doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.04.031

# 基于流变和电特性的豆浆凝固过程动力学解析\*

熊秀芳1 靳莉珍1 李星恕1,2 郭康权1,2

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院,陕西杨凌 712100; 2. 陕西省农业装备工程技术研究中心,陕西杨凌 712100)

摘要:凝固工序是豆腐生产的关键工序,直接影响豆腐的品质和得率。凝固温度和凝固时间是影响凝固工序的2个关键因素。为了分析凝固温度和时间对豆浆凝固过程的影响,研究了豆浆在凝固过程中流变特性的在线检测方法,采用电阻抗图谱法和动态流变法检测豆浆在凝固过程中电特性和流变特性的变化,建立了不同凝固温度下电特性和流变特性的关系模型。结果表明,电阻抗图谱法和动态流变法均能分析豆浆的凝固过程,其过程由两段一级反应组成且符合连续一级反应模型;第1段反应速率随着温度的增加而增大,是第2段反应速率的10多倍;根据电阻率、弹性模量和黏性模量计算得到活化能分别为17.82、112.90、53.72 kJ/mol,表明豆浆在凝固过程中流变特性的变化受温度的影响更大。电特性测量提供了豆浆在凝固过程中流变特性的在线检测方法。

关键词:豆浆 凝固过程 流变特性 电阻抗图谱

中图分类号:TS214.2 文献标识码:A 文章编号:1000-1298(2015)04-0211-08

# Kinetic Model of Coagulation Process of Soymilk Gel Based on Electrical and Rheological Properties

Xiong Xiufang<sup>1</sup> Jin Lizhen<sup>1</sup> Li Xingshu<sup>1,2</sup> Guo Kangquan<sup>1,2</sup>

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China
 2. Shaanxi Engineering Research Center for Agricultural Equipment, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: To determine the effect of coagulation time and temperature on coagulation process of soymilk and develop a method to online evaluate soymilk gel's qualities nondestructively, electrical impedance spectroscopy (EIS) and rheological measurement (elastic modulus G' and viscous modulus G'') were employed to analyze the coagulation process. Phase angle of soymilk mixture increased drastically at low frequencies and then gradually reached around zero at high frequencies in each tested time course, and 10 kHz was chosen to evaluate soymilk coagulation process as an optimum frequency. Normalized volume resistivity at 10 kHz initially increased sharply and then gradually approached to an equilibrium state for each temperature course. The similar tendency was observed for rheological properties during soymilk coagulation process. Electrical impedance spectroscopy measurement was useful in determination of the endpoint of soymilk coagulation process. The coagulation process of soymilk was divided into two stages which were considered as two successive first-order reactions. The activation energy values calculated by volume resistivity, elastic modulus and viscous modulus were 17.82, 112.90 and 53.72 kJ/mol, respectively. The rheological properties were affected more greatly by coagulation temperature than EIS properties. Good agreements between volume resistivity and rheological properties were ascertained by the linearity of plot at all coagulation temperatures. Therefore, electrical impedance spectroscopy measurement can provide a method for determining the endpoint of soymilk coagulation process, which was also a simple, fast and realtime approach for monitoring the rheological properties of soymilk gel.

Key words: Soymilk Coagulation process Rheological properties Electrical impedance spectroscopy

收稿日期:2014-07-01 修回日期:2014-08-20

<sup>\*</sup> 公益性行业(农业)科研专项资助项目(201003063-07)和中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(Z109021106、Z109021303) 作者简介: 熊秀芳,讲师,主要从事农产品加工与品质检测研究, E-mail; xiufang-xiong@ nwsuaf. edu. cn

通讯作者: 李星恕, 副教授, 主要从事农产品加工过程控制与品质无损检测研究, E-mail: xingshu-li@ nwsuaf. edu. cn

#### 引言

凝固工序是豆腐加工过程中最重要的工序,它 决定着豆腐凝胶的品质。凝固工序中,由于工艺参 数不确定,大多靠操作者经验,因此不同操作者或同 一操作者不同时间生产出的豆腐质量都不相同,这 些都导致生产的豆腐质量不稳定。目前对豆浆凝固 过程的研究较少,为了实现豆腐的自动化、规格化和 标准化生产,有必要研究豆浆在凝固过程中的凝固 机理。

凝固温度和凝固时间是影响豆浆凝固过程的 2 个关键因素,控制豆浆的凝固温度和凝固时间可以 在线调控豆浆的凝固过程,从而调节其品质<sup>[1-4]</sup>。 因此研究凝固温度和时间对豆浆凝固过程的影响非 常必要。迄今为止,只有 Kohyama 等<sup>[5]</sup>研究了大豆 蛋白溶液凝固过程中凝固温度和时间对其动态黏弹 性变化的影响,并用一级动力学方程分析其凝固过 程;大部分学者只是研究凝固温度、凝固时间、豆浆 浓度、凝固剂浓度和种类等加工工艺条件对豆腐凝 胶最终品质(硬度)和产量的影响<sup>[6-10]</sup>,对豆浆凝固 过程影响的文献鲜有报道。

农产品在加工过程中成分和结构会发生改变, 进而引起其电特性变化,因此电阻抗图谱法 (Electrical impedance spectroscopy,EIS)能够分析和 监测农产品的加工过程。电特性与农产品的物理特 性易于关联,具有简单、无损、易于在线测量等特 点<sup>[11-13]</sup>。近年来,电阻抗图谱法被用来评价加热过 程中(5~85℃)牛肉蛋白质的变性程度<sup>[12]</sup>、在线监 控酸奶加工过程中的 pH 值及酸度的变化<sup>[11]</sup>和检 测贮藏过程中鱼肉的新鲜度<sup>[13]</sup>等,具有很好的效 果。豆浆在凝固过程中凝固剂和蛋白质分子及蛋白 质侧链间发生化学反应,这些化学反应必然会导致 豆浆电特性的变化<sup>[14-15]</sup>,因此可以用电阻抗图谱法 检测豆浆的凝固过程<sup>[16-17]</sup>。

本文通过检测豆浆在凝固过程中流变特性和电 特性的变化,分析凝固温度和凝固时间对豆浆凝固 过程的影响,研究豆浆在凝固过程中流变特性的在 线检测方法,为豆腐加工自动化装备的研发提供参 考。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

精选大豆(陕豆125)100g,用蒸馏水冲洗3次 后沥干,按蒸馏水与干大豆的质量比6:1加入600g 蒸馏水,在室温(20℃)下浸泡12h。浸泡结束后, 将剩余的蒸馏水倒出、大豆沥干。先把膨胀的大 豆倒入磨浆机中,然后把剩余的蒸馏水连续均匀 地添加到大豆中研磨。研磨第1遍时加入剩余蒸 馏水的1/2,其余1/2蒸馏水与第1遍的豆渣混合 后研磨第2遍。把第1遍豆浆和第2遍豆浆混合 后用120目的尼龙网过滤,得到生豆浆。加热生 豆浆至95℃并保持5min,得到豆浆。将豆浆倒入 不锈钢容器中放入冰水中冷却,最后放入4℃冰箱 内备用。

采用常压干燥法(GB 5009.3—2010)测得豆浆的固形物质量分数为11.4%,pH 值为 6.52。

#### 1.2 试验方法

1.2.1 豆浆电特性测量及其电阻率计算

测试系统如图 1 所示,由计算机、阻抗测试仪 (Hitester3532-50 型,日置公司,日本)、凝固槽和水 浴槽(HHD-2 型,上海比朗仪器有限公司)组成。 凝固槽用厚为 5 mm 的耐热有机玻璃板制成,装入 厚度为 0.5 mm 的钛钢平行电极后其内部空间尺寸 为 50 mm × 50 mm × 50 mm。阻抗测试仪通过同轴 测试线与钛钢电极相连,由计算机控制连续测量凝 固槽内豆浆的电阻抗和相位角等电特性参数并存储 在计算机中。



图 1 电特性测试系统

Fig. 1Experimental system of electrical measurement1. 豆浆2. 温度仪3. 阻抗测试仪4. 计算机5. 水浴槽6. 凝固槽7. 测量电极8. 热水

试验时首先把 89 mL 豆浆注入凝固槽,将其放入 75、80、85℃热水浴中加热,为了保证豆浆内部温度均匀且防止热水进入,水浴槽内水平面要高于凝固槽内豆浆平面并低于凝固槽高度。用 testo950 型温度仪(德图仪器,德国)连续测量豆浆中心温度,待温度平衡(豆浆温度和水浴温度相同)后,立刻加入1 mL 新鲜配制的葡萄糖酸内酯(Glucono-δ-lactone,GDL)溶液,使豆浆中最终的 GDL 质量分数为0.25%。GDL 凝固剂加入豆浆的时间设为凝固起始时间。当凝固进行到0、3、10、20、30、40、50、60 min 时,计算机控制阻抗测试仪连续测量豆浆在9个频率点下的电阻抗和相位角。测量电压为1V,频率范围为42 Hz~20 kHz。

重新准备试样,每隔 20 s 测量豆浆在频率

10 kHz下的电阻抗和相位角,测量时间为 60 min。 保持豆浆温度分别在 75、80、85℃,重复上述 2 个测 试过程各 3 次。为了防止凝固过程中槽内水分的蒸 发,测量过程中用保温泡沫板制作的槽盖覆盖凝固 槽。

钛钢电极和豆浆直接接触,电阻抗测试时在电极表面形成双电层。双电层具有电容的特性<sup>[18]</sup>,豆浆具有电阻特性,则测得的豆浆阻抗包括电极的容抗和豆浆的电阻。不同频率下豆浆-电极系统的电阻和容抗分别为<sup>[19-20]</sup>

$$R = |Z|\cos\theta \tag{1}$$

$$X = |Z|\sin\theta \tag{2}$$

式中 R——豆浆的电阻, $\Omega$ 

$$X$$
——容抗, $\Omega$   $\theta$ ——相位角,(°)

|Z|——豆浆的阻抗测量值, $\Omega$ 

豆浆的电阻率计算公式为

$$\rho = \frac{RA}{L} \tag{3}$$

式中  $\rho$ ——豆浆的电阻率, $\Omega$ ·m

A——豆浆和加热槽的接触面积,m<sup>2</sup>

L----电极间距,m

1.2.2 凝固过程中豆浆的流变特性测量

为了研究豆浆在凝固过程中流变特性的变化, 对加有凝固剂的豆浆在不同凝固温度下进行动态扫 描试验。

动态流变试验采用应变控制型流变仪 (Advanced Rheometer-1000ex,TA公司,美国),在平 行板模式下进行试验,平行板直径为40 mm。下平 板珀尔贴和上平板转子均连接加热系统,能对物料 进行快速加热,加热温度由计算机进行控制。试验 时首先将珀尔贴加热到需要温度,再将待测试样加 在珀尔贴中间,调节上平板位置至1000 µm 处,刮 掉平板周围压出的多余试样,在样品的裸露部分添 加一层硅化油(防止高温时水分的蒸发),然后进行 试验。

根据动态应变扫描试验结果,保证试验在线性 黏弹性范围内,频率取0.5 Hz,在凝固温度为75、80 和85℃时分别对豆浆进行3次动态扫描,扫描时间 为40 min。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 凝固过程中豆浆的电阻抗测量频率确定

凝固温度 80℃时,凝固过程豆浆相位角随频率 的变化如图 2 所示。

由图 2 可知:在不同凝固时刻,相位角随着测量频率的增加快速减小;超过 10 kHz 时,豆浆的相位



图 2 80℃凝固过程中时豆浆的相位角随频率变化 Fig. 2 Change of phase angle with process of soymilk coagulation at 80℃

角在不同凝固时刻均为 0°;同一频率下豆浆的相位 角随凝固时间的增加而减小,凝固 30 min 后各频率 扫描曲线几乎重合。凝固温度为 75℃和 85℃时相 位角随频率和时间的变化趋势与 80℃时相同,这里 没有给出其变化图。

测量豆浆的电阻抗时,电极表面形成的双电层 会引起电极极化,并表现出电容的特性<sup>[18]</sup>。低频时 双电层引起的容抗很大,高频时很小甚至为零;相位 角的正切为容抗和豆浆电阻的比值,所以相位角随 着测量频率的增加而减小直至为0°。凝固过程中, 凝固剂的阳离子(GDL 溶解分离出的H<sup>+</sup>)会中和蛋 白质侧链上的负电荷<sup>[15-16]</sup>,电极极化程度随着离子 的减少而减小<sup>[18]</sup>,容抗会减小,因此随着凝固的进 行相位角也减小。

测量频率为 10 kHz 时豆浆的相位角在不同凝 固时刻均为 0°,由式(2)可知,电极的容抗也为零, 所以在该频率下电极表面形成的双电层对豆浆电阻 抗没有影响,电阻抗的变化是由豆浆的凝固反应引 起的。因此,选择 10 kHz 作为最优频率来分析豆浆 的凝固过程。

## 2.2 豆浆凝固过程的电阻率解析

不同凝固温度时豆浆的电阻率随凝固时间的变 化如图 3 所示。由图 3 可知,凝固温度越高,豆浆的 电阻率越小;在同一凝固温度下,电阻率随着凝固过 程的进行先快速增加后趋于平衡。

不同凝固温度时,整个凝固过程的豆浆电阻率 值差别很大,其变化趋势在一个图中很难比较,因 此,采用电阻率的归一化值来分析豆浆的凝固过程。 归一化电阻率的计算公式为

$$\phi = \frac{\rho_i - \rho_0}{\rho_\infty - \rho_0} \tag{4}$$

式中  $\rho_i$ ——不同凝固时刻的电阻率, $\Omega$ ·m

 $ho_0$ —最初的电阻率, $\Omega$ ·m

$$\rho_{\infty}$$
 ——凝固结束的电阻率, $\Omega$ ·m





不同凝固温度下,归一化电阻率随凝固时间的 变化如图4所示。



at different temperatures

由图 4 可知,最初归一化电阻率上升很快,然后 缓慢增加最后逐渐趋于恒值。凝固温度对凝固过程 影响很大:凝固温度为 85℃时,30 min 时归一化电 阻率就趋于1,这时豆浆的电阻率和凝固结束时的 电阻率相等,表示凝固结束;80℃时需要 40 min, 75℃时凝固结束需要 50 min。因此,归一化电阻率 不仅可以检测豆浆的凝固过程,而且能够确定豆浆 凝固的终点。

不同温度下归一化电阻率与其变化率的关系曲 线如图 5 所示。



Fig. 5 Normalized resistivity  $\phi$  and  $\Delta \phi / \Delta t$  curves for soymilk-GDL solutions at different temperatures

由图 5 可知,不同温度下的凝固过程都包括 2 段直线,每段直线代表一个一级反应阶段,因此豆浆 的凝固过程应为包括 2 个一级反应的连续一级反 应。2 个反应阶段的斜率都随着凝固温度的增加而 增加,但是与第 1 反应阶段相比,第 2 反应阶段受凝 固温度的影响不大,几乎重叠在一起。比较图 4 和 图 5 可知,第 1 反应阶段对应着归一化电阻率急剧 增加的阶段,第 2 反应阶段对应着归一化电阻率缓 慢增加直至平衡的阶段。

由上述分析可知,在凝固过程中,豆浆的归一化 电阻率的变化曲线符合连续一级反应模型,其反应 经验方程式为<sup>[14]</sup>

$$\phi = \phi_{sat} \left[ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]$$
(5)

式中  $\phi_{sat}$ ——归一化电阻率饱和值

 $k_1$ ——第1阶段的反应速率常数,s<sup>-1</sup>

 $k_2$ ——第2阶段的反应速率常数,s<sup>-1</sup>

t----凝固时间,s

2 段反应的速率常数由最小二乘法拟合曲线计 算得到。不同凝固温度下的归一化电阻率试验值和 拟合值如图 5 所示。

为分析凝固温度对 2 个反应阶段速率常数的影响,本文采用阿伦尼乌斯模型(Arrhenius model)进一步描述速率常数与温度之间的关系<sup>[21-23]</sup>,即

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{6}$$

式中 k——2个阶段的反应速率常数,s<sup>-1</sup>

A----指前因子,s<sup>-1</sup>

 $E_a$ ——反应的活化能, kJ/mol

R——气体常数,8.314 J/(mol·K)

T----绝对温度,K

根据式(5)可得到不同凝固温度下 2 个阶段的 反应速率  $k_1$ 和  $k_2$ ,如表 1 所示。2 个反应速率都随 凝固温度的增加而增加,第 1 阶段反应速率  $k_1$ 约为 第 2 阶段反应速率  $k_2$ 的 10 倍。根据不同温度下的 凝固反应速率值,以  $\ln k$ 和 1/T 作线性回归,直线的 斜率为 –  $E_a/R$ ,截距为  $\ln A$ ,可求出活化能  $E_a$ 和指 前因子  $A_o$ 

图 6 为凝固过程第 1 阶段反应速率的 Arrhenius 图,直线的斜率为 - 2.143 2 × 10<sup>3</sup>,计算出的活化能 为 17.82 kJ/mol;依据同样的方法计算出第 2 阶段 反应的活化能为 50.88 kJ/mol,第 2 阶段反应活化 能为第 1 阶段反应活化能的 3 倍,如表 1 所示。 Kohyama 等向 11S 大豆蛋白溶液中添加 GDL 凝固 剂,分析凝固过程中其黏弹性变化,提出大豆蛋白凝 固过程一级动力学反应模型,计算得到活化能为 15 kJ/mol,与本研究所得数据为同一数量级<sup>[24]</sup>。因 此,凝固过程中电阻率的变化可被用来分析豆浆的 凝固反应,评估温度对凝固过程的影响。

表 1 豆浆凝固过程中 2 段反应的动力学参数					
Tab. 1 Kinetics parameters in two stages during coagulation process of soymilk					
参数	温度/℃	反应速率 $k_1/s^{-1}$	反应速率 $k_2/s^{-1}$	饱和值	活化能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
归—化电阻率 φ	75	0. 833 76	0. 065 28	1.02	17.82(第1阶段) 50.88(第2阶段)
	80	0. 916 41	0. 088 37	1.00	
	85	0. 990 11	0. 106 59	0. 99	
弹性模量 G'/Pa	75	0.20554	0.01608	17 305	
	80	0. 729 59	0. 019 88	21 132	112.90(第1阶段)
	85	1. 305 29	0. 018 60	19 205	
	75	0.28416	0. 035 64	4 948. 5	
黏性模量 G"/Pa	80	0. 423 17	0.04169	9 057. 7	53.72(第1阶段)

0.03816



85

0.65622

#### 2.3 豆浆凝固过程的流变特性解析

由于凝固温度高,帕尔贴上的豆浆样品四周水 分易于蒸发而干结,造成测量误差,因此豆浆凝固过 程的流变特性检测时间为40 min。不同凝固温度, 豆浆的黏弹性(弹性模量 G'和黏性模量 G") 随凝固 时间的变化分别如图 7 和图 8 所示。由图 7 和图 8 可知,不同温度下豆浆的黏弹性的变化可分为2阶 段:第1阶段为凝固初期,弹性模量 G'和黏性模量 G"急剧增加;第2阶段随着凝固的进行,豆浆的黏弹 性增加变缓最后趋于定值。因此,在凝固过程中,豆 浆的黏弹性与其归一化电阻率的变化趋势相同。为 了验证豆浆在其凝固过程中黏弹性(弹性模量 G'和 黏性模量 G'')的变化是否符合连续一级反应,本文 使用连续一级反应方程式(5)对其进行了拟合计 算,相应地,方程左端为豆浆的黏弹性(G'、G''),右 端饱和值换为黏弹性饱和值(G',,,G",,)。弹性模量 和黏性模量的试验值和拟合值分别如图 7 和图 8 所 示,3个温度下的拟合决定系数均高于0.97,因此豆 浆的黏弹性随凝固时间的变化曲线符合连续一级反 应模型。

不同温度下拟合得到的黏弹性饱和值(G'sat、

G<sup>r</sup><sub>sat</sub>)、2 段反应的反应速率 k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub> 如表 1 所示。与 归一化电阻率计算的反应速率相比,通过黏弹性计 算的 2 阶段反应速率尤其是第 2 阶段反应速率明显 偏小;第 1 阶段反应速率随着凝固温度的升高而增 加更快。凝固温度由 75℃增加到 85℃,弹性模量 G<sup>r</sup>表示的第 1 阶段反应速率增加了 6 倍多;黏性模 量 G<sup>r</sup>表示的第 1 阶段反应速率增加了 2 倍多。由 表 1 可知,相比于其他 2 个凝固温度,凝固温度为 80℃时豆浆的黏弹性饱和值最大。因此只是提高凝 固温度并不能增加豆腐凝胶的流变特性,为了得到 黏弹性较大的豆腐凝胶,应该适当控制第 1 反应阶 段的凝固温度和反应速率。

7 589.4



Fig. 7 Successive reaction kinetics fitting of G'

根据不同温度下黏弹性反映的凝固过程第1阶段的反应速率 k<sub>1</sub>,采用阿伦尼乌斯模型,分别求出其活化能。弹性模量 G'的活化能为112.90 kJ/mol, 黏性模量 G"的活化能为53.72 kJ/mol,结果如表1 所示。Chang 等<sup>[25]</sup>利用一级动力学反应模型,计算 的豆腐凝胶弹性模量的活化能为43.4 kJ/mol,本研 究所得活化能值较大。由表1可知,通过归一化电 阻率计算的豆浆凝固过程2段反应的活化能远小于



Fig. 8 Successive reaction kinetics fitting of G''

黏弹性反映的活化能,活化能越大表示反应对温度 的依赖越高<sup>[21-25]</sup>,所以,归一化电阻率反映的反应 速率受温度的影响较小,而黏弹性反映的反应速率 受温度影响较大。在豆浆加热凝固过程中,第2阶 段反应速率 k<sub>2</sub> 差别不大,没有明显变化规律,在此 没有进行回归计算。

### 2.4 豆浆电阻率与其流变特性的关系

由以上分析可知,豆浆在加热凝固过程中的电 阻率和弹性模量 G'、黏性模量 G"的变化趋势相同, 均能反映豆浆的凝固过程,均能用连续一级反应经 验方程模拟,因此它们之间存在一定的关系。

电阻率容易实现在线自动测量,弹性模量 G'、 黏性模量 G"更能体现豆浆在凝固过程中内部发生 的变化及得到的凝胶品质<sup>[26-27]</sup>。但是动态黏弹性 的在线检测比较困难,因此为了适应豆腐生产自动 化检测的需要,实现豆腐凝胶凝固过程中的品质自 动在线监测,本文对电阻率和弹性模量 G'、黏性模 量 G"之间的关系进行了研究。凝固温度不同时,凝 固过程中同一时刻豆浆的电阻率分别与弹性模量 G'和黏性模量 G"之间的线性方程如图 9 和图 10 所 示。









时,豆浆凝固过程中其黏弹性与电阻率间的决定系 数在 0.98 以上;凝固温度在 85℃时,决定系数在 0.90 以内,原因是动态扫描试验中,由于加热温度 高、时间长,致使豆浆水分蒸发引起测量误差。所 以,豆浆凝固过程中,豆浆电阻率的变化能够反映其 黏弹性的变化。通过检测豆浆的电特性,可以提供 一种凝固过程中豆腐凝胶流变特性的实时检测方 法。

### 3 讨论

豆腐凝胶加工过程中包括 2 个重要的加热工 序:一是生豆浆加热得到豆浆;二是豆浆加热凝固成 豆腐凝胶<sup>[4]</sup>。

生豆浆加热,使大豆蛋白变性得到豆浆,这是豆 腐凝胶形成的必要条件。生豆浆是把大豆浸泡后, 经过研磨和过滤得到的胶体溶液。生豆浆中大豆蛋 白主要有 11S 大豆球蛋白和 7S 大豆球蛋白,对应的 热变性温度分别为90℃和70℃<sup>[3,9]</sup>。大豆油脂作为 大豆蛋白颗粒的一部分,与大豆蛋白结合存在于溶 液中<sup>[14-17]</sup>。生豆浆被加热到 95℃时,豆浆中的大 豆蛋白完全变性,球状结构展开形成松散的线性大 分子,原来位于球蛋白结构内部的疏水性氨基酸残 基侧链被暴露出来<sup>[3]</sup>。同时大豆油脂与大豆蛋白 颗粒分离,分散在豆浆中,变性蛋白质分子重新组合 形成蛋白质颗粒和可溶性蛋白质<sup>[15-16]</sup>。由于存在 一SH 和疏水性氨基酸残基侧链,变性的大豆蛋白带 负电<sup>[3,5,9]</sup>。因此豆浆溶液是含有蛋白质颗粒、油脂 球、可溶性蛋白质和矿物质等的水溶胶<sup>[4,15,28]</sup>。

向豆浆内添加 GDL 凝固剂,加热凝固就形成了 豆腐凝胶。凝固剂 GDL 溶于水会分解成葡萄糖酸, 产生游离的 H<sup>+[5,16]</sup>。与可溶性蛋白质相比,蛋白 质颗粒对 H<sup>+</sup>更敏感,H<sup>+</sup>优先中和蛋白质颗粒表面 的负电荷,这样蛋白质颗粒间的静电斥力减弱,疏水 性相互作用增强,促进了蛋白质颗粒间的凝 结<sup>[3,15-16]</sup>。油脂球表面存在油脂蛋白并且分散在 溶液中,所以被蛋白质颗粒包围着的油脂球凝 结<sup>[15-16]</sup>。这就是豆浆凝固过程的第1阶段反应,由 于H<sup>+</sup>中和蛋白质颗粒表面的负电荷,所以电阻率 增加很快;随着温度的增加,离子更加活跃,化学反 应更快,分子间静电斥力减弱更快,更有利于蛋白质 颗粒间的凝结,反应时间缩短。随着凝固时间的增 加,可溶性蛋白质相互结合形成新的蛋白质颗粒,进 而与凝结的蛋白质颗粒结合,最终形成具有强保水 性的三维蛋白质分子网络结构<sup>[29-30]</sup>。在这个阶段, 由于可溶性蛋白质的凝结速度较慢,电阻率缓慢增 加直至趋于恒值。这是豆浆凝固的第2阶段反应, 反应速率小,时间较长。因此,利用大豆蛋白的凝固 机理可以解释豆浆凝固过程的2个阶段。

微观上的化学反应只要发生,豆浆的电阻率就 会变化;只有化学反应达到一定程度后才能从宏观 上表现为黏弹性的变化,因此电阻率表现出的反应 速率要比黏弹性反映的2阶段反应速率都要大。第 2阶段反应主要是可溶性蛋白质相互结合形成新的 蛋白质颗粒,虽然微观上反应在进行,但由于量太 少,始终没有在宏观上表现出来,所以黏弹性的变化 不显著,黏弹性反应的第2阶段速率非常小,几乎不 随温度变化。凝固温度为85℃时,第1阶段反应速 率过快,蛋白质颗粒的凝结物把可溶性蛋白质相互 隔离开来,影响豆浆凝固过程的第2阶段反应,妨碍 豆腐凝胶的形成,因此85℃时豆腐凝胶的黏弹性饱 和值反而比80℃时要小。

#### 4 结论

(1)测量频率为10 kHz时,豆浆-电极系统的 相位角为0°,能有效消除双电层对测量阻抗的影 响,并能够用来分析豆浆的凝固过程。电阻抗测量 可以确定豆浆凝固的终点。

(2) 豆浆的凝固过程包括 2 段一级反应,且符 合连续一级反应模型,第 1 阶段反应速率随着温度 的增加而增大,第 2 阶段反应速率受温度的影响很 小。根据电阻率、弹性模量和黏性模量计算所得第 2 阶段反应活化能为 17.82、112.90 和 53.72 kJ/mol, 表明凝固过程中豆腐凝胶流变特性的变化受温度的 影响更大。

(3)建立了不同温度下流变特性和电特性的关系模型。电特性测量提供了一种凝固过程中豆腐凝胶品质的在线检测方法。

- 参考文献
- 1 Murdia L K, Wadhwani R. Effect of processing parameters on texture and yield of tofu [J]. Asian Journal of Food and Agroindustry, 2010, 20(3): 232 - 241.
- 2 Cai T, Chang K. 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.
- 3 Wang L, Li D, Tatsumi E, et al. Application of two-stage ohmic heating to tofu processing [J]. Chemical Engineering and Processing, 2006, 46(5): 486-490.
- 4 Toyoda K, Li X. Monitoring of tofu coagulation process by an integrated electrical sensing and ohmic heating [C] // Proceedings of the XVII World Congress of the International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering (CIGR), 2010: 1-10.
- 5 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.
- 6 Guo S, Ono T. The role of composition and content of protein particles in soymilk on tofu curding by glucono-δ-lactone or calcium sulfate[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(4): 258 262.
- 7 Ishiguro T, Ono T, Wada T, et al. Change in soybean phytate content as a result of field growing conditions and influence on tofu texture [J]. Bioscience Biotechnology, and Biochemistry, 2006, 70(4): 874 880.
- 8 Lee C, Rha C. Microstructure of soybean protein aggregates and its relation to the physical and textural properties of the curd [J]. Journal of Food Science, 1978, 43(1): 79-84.
- 9 Liu Z, Chang Sam K C, Li L, et al. Effect of selective thermal denaturation of soybean proteins on soymilk viscosity and tofu's physical properties [J]. Food Research International, 2004, 37(8): 815-822.
- 10 Toda K, Takahashi K, Ono T, et al. Variation in the phytic acid content of soybeans and its effect on consistency of tofu made from soybean varieties with high protein content[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(2): 212 219.
- 11 Kitamura Y, Toyoda K, Bosoon P. Electric impedance spectroscopy for yogurt processing [J]. Food Science and Technology Research, 2000, 6(4): 310-313.
- 12 Brunton N P, Lyng J G, Zhang L, et al. The use of dielectric properties and other physical analyses for assessing protein denaturation in beef biceps femoris muscle during cooking from 5 to 85℃ [J]. Meat Science, 2006, 72(2): 236 244.
- 13 Niu J, Lee J. A new approach for the determination of fish freshness by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(5): 780 - 785.
- 14 Li X, Ihara I, Toyoda K. Coagulation process of soymilk characterized by electrical impedance spectroscopy[J]. Journal of Food

Engineering, 2011, 105(3): 563 - 568.

- 15 Ono T. The mechanism of soymilk and tofu formation from soybean, and the factors affecting the formation [J]. Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology, 2008, 55(2): 39-48.
- 16 Guo S, Ono T. The role of composition and content of protein particles in soymilk on tofu curding by glucono-δ-lactone or calcium sulfate[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(4): C258 C262.
- 17 熊秀芳,李星恕,郭康权,等. 豆浆凝固过程的有限元解析[J]. 农业机械学报, 2011, 42(12): 158-163. Xiong Xiufang, Li Xingshu, Guo Kangquan, et al. FEM analysis and validation of ohmic heating process of soymilk[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(12): 158-163. (in Chinese)
- 18 Grimnes S, Martinsen Φ G. Bioimpedance & bioelectricity basis [M]. Tokyo: Academic Press, 2000: 138-145.
- 19 Toyoda K. Handbook of nondestructive measurement of food: application of electrical properties [M]. Tokyo: Science Forum Pub., 2003: 84-91.
- 20 Toyoda K. New agricultural informatic engineering: spectroscopy[M]. Tokyo: Youkendo Pub., 2004: 156-157.
- 21 和劲松,祁凡雨,叶章颖,等.微酸性电解水贮藏和杀菌过程中有效氯衰减的动力学模型[J].农业工程学报,2013, 29(15):263-270.

He Jinsong, Qi Fanyu, Ye Zhangying, et al. Decay kinetics model of available chlorine in slightly acidic electrolyzed water in storage and disinfection process[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(15): 263-270. (in Chinese)

- 22 刘刈,邓良伟,王志勇.几种厌氧消化原料的流变特性及其影响因素[J].农业工程学报,2009,25(8):204-209. Liu Yi, Deng Liangwei, Wang Zhiyong. Rheological properties of several kinds of feedstocks for anaerobic fermentation and their influencing factors[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 204-209. (in Chinese)
- 23 郭芳,赵武奇,尹贻童,等. 欧姆加热过程中苹果浆的电导率及 VC 降解规律研究[J]. 农产品加工·学刊, 2011(6): 26-30.
   Guo Fang, Zhao Wuqi, Yin Yitong, et al. Electrical conductivity and degradation law about VC in apple pulp during ohmic heating[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2011(6): 26-30. (in Chinese)
- 24 Kohyama K, Yoshida M, Nishinari K. Rheological studies on the gelation process of soybean 11S proteins by glucono-δ-lactone [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(5): 740 - 744.
- 25 Chang Y, Su H, Shiau S. Rheological and textural characteristics of black soybean touhua (soft soybean curd) prepared with glucono-δ-lactone [J]. Food Chemistry, 2009, 115(2): 585 - 591.
- 26 Avanza M V, Puppo M C, Aňón M C. Rheological characterization of amaranth protein gels [J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(5): 889 - 898.
- 27 Ikeda S, Foegeding E A. Dynamics viscoelastic properties of thermally induced whey protein isolate gels with added lecithin [J]. Food Hydrocolloids, 1999, 13(3): 245 - 254.
- 28 李里特. 食品物性学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998:11-20.
- 29 Tang C H. Effect of thermal pretreatment of raw soymilk on the gel strength and microstructure of tofu induced by microbial transglutaminase [J]. LWT, 2007, 40(8): 1403 - 1409.
- 30 熊秀芳.豆浆通电加热特性与凝胶流变特性及其在线检测方法的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2012. Xiong Xiufang. Ohmic heating characteristics of soymilk and rheological properties of tofu gel with online detection [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012. (in Chinese)

#### (上接第260页)

- 17 李莉,张彦娥,汪懋华,等. 现代通信技术在温室中的应用[J]. 农业机械学报,2007,38(2):195-200.
   Li L, Zhang Y E, Wang M H, et al. Communication technology for sustainable greenhouse production[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(2):195-200. (in Chinese)
- 18 李萍萍,彭玉礼,王纪章.温室青椒中2.4 GHz 无线电波传播特性研究[J].农业机械学报,2014,45(2):251-255.
- Li P P, Peng Y L, Wang J Z. Propagation characteristics of 2.4 GHz radio wave in greenhouse of green peppers[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(2):251-255. (in Chinese)
- 19 Stuntebeck E P, Pompili D, Melodia T. Wireless underground sensor networks using commodity terrestrial motes [C] // 2006 2nd IEEE Workshop on Wireless Mesh Networks, 2006: 112 - 114.
- 20 Stuber G. Principles of mobile communication [M]. Boston: Klumer Academic Publishers, 1996.
- 21 Ramo S, Whinnery J, Van D T. Fields and water for communications electronics [M]. New York: John Wiley and Son, 1994.