数为

$$\frac{y(s)}{r(s)} = \frac{G_f(s)C(s)G(s)}{1 + G_f(s)C(s)G(s)} \tag{7}$$

$$\frac{y(s)}{d(s)} = \frac{1}{1 + G_f(s)C(s)G(s)} \tag{8}$$

通过控制架构可以得出系统输出为

$$y(s) = \frac{G_f(s)C(s)G(s)}{1 + G_f(s)C(s)G(s)}r(s) + \frac{1}{1 + G_f(s)C(s)G(s)}d(s) \tag{9}$$

在模型精确的情况下

$$C(s) = G^{-1}(s) \tag{10}$$

此时系统输出能够跟随系统输入值,且不受任何干扰的影响,即

$$y(s) = r(s) \tag{11}$$

1.7.1 滤波器设计

虽然希望设计控制器的被控对象模型与实际对象模型尽可能相似,但现实情况中系统运行时扰动往往是存在的,为了提高系统的鲁棒性,在控制器前端加入低通滤波器 $G_f(s)$, 低通滤波器选取最为简单有效的一阶滤波器,公式为

$$G_f(s) = \frac{1}{hs + 1} \tag{12}$$

式中, h 为滤波器可调时间常数,也是内模控制器的唯一参数,可以通过调节 h 增强控制系统稳定性和鲁棒性, h 越大,系统鲁棒性和稳定性越好,但系统响应会减慢。

1.7.2 pH 值控制模型

pH 值控制模型实现对 pH 值误差控制,以进一

步实现通过 NaOH 溶液流量对 pH 值的控制。pH 值控制模型选用传统的 PID 控制和模糊自适应控制两种方案进行对比实验。

传统 PID 控制方案选取 pH 值误差 e 的比例项、微分项和积分项作为 3 个输入变量,选取控制酸液罐和碱液罐电磁阀流量 u 作为输出变量。控制函数为

$$e(t) = y(t) - r(t) \tag{13}$$

$$u(t) = k_p \left(e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(t) dt + T_d \frac{de(t)}{dt} \right) \tag{14}$$

式中 $r(t)$ ——PID 控制方案 pH 值设定值
 $y(t)$ ——反馈的 pH 值
 t ——调控时间
 k_p ——比例系数
 T_i ——积分时间常数
 T_d ——微分时间常数

模糊自适应控制方案选取 pH 值误差 e 和 pH 值误差变化率 e_c 作为两个输入变量。表达函数为

$$e(kt) = T(k t) - T(0) \tag{15}$$

$$e_c(k t) = e(k t) - te(k t - t) \tag{16}$$

式中 $T(0)$ ——模糊自适应控制方案 pH 值设定值
 $T(k t)$ ——第 k 个 pH 值采样值

选取控制 NaOH 溶液电磁阀流量 u 作为输出变量, e 、 e_c 和 u 的语言值选为 {NB, NM, NS, ZO, PS, PM, PB}, 控制 NaOH 溶液电磁阀模糊控制规则如表 1 所示。

表 1 模糊控制规则

Tab.1 Fuzzy control rule

e_c	e						
	NB	NM	NS	ZO	PS	PM	PB
NB	NB	NB	NM	NM	NS	NS	ZO
NM	NB	NM	NM	NM	NS	ZO	PS
NS	NM	NM	NS	NS	ZO	PS	PS
ZO	NM	NM	NS	ZO	PS	PM	PM
PS	NS	NS	ZO	PS	PS	PM	PM
PM	NS	ZO	PS	PM	PM	PM	PB
PB	ZO	PS	PS	PM	PM	PB	PB

1.7.3 pH 值被控对象模型

pH 值被控对象模型中 NaOH 溶液流量与 pH 值模型使用 Wiener 模型进行构建,通过动态线性与静态非线性两部分对整个 pH 值的变化过程进行模型构建^[26]。

其中,动态线性模型根据中和工段的 Na^+ 守恒定律构建微分方程,从而建立起 SPI 中和工段时间 t 与 NaOH 浓度 c 之间的动态模型为

$$V = F_b c_0 - (F_a + F_b) c \tag{17}$$

$$V = (F_a + F_b) t \tag{18}$$

式中 V ——连续式反应釜体积
 c_0 ——氢氧化钠参加反应前的初始浓度

静态非线性模型表示的是 SPI 中和工段溶液中 NaOH 浓度与 pH 值之间的关系。经过酸沉处理得到的蛋白质 pH 值约为 4.5,随着 NaOH 溶液的加入,pH 值上升,每隔 30 s 读取其 pH 值,直至 pH 值升至 9.0 结束,共计得到 82 组实验数据。采用最小二乘法对实际测定的数据进行静态模型的拟合构建。

1.8 pH 值优化控制模型仿真分析

按照前文中所提的模型设计方法,利用 Matlab 软件进行仿真,系统参数值的选择如表 2 所示。

表 2 中和工段过程模型参数

Tab.2 Process model parameters of neutralization section

参数	数值	参数	数值
NaOH 溶液浓度/(mol·L ⁻¹)	1	体积/L	20
水的离子积常数	10 ⁻¹⁴	时间/s	1
环境温度/℃	25	滤波器冲激响应值	1.0
搅拌器转速/(r·min ⁻¹)	18	pH 值传感器测量精度	0.01

2 结果与分析

2.1 pH 偏移对 SPI 结构特性的影响

蛋白质功能性质的变化往往是空间结构变化引起的。蛋白质中各二级结构含量的变化情况能够通过傅里叶变换红外光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)监测。其中,从 1 646 cm⁻¹到 1 664 cm⁻¹的波数是 α-螺旋的吸收峰范围。1 615 ~ 1 637 cm⁻¹和 1 682 ~ 1 700 cm⁻¹的波数是 β-折叠的吸收峰范围。β-转角的吸收峰范围是 1 664 ~ 1 681 cm⁻¹,无规则卷曲的吸收峰范围是 1 637 ~ 1 645 cm⁻¹。图 3a 显示了 SPI 在不同中和工段 pH 值下 FTIR 光谱图,图 3b 为拟合出的蛋白质各二级结构的相对含量。

如图 3 所示,与酸沉工段流出的蛋白(pH 值 4.5)相比,经过中和工段不同 pH 值处理后得到的 SPI 中,α-螺旋和 β-折叠含量减少,β-转角和无规则卷曲结构含量增加。出现这样变化的原因可能是在等电点附近,蛋白质分子以两性离子形式存在,此时 SPI 结构较为紧凑,颗粒极易碰撞、凝聚而产生沉淀^[27]。在经过中和工段的碱处理后,溶液的 pH 值偏离等电点。在 pH 值 9 下处理后,β-折叠含量没有显著变化,但 β-转角含量降低,联合处理也观察到相似的趋势,可能是因为超声处理诱导的非共价相互作用被破坏,这将导致蛋白质解离。

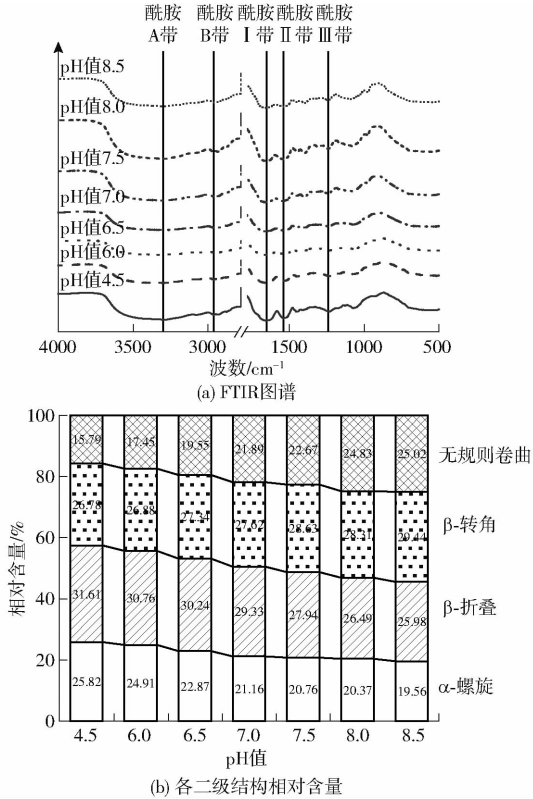


图 3 pH 偏移对 SPI 二级结构的影响

Fig.3 Effect of pH value shift on SPI secondary structure

SPI 荧光强度变化如图 4 所示。这些变化主要归因于色氨酸(Trp)残基的氧化,其根据局部环境改变构象。当荧光强度最大值对应的 λ_{max} > 330 nm 时,局部 Trp 环境是极性的,反之亦然。所有样品的 λ_{max} 均大于 330 nm,λ_{max} 无偏移,表明 pH 值的变化对 SPI 内 Trp 的极性局部环境没有影响。pH 值联合超声处理乳清分离蛋白也报道了类似的结果^[28]。与酸沉工段直接流出的 SPI(pH 值 4.5)相比,中和工段处理后获得的荧光强度提高,这是因为在碱加入后,蛋白质结构变得更加舒展,其内部疏水基团暴露在 SPI 分子表面。

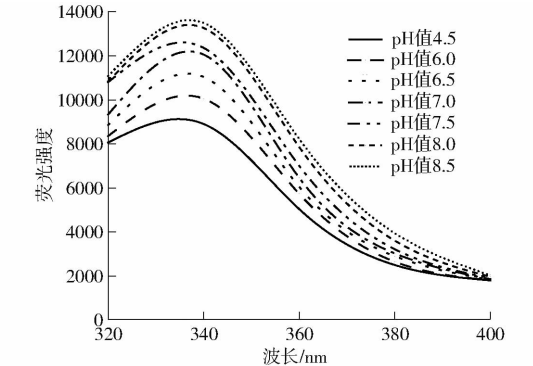


图 4 pH 值偏移对 SPI 荧光光谱图谱的影响

Fig.4 Influence of pH value shift on SPI fluorescence spectra

2.2 pH 值偏移对 SPI 功能特性的影响

按照 1.5 节中所提方法对不同中和工段 pH 值下 SPI 的溶解性、持水性、乳化性、发泡性等功能特

性进行实验。实验结果如图 5(图中不同字母表示差异显著)所示。

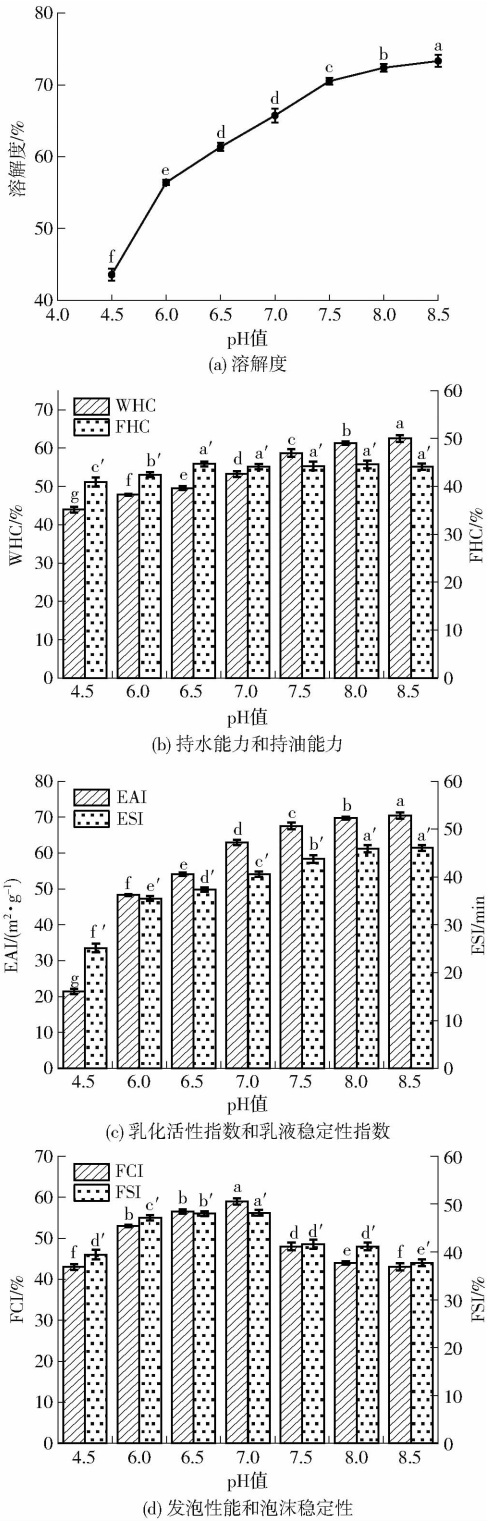


图 5 pH 值偏移对 SPI 功能特性的影响

Fig.5 Effect of pH value shift on SPI functional characteristics

一般来讲,蛋白溶解度越高,其功能性质越强,应用性更强。在实际测量过程中,通常使用氮溶解指数来表征蛋白溶解性能。不同中和工段的 pH 值对蛋白溶解度的影响如图 5a 所示。中和工段的 pH

值对 SPI 的溶解度影响极为显著,随着溶液 pH 值由酸性到中性再到偏碱性的过程, SPI 的溶解度大幅度增长,文献[29]在探究 pH 值对大米分离蛋白溶解性影响的时,也发现了类似现象。这可能是因为碱性条件下,蛋白质的结构由最初的刚性卷曲状态变为舒展的柔性状态,使得 SPI 颗粒能够在水溶液中最大程度地分散。

WHC 和 FHC 是蛋白质的两个关键功能特性,与乳化高度相关。图 5b 显示了不同中和工段的 pH 值下 SPI 的 WHC 和 FHC。随着 pH 值的升高, SPI 的 WHC 呈上升趋势。表明 pH 值对 SPI 的亲水性提高,这是因为当 SPI 颗粒溶于水时并未发生溶解,而是膨胀到最大程度可以形成网络结构并具有足够的空间保持力,有助于提高 SPI 的溶解度和乳化性。蛋白质的 FHC 与其三维结构有关,特别是非极性侧链基团分子大小、柔韧性和变性程度[30]。在中性条件下,蛋白质结构变得松散, SPI 的比表面积不同程度地增加,使其能够与更多的油成分结合并表现出较高的 FHC。当 pH 值向碱性偏移时, FHC 不再继续升高而是维持持平状态,这可能是因为 SPI 中能够吸附和容纳油脂的疏水基团和疏水腔的持油能力有限。

不同中和工段的 pH 值下 SPI 的 EAI 和 ESI 结果如图 5c 所示。与酸沉工段直接流出的 SPI 相比,经过中和工段处理得到的 SPI 的乳化性和乳化稳定性均显著提高,整体趋势与蛋白质溶解性变化趋势相似。这可能是因为电化学处理过程中蛋白的结构展开,导致疏水性残基的暴露,然而随着 pH 值的提高, EAI 和 ESI 的上升速度减缓。这可能是因为 pH 值变化引起了蛋白质结构的变化和表面疏水性的变化。当结构疏松程度较高时, SPI 颗粒之间存在的疏水相互作用会导致颗粒部分聚集,不利于其在油水界面均匀分布[31]。

由于 SPI 的空间结构发生变化,其气-液界面性能会受到影响,因此表现出不同的 FCI 和 FSI。如图 5d 所示,随着中和工段 pH 值的升高,起泡性能呈现先上升后下降的趋势。在偏中性的环境中 SPI 的发泡性能和泡沫稳定性较强。这种现象表明适度的 pH 值处理能使 SPI 在气-液界面上分布更均匀。疏水基团的暴露在一定程度上弥补了聚集体尺寸增大导致界面扩散速度的降低。同时有利于界面上多层蛋白膜的形成,增强了蛋白泡沫的稳定性[32]。

由图 5 可知,随着 pH 值的变化, SPI 的各类功能特性都会随之发生变化。因此可根据实际生产需求选择合适的处理 pH 值并实现精准控制,为特定应用场景创造所需功能的 SPI 产品。

2.3 pH 值优化控制模型仿真

按照前文所提的模型设计方法,利用 Matlab 软件进行仿真。在常规 PID 控制系统中,根据 Z - N 方法多次调参得最佳的 PID 参数进行实验。为验证优化控制策略的控制效果,将 pH 值分别设定为 2.2 节中起泡性表现较好的 7 和乳化性表现较好的 8.5,比较常规 PID 控制策略与模糊自适应控制策略的定点控制效果,结果如图 6 所示。

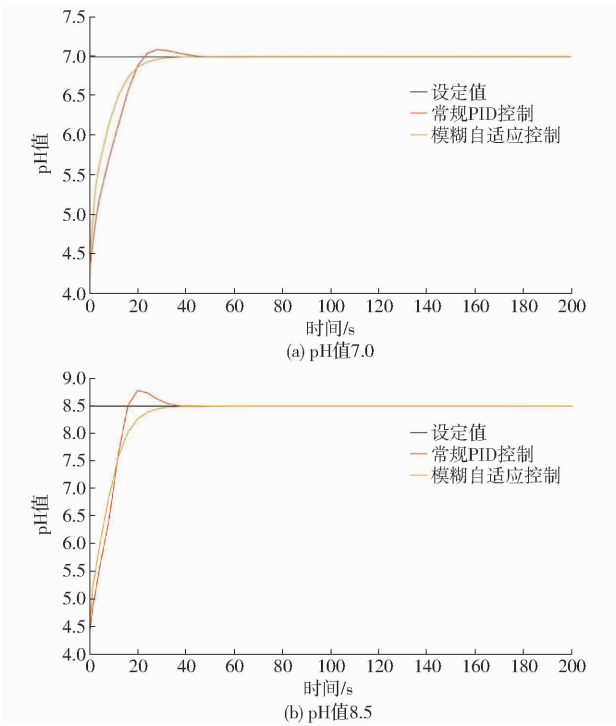


图6 PID与模糊自适应控制体系控制效果
Fig.6 Control effect of PID and fuzzy adaptive control system

在 pH 值设定为 7 时,常规 PID 控制策略超调量为 3.79%,调节时间为 48.7 s;模糊自适应控制策略无超调量,调节时间为 37.4 s。在 pH 值设定为 8.5 时,常规 PID 控制策略超调量为 3.18%,调节时间为 38.2 s;模糊自适应控制策略无超调量,调节时间为 33.4 s。上述实验结果表明模糊自适应控制策略的控制精确度和调整速率都优于常规 PID 控制策略。

2.4 模糊自适应控制策略应用效果

在实际生产过程中使用模糊自适应控制策略,将目标 pH 值设为 7 时,在出料口分 3 次取样测定

pH 值为 7.00 ± 0.01 ,调节时间为 37.13 s;将目标 pH 值设定在 8.5 时,其 pH 值为 8.50 ± 0.01 ,调节时间为 35.8 s,基本与模拟仿真结果吻合。分别测定这两个 pH 值下得到的蛋白质功能性质,结果如表 3 所示。

表3 人工调控与智能控制对 SPI 产品功能的效果
Tab.3 Effect of artificial control and intelligent control on SPI product function

参数	类别	pH 值	
		7.0	8.5
$I_{EA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	人工调控	70.43 ± 0.88	
	智能调控	69.35 ± 1.03	
I_{ES}/min	人工调控	46.04 ± 0.84	
	智能调控	45.28 ± 1.19	
$I_{FC}/\%$	人工调控	59.37 ± 0.54	
	智能调控	57.22 ± 1.75	
$I_{FS}/\%$	人工调控	45.32 ± 0.62	
	智能调控	45.01 ± 0.93	

由表 3 可知,将控制系统应用在实际生产过程中能实现对中和工段 pH 值的精准高效调控,在特定 pH 值下所生产的 SPI 具有稳定的品质。当中和工段 pH 值为 7 时,SPI 具有出色的泡沫性能,与实验室规模的 pH 值偏移实验测定值相近。当中和工段 pH 值为 8.5 时,SPI 具有出色的乳化性能,与实验室规模的 pH 值偏移实验测定值差异不显著。

3 结束语

实验证明,pH 值偏移对 SPI 的空间结构产生显著的影响,其功能性质也随之改变,通过精准调控中和工段的 pH 值,可以生产出不同功能特性的 SPI 产品。在放大的 SPI 中和工段 pH 值调控工艺中,利用基于 Wiener 模型的模糊自适应控制 pH 值系统,模糊自适应控制策略无超调量。当将中和罐中 pH 值控制为 7 时,调节时间较传统 PID 控制缩短 11.3 s,生产的产品为高起泡性的 SPI;当将中和罐中 pH 值控制为 8.5 时,调节时间较传统 PID 控制缩短 4.8 s,生产的产品为高乳化性的 SPI,实现了中和工段的智能化。

参 考 文 献

[1] ZHENG L, WANG Z J, KONG Y, et al. Different commercial soy protein isolates and the characteristics of Chiba tofu[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 110:106115.

[2] ZHANG Y, GUO X, XIONG H, et al. Effect of modified soy protein isolate on dough rheological properties and noodle qualities [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(3): 16371.

[3] ZHENG M, XIAO Y, YANG S, et al. Effect of adding zein, soy protein isolate and whey protein isolate on the physicochemical and *in vitro* digestion of proso millet starch [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(2):776 - 784.

[4] O' FLYNN T D, HOGAN S A, DALY D F M, et al. Rheological and solubility properties of soy protein isolate[J]. Molecules,

- 2021, 26(10): 3015.
- [5] LI Y, KANG Z, SUKMANOV V, et al. Effects of soy protein isolate on gel properties and water holding capacity of low-salt pork myofibrillar protein under high pressure processing[J]. Meat Science, 2021, 176: 108471.
- [6] PENG Y, KERSTEN N, KYRIAKOPOULOU K, et al. Functional properties of mildly fractionated soy protein as influenced by the processing pH[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 275: 109875.
- [7] LAURA A, YOLANDA C, LILIANA A, et al. Effect of a cryogenic treatment in the microstructure, functional and flow properties of soy protein isolate [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119: 106871.
- [8] LI C, DOU Z, MA P, et al. Effect of homogenization at a lower pressure on structural and functional properties of soy protein isolate[J]. Journal of Oleo Science, 2020, 69(11): 1417 – 1426.
- [9] LIU C, WANG X, MA H, et al. Functional properties of protein isolates from soybeans stored under various conditions[J]. Food Chemistry, 2008, 111(1): 29 – 37.
- [10] 张红敏. 大豆分离蛋白中和工段控制系统[D]. 济南: 山东大学, 2018.
ZHANG Hongmin. Neutralization reaction section control system for soybean protein isolate[D]. Ji'nan: Shandong University, 2018. (in Chinese)
- [11] MONTEIRO S R, LOPES-DA-SILVA J A. Critical evaluation of the functionality of soy protein isolates obtained from different raw materials[J]. European Food Research and Technology, 2018, 245: 199 – 212.
- [12] L'HOCINE L, BOYE J I, ARCAND Y. Composition and functional properties of soy protein isolates prepared using alternative defatting and extraction procedures[J]. Journal of Food Science, 2010, 71(3): C137 – C145.
- [13] 黄韵祺. 基于神经网络的藻液 pH 值控制系统研究[D]. 天津: 天津职业技术师范大学, 2019.
HUANG Yunqi. Study on pH control system of algal liquid based on neural network [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology and Education, 2019. (in Chinese)
- [14] 郭雨桐. 基于神经网络的沼气厌氧发酵 pH 控制方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
GUO Yutong. Research on pH control in biogas anaerobic fermentation based on neural network [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [15] 王昌业. 污水处理过程中 pH 值控制策略研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
- [16] 曾琪, 胡森, 王欢, 等. pH 值处理对黑豆分离蛋白结构、流变特性及乳化性能的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 15 – 21.
ZENG Qi, HU Miao, WANG Huan, et al. Effect of pH treatment on structure, rheological properties and emulsifying properties of black bean protein isolate[J]. Food Science, 2020, 41(22): 15 – 21. (in Chinese)
- [17] WANG W, LUO S, WANG X, et al. Structure and emulsifying properties of rice bran protein alkylated using an electrochemical reactor[J]. Food Research International, 2023, 170: 112561.
- [18] DAI S, LIAN Z, QI W, et al. Non-covalent interaction of soy protein isolate and catechin: mechanism and effects on protein conformation[J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132507.
- [19] 李杨, 闫世长, 徐静雯, 等. 超声复合碱处理大豆蛋白与 EGCG 复合物功能特性研究[J]. 农业机械学报, 2021, 52(2): 364 – 370.
LI Yang, YAN Shizhang, XU Jingwen, et al. Effects of complexation with EGCG on structural and functional properties of soybean protein treated by ultrasound-assisted alkali[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(2): 364 – 370. (in Chinese)
- [20] 邓芝串, 张晖, 张超, 等. 籽瓜种子蛋白质的持水及持油性研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(9): 49 – 54.
DENG Zhichuan, ZHANG Hui, ZHANG Chao, et al. Study on water and fat absorption of seed-watermelon's seeds protein [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(9): 49 – 54. (in Chinese)
- [21] YANG F, LIU X, HUANG Y, et al. Swirling cavitation improves the emulsifying properties of commercial soy protein isolate [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 471 – 481.
- [22] 王琳, 周国卫, 于志超, 等. pH 值偏移处理对油莎豆蛋白结构及乳化性质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 34 – 41.
WANG Lin, ZHOU Guowei, YU Zhichao, et al. Effect of pH-shifting treatment on the structure and emulsifying properties of *Cyperus esculentus* L. protein [J]. Food Science, 2020, 41(22): 34 – 41. (in Chinese)
- [23] LI J, YANG X, SWALLAH M S, et al. Soy protein isolate: an overview on foaming properties and air-liquid interface[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(1): 188 – 200.
- [24] 吴晓娟, 王晓婵, 张佳妮, 等. pH 值碱性偏移结合热处理对米糠蛋白结构和功能性质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 23 – 30.
WU Xiaojuan, WANG Xiaochan, ZHANG Jiani, et al. Effect of alkaline pH-shifting combined with heat treatment on the structural and functional properties of rice bran protein[J]. Food Science, 2021, 42(4): 23 – 30. (in Chinese)
- [25] 袁帅. 大豆液压冷榨工艺及水媒法制备大豆分离蛋白的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
YUAN Shuai. Soybean hydraulic cold pressing process and the aqueous extraction soybean protein isolate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022. (in Chinese)
- [26] JIA L, XIONG Q, LI F. Correlation analysis method based SISO neuro-fuzzy Wiener model[J]. Journal of Process Control, 2017, 58: 73 – 89.

[27] DEVNANI B, ONG L, KENTISH S, et al. Structure and functionality of almond proteins as a function of pH[J]. Food Structure,2021, 30: 100229.

[28] JIANG Z, GAO Y, LI J, et al. Consecutive pH-shift and ultrasound treatment modify the physicochemical properties of whey protein isolate[J]. International Dairy Journal,2022, 127: 105211.

[29] DAI H, ZHAN F, CHEN Y, et al. Improvement of the solubility and emulsification of rice protein isolate by the pH shift treatment[J]. International Journal of Food Science & Technology,2023, 58(1): 355 – 366.

[30] 郑环宇,孔洋,郑丽,等. 大豆蛋白-多糖复合物结构与性能及其稳定性研究[J].农业机械学报, 2022,53(6): 406 – 415.
ZHENG Huanyu, KONG Yang, ZHENG Li, et al. Effect of soybean protein – polysaccharides complexes on structure, properties and stability[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022,53(6): 406 – 415. (in Chinese)

[31] 王欣. 核诱导乳清浓缩蛋白纤维聚合物乳化性的研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2019.
WANG Xin. Study on the emulsifying properties of nuclei induced fibril polymer of whey protein concentrate[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019. (in Chinese)

[32] 徐红华,郭芮池,谢明明,等. CaCl₂ 作用下核诱导形成乳清蛋白纤维聚合物特性研究[J]. 农业机械学报, 2021,52(9): 361 – 368.
XU Honghua, GUO Ruichi, XIE Mingming, et al. Properties of CaCl₂ on nucleation-induced whey protein fiber polymer[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021,52(9): 361 – 368. (in Chinese)

(上接第 352 页)

[25] SUN X F, SUN R C, SU Y Q, et al. Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(4):839 – 847.

[26] YANG Y, JI G, XIAO W, et al. Changes to the physicochemical characteristics of wheat straw by mechanical ultrafine grinding[J]. Cellulose, 2014, 21(5):3257 – 3268.

[27] GAO C, XIAO W, JI G, et al. Regularity and mechanism of wheat straw properties change in ball milling process at cellular scale[J]. Bioresource Technology, 2017, 241:214 – 219.

[28] JI G, GAO C, XIAO W, et al. Mechanical fragmentation of corncob at different plant scales: impact and mechanism on microstructure features and enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2016, 205:159 – 165.

[29] JI G, HAN L, GAO C, et al. Quantitative approaches for illustrating correlations among the mechanical fragmentation scales, crystallinity and enzymatic hydrolysis glucose yield of rice straw[J]. Bioresource Technology, 2017, 241:262 – 268.

[30] ZHANG H, FAN Z, LI J, et al. A comparative study on enzyme adsorption and hydrolytic performance for different scale of corn stover in the course of two-step kinetics[J]. Bioresource Technology, 2019, 282:384 – 389.

[31] ZHANG H, LI J, HUANG G, et al. Understanding the synergistic effect and the main factors influencing the enzymatic hydrolyzability of corn stover at low enzyme loading by hydrothermal and/or ultrafine grinding pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2018, 264:327 – 334.

[32] GAO C, YANG J, ZHANG H, et al. Quantitative and qualitative characterization of dual scale mechanical enhancement on cellulosic and crystalline-structural variation of NaOH treated wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2020, 312:123535.

[33] GAO C, YANG J, HAN L. Systematic comparison for effects of different scale mechanical-NaOH coupling treatments on lignocellulosic components, micromorphology and cellulose crystal structure of wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2021, 326:124786.

[34] YANG J, GAO C, YANG X, et al. Effect of combined wet alkaline mechanical pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stover and its mechanism[J]. Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, 2022, 15(1):31.

[35] SLUITER A, HANMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2008.

[36] PENG Y, GARDNER D, HAN Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method[J]. Cellulose, 2011, 19(1): 91 – 102.

[37] KHAN A S, MAN Z, BUSTAM M A, et al. Impact of ball-milling pretreatment on pyrolysis behavior and kinetics of crystalline cellulose[J]. Waste and Biomass Valorization, 2015, 7(3):571 – 581.