

钙强化豆浆粉的制备及理化性质表征

唐兆怡¹, 陈沛², 侯俊杰³, 王金梅^{1*}, 杨晓泉¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 小麦和玉米国家工程研究中心, 广州 510640; 2. 广东省农业科学院农业生物基因研究中心, 广东省农作物种质资源保存与利用重点实验室, 广州 510640; 3. 广西梧州冰泉实业股份有限公司, 梧州 543000)

摘要: 豆浆的钙含量相对较低, 且具有令人不愉快的豆腥味, 限制了豆浆产品的消费需求。该研究以羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 为钙强化剂, 研究了钙添加量和均质压力对豆浆粉理化性质、感官评价和挥发性风味物质组成的影响。结果表明: 钙的添加会降低豆浆粉粉体的流动性, 润湿和分散时间显著 ($P<0.05$) 增加; 豆浆粉冲调后, 剪切黏度增加, 口腔摩擦系数明显提高, 口感变得稠厚。在 1.5% 的钙添加量基础上, 采用均质处理进一步改善豆浆粉的品质。低压均质 (≤ 60 MPa) 改善了豆浆粉的流动性、润湿和分散性。随着均质压力的升高, 豆浆粉颗粒的表面变得光滑, 坍塌减少, 呈现接近球体的形态。当均质压力继续增大至 80 MPa 时, 豆浆粉颗粒形貌略有破损。均质处理能使冲调后豆浆的黏度减小, 口腔摩擦系数明显降低, 口感变得顺滑。相比未加钙豆浆粉的风味物质种类 (26 种), 钙强化豆浆粉的风味物质种类达 35 种。相比于未均质钙强化豆浆粉, 20 MPa 均质处理显著 ($P<0.05$) 降低关键性豆腥味物质 (正己醛等) 检测的含量, 且关键性非豆腥味物质 (正壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛等) 得到较好的保留, 豆浆粉的色泽、风味、顺滑度和滋味显著 ($P<0.05$) 改善, 感官评分最高。然而, 过高的压力处理 (80 MPa) 使检测的正己醛含量略有上升, 而正壬醛、反-2-壬烯醛的含量显著 ($P<0.05$) 下降, 劣化了豆浆粉的感官品质, 感官评分降低。该研究结果可为钙强化豆浆粉的加工及感官品质改善提供科学依据。

关键词: 均质; 理化性质; 风味物质; 钙; 豆浆粉

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202302164

中图分类号: TS214.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)09-0270-08

唐兆怡, 陈沛, 侯俊杰, 等. 钙强化豆浆粉的制备及理化性质表征[J]. 农业工程学报, 2023, 39(9): 270-277. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202302164 <http://www.tcsae.org>
TANG Zhaoyi, CHEN Pei, HOU Junjie, et al. Preparation and physicochemical properties of calcium-fortified soymilk powder[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(9): 270-277. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202302164 <http://www.tcsae.org>

0 引言

豆浆作为传统植物基饮品, 含有优质的蛋白质, 一直备受消费者关注。目前, 相关产品形式主要包括液体豆奶和固体豆浆粉。与牛奶相比, 豆浆的钙含量相对较低, 且具有令人不愉快的豆腥味。这主要是因为, 在脂氧合酶 (lipoxygenase, LOX) 的作用下, 多不饱和脂肪酸氧化成其他化合物 (如醛、醇、酮和呋喃等), 从而导致豆腥味的产生^[1]。这些问题可能严重限制豆浆产品的消费需求。

针对豆浆钙含量低的问题, 可以通过添加钙进行营养强化。常见的钙强化剂有乳酸钙、葡萄糖酸钙等有机钙盐和碳酸钙、磷酸钙等无机钙盐。目前, 豆奶产品的钙强化主要针对液体高钙豆奶产品, 在豆浆粉钙强化方面关注较少, 且主要集中于产品稳定性方面。PATHO-MRUNGSIYOUNGGUL 等^[2] 尝试使用乳酸钙作为钙强化剂, 发现在热杀菌后豆浆立即凝结。这是因为豆浆蛋白与钙离子 (Ca^{2+}) 结合使得表面电荷减少, 导致胶体粒

子之间的静电排斥被部分屏蔽, 空间稳定效应减弱。KAHARSO 等^[3] 以柠檬酸三钾作为乳酸钙的螯合剂, 提高了钙强化豆浆的稳定性, 但显著 ($P<0.05$) 劣化了其感官品质。一般认为, 有机钙盐溶解性较好, 但会影响豆浆的热稳定性。而难溶的无机钙盐因与蛋白间相互作用相对较弱, 其对豆浆稳定性影响较小。

针对豆浆豆腥味重的问题, 已有研究通过筛选 LOX 缺失的大豆品种来减少豆浆产品的豆腥味^[4]。另外, 已有学者尝试通过改进加工工艺减少大豆产品的豆腥味问题。现有研究发现, 提高热处理温度能够加速 LOX 失活, 从而减少酶促反应生成豆腥味物质^[5]。POLISELI-SCOPEL 等^[6] 研究发现超高压均质 (ultra high pressure homogenization, UHPH) 可以使蛋白质均匀地包裹在油脂表面, 从而减少脂质氧化产生的豆腥味物质。然而, 这些方法在减少豆腥味物质含量的同时, 也损失了有益的非豆腥味物质, 使得豆浆总体的风味变得寡淡, 甚至可能失去其风味特征。

羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 是国家标准 GB 1886.332-2021 允许添加的钙强化剂。相较于其他钙强化剂, HA 具有更高的生物利用度与相容性, 易被人体吸收而不引起排斥反应^[7]。此外, HA 的六方晶系结构使其具有较大的比表面积和孔容^[8], 且表面含有较多羟基和磷酸根, 可能对风味物质的吸附能力较强^[9]。该研究选用 HA 作为钙强化剂, 通过研究钙的添加和高压均质处

收稿日期: 2023-02-28 修订日期: 2023-04-05

基金项目: 广西重点研发计划项目 (桂科 AB22080014); 河南工业大学小麦和玉米深加工国家工程研究中心开放课题 (NL2021001)

作者简介: 唐兆怡, 研究方向为蛋白质加工与利用。Email: tzyescut@163.com。

*通信作者: 王金梅, 博士, 副教授, 研究方向为蛋白质加工与利用。Email: fejmwang@scut.edu.cn。

理对豆浆粉的理化性质、感官评价和挥发性风味物质组成的影响，为豆浆粉感官品质的改善提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱皮大豆由广西梧州冰泉实业股份有限公司提供；HA 购于西安瑞林生物科技有限公司；麦芽糖浆购于山东金田生物科技有限公司；其他试剂均为分析纯或食品级。

1.2 仪器与设备

DM-ZF100 分离式磨浆机，佛山市乐创网络科技有限公司；S-90B 恒速搅拌机和 R502C 旋转蒸发器，上海申胜生物技术有限公司；UH-12 试验型高压均质机，永联生物科技（上海）有限公司；LPG-5 离心喷雾干燥机，广州市鑫奕食品机械制造有限公司；LS-POP(9) 激光粒度分析仪，珠海欧美克仪器有限公司；HAAKE MARS 600 流变仪，美国 Thermo 公司；GCMS-QP 2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪，日本岛津公司；Merlin 场发射扫描电子显微镜，德国 Zeiss 公司。

1.3 方法

1.3.1 钙强化豆浆粉的制备

将脱皮大豆经清水浸泡 12 h 后，用 85℃ 热水以豆/水比为 1:3 (g/g) 进行第一次磨浆。取第一次磨浆后的豆渣，加入其 2 倍质量的水进行第二次磨浆，将两次磨浆所得的浆液混合，过 120 目滤布（孔径 0.125 mm），即为豆浆^[10-11]。向豆浆中加入麦芽糖浆和 HA，使豆浆粉终产品的蛋白质量分数为 40%，钙添加量分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%。调节豆浆 pH 值至 7.40，进行高压均质处理（0、20、40、60、80 MPa）。利用高压喷射蒸煮器进行煮浆杀菌，温度 135~140℃，压力 0.01~0.03 MPa，煮沸后保持 1 min，取出冷却至 50~55℃。本试验所用离心喷雾干燥机要求的物料最低固形物含量约为 6%，但固形物含量过高的物料在喷雾干燥过程中易堵塞雾化器且分散不均匀，因此本试验采用旋转蒸发器将豆浆固形物含量浓缩至 20%，进行喷雾干燥制备豆浆粉。进风温度设为 175℃，出风温度为 70℃。豆浆粉过 50 目筛（孔径 0.28 mm）后密封包装，干燥贮藏。

1.3.2 粉体性质

松装密度（bulk density, g/mL）、振实密度（tapped density, g/mL）、压缩度（compressibility index, %）和休止角（angle of repose, (°)）的测定参考 PEKEL 等^[12]的方法。润湿时间（wetting time, s）和分散时间（dispersing time, s）的测定参考 CHEGINI 等^[13]的方法。

1.3.3 微观形貌

参考肖志刚等^[14]的方法，取适量豆浆粉，以导电双面胶固定在样品台上，使用离子溅射仪对其进行喷金处理，然后将其放入样品室，以 15 kV 的电压进行场发射扫描电子显微镜（field-emission scanning electron microscope, FESEM）拍照观察。

1.3.4 豆浆粉冲调后的粒度

豆浆体积平均粒径（volume average diameter, μm）的测定参考 ZUO 等^[15]的方法，将豆浆粉以粉/水比 1:8 (g/g) 冲调后，利用激光粒度分析仪进行测定。

1.3.5 豆浆粉冲调后的剪切黏度和摩擦系数

参考罗玮倩^[16]的方法，并稍作改动。将豆浆粉以粉/水比 1:4 (g/g) 冲调后，采用哈克流变仪进行测定。锥板探头直径为 60 mm，间隙为 0.052 mm。测定其在温度为 25℃、剪切速率为 0.01~100 s⁻¹ 范围内黏度变化。采用直径为 12.7 mm 的球体和尺寸为 4 mm×4 mm×15 mm 的钢条，样品添加量为 400 μL，法向应力设置为 2.0 N，测定其在 37℃ 条件下、夹带速率为 0.1~200 mm/s 范围内的摩擦系数。

1.3.6 豆浆粉冲调后的感官评价

参考 GB 18 738-2006《速溶豆粉和豆奶粉》中的感官要求，设计钙强化豆浆粉感官评价表 1。感官评价小组由 10 位经过食品感官评价培训的人员组成，男女性各 5 位，年龄为 20~30 岁。将豆浆粉样品随机编码，进行感官评价。每次品评后漱口休息，以防评价人员感官疲劳。

表 1 钙强化豆浆粉感官评价		
Table 1 Sensory evaluation of calcium-fortified soymilk powder		
指标 Index	评价标准 Evaluation criteria	评分 Score
色泽 Color	乳白色或淡黄色，有光泽	9~10
	轻微黄褐色，略有光泽	7~8
	明显黄褐色，无光泽	4~6
	棕褐色，有异物	0~3
风味 Flavor	有豆浆固有香气，气味浓郁，无异味	9~10
	豆香味明显，无焦糊味或豆腥味	7~8
	豆香味平淡，略带焦糊味或豆腥味	4~6
	焦糊味、豆腥味、酸败味严重	0~3
顺滑度 Smoothness	细腻、爽滑、无颗粒感	9~10
	口感一般，略有颗粒感	7~8
	有明显的颗粒感	4~6
	口感粗糙，刺喉	0~3
稠厚感 Thickness	口感很稠厚	9~10
	口感较为稠厚	7~8
	稠厚感较低	4~6
	豆浆偏稀，无稠厚感	0~3
滋味 Taste	有豆浆固有滋味，甜度适宜，无苦涩味	9~10
	口味平淡，甜度一般，略有苦涩味或焦糊味	7~8
	甜度不佳，有明显不良滋味	4~6
	不良口味严重，甜度很差，有刺喉感	0~3

1.3.7 挥发性风味物质的测定

参考施小迪等^[17]的方法，并稍作改动。将豆浆粉以粉/水比 1:4 (g/g) 冲调后，取 5 mL 样品置于 20 mL 顶空萃取瓶中，加入磁力转子和 1 g NaCl，用密封垫迅速密封样品瓶，置于磁力搅拌器（搅拌速度 600 r/min）加热台上，插入固相微萃取针，45℃ 水浴萃取 30 min 后，将固相微萃取针插入气相色谱-质谱联用仪（gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS）中进行分析。

采用 DB-WAX 色谱柱（30 m×0.25 mm, 0.25 μm），进样口温度 250℃；不分流进样，载气为高纯度（99.999%）氦气。质谱条件：离子源温度 230℃，电离能量 70 eV，接口温度 250℃，四级杆温度 150℃，离子碎片扫描范围 30~400 m/z，溶剂延迟时间 4 min。检测到的挥发性风味物质利用质谱数据库 NIST 2011 进行检索，选择相似度指数（similarity index, SI）大于 80（SI>80）的鉴定结果，采用峰面积归一化法计算其相对百分含量。

1.3.8 数据处理与分析

试验样品测定均独立进行 3 次及以上重复。通过 SPSS

26.0 软件进行数据的方差分析 (analysis of variance, ANOVA), 采用 Duncan 检验对多组样本间进行显著性分析 ($P<0.05$)。使用 OriginPro 2021 对相关图进行绘制。

2 结果与分析

2.1 钙添加量对豆浆粉理化性质的影响

豆浆粉的粉体性质影响输送、包装和储存。由表 2

可知, 随着钙添加量的增加, 豆浆粉的松装密度和振实密度显著 ($P<0.05$) 增大, 但压缩度无显著差异 ($P>0.05$)。这可能是因为钙的添加填补了豆浆粉间的空隙, 使得粉体结构变得更紧凑, 导致堆积时的孔隙率相对较小, 松装密度和振实密度增加。一般来说, 流动性越好的粉体, 其压缩度和休止角越小^[18]。由表 2 可知, 钙的添加增加了豆浆粉间的摩擦阻力, 降低了其粉体流动性。

表 2 不同钙添加量豆浆粉的理化性质

指标 Index	钙添加量 Calcium addition/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
松装密度 Bulk density/(g·mL ⁻¹)	0.22±0.01 ^c	0.24±0.02 ^{bc}	0.24±0.01 ^{bc}	0.25±0.02 ^b	0.29±0.01 ^a
振实密度 Tapped density/(g·mL ⁻¹)	0.40±0.02 ^c	0.43±0.01 ^{bc}	0.43±0.02 ^b	0.42±0.01 ^{bc}	0.51±0.02 ^a
压缩度 Compressibility index/%	45.62±2.22 ^a	44.28±3.08 ^a	43.07±3.18 ^a	41.74±2.18 ^a	41.59±0.72 ^a
休止角 Angle of repose/(°)	45.38±2.47 ^d	48.64±0.52 ^c	51.46±1.01 ^{bc}	52.28±0.31 ^b	57.93±1.63 ^a
润湿时间 Wetting time/s	87.26±2.58 ^e	106.01±2.43 ^d	127.54±2.78 ^c	143.23±2.93 ^b	156.66±1.38 ^a
分散时间 Dispersing time/s	46.22±1.24 ^c	69.75±1.48 ^d	85.03±1.34 ^c	110.07±1.26 ^b	152.14±1.63 ^a
体积平均粒径 Volume average diameter/μm	49.01±1.41 ^a	46.41±0.07 ^b	45.25±0.15 ^{bc}	44.96±0.10 ^c	42.68±0.17 ^d

注: 不同钙添加量豆浆粉的均质压力皆为 0 MPa; 在同类指标的比较中, 不同字母代表数据间有显著性差异 ($P<0.05$)。
Note: The homogenization pressure of soymilk powder with different calcium additions were all 0 MPa; in the comparison of the same type of index, data with different letters are significantly different ($P<0.05$).

当豆浆粉复溶时, 需经过润湿和分散这两个阶段。钙的添加导致豆浆粉的润湿和分散时间显著 ($P<0.05$) 增加。钙添加量为 0~2% 时, 润湿时间从 87 s 增加到 156 s, 分散时间从 46 s 增加至 152 s。钙强化豆浆粉润湿性的下降可能是因为钙盐的存在阻碍了其与水充分接触。豆浆粉的粒径影响其复溶时的润湿和分散, 从而影响消费体验。随着钙添加量的增加, 豆浆粉的体积平均粒径显著 ($P<0.05$) 减小。这可能是因为无机钙表面部分游离的 Ca^{2+} 与豆浆中的蛋白质形成盐桥, 一定程度上破坏其水化层, 限制其分子展开, 在喷雾干燥过程中形成了粒径更小的粉体颗粒

黏度和摩擦系数是反映豆浆的口感及稳定性的重要

指标。由图 1a 可知, 钙强化豆浆粉复溶后具有剪切变稀特性, 即黏度随剪切速率增加而降低, 且随着钙添加量的增加, 其黏度上升, 说明钙与豆浆中蛋白质发生了一定的相互作用^[19]。钙强化豆浆在人体口腔中的感知可通过测定其摩擦学特性进行预测^[20]。钙强化豆浆的摩擦系数在夹带速度 0.1~200 mm/s 区间内基本符合 Stribeck 曲线 (图 1b), 能根据滑动速度区分为边界摩擦、混合摩擦和流体摩擦 3 种主要摩擦类型, 不同类型间的转变取决于润滑物质的表面粗糙度和弹性^[21]。在整个摩擦测试区间内, 摩擦系数随着钙添加量的增加而增加, 这可能与豆浆的口感感知改变有一定关系。鉴于以上结果, 选取 1.5% 钙的添加量进行后续研究。

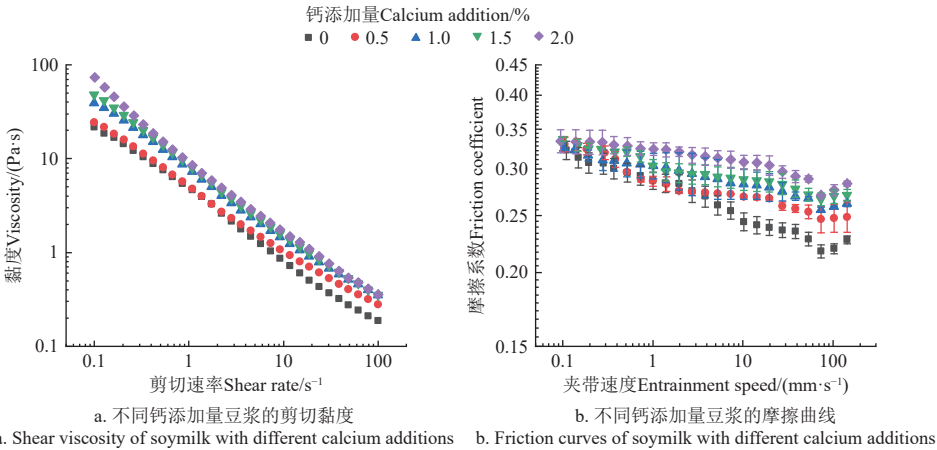


图 1 不同钙添加量豆浆的剪切黏度和摩擦曲线
Fig.1 Shear viscosity and friction curves of soymilk with different calcium additions

2.2 均质压力对钙强化豆浆粉理化性质的影响

该研究进一步探究了高压均质对钙强化豆浆粉理化性质的影响。由表 3 可知，固定钙添加量为 1.5%，随着均质压力的增加，松装密度先逐渐增大后略有减小。低压均质（≤60 MPa）使豆浆粉微粒的密度变大，而高压均质（80 MPa）使其密度变小。休止角的变小说明，低压均质能改善其流动性，而高压均质则相反。低压均质可使豆浆粉的润湿和分散时间显著（ $P<0.05$ ）减小，冲调后豆浆粒子的粒径逐渐变小。在均质过程中，豆浆经过强烈剪切、高速撞击和气穴作用^[22]，大颗粒物质被破

碎成小颗粒，有利于其与水充分接触，从而减少润湿和分散时间。但是随着均质压力继续增加至 80 MPa，更大的剪切力使得豆浆粒子间界面的崩塌率增加，豆浆粒子凝聚的频率增加，从而更容易出现团簇，导致其粒径增大，使得水分难以渗入其内部以浸润粉末。

由图 2 可知，随着均质压力增加到 20 MPa 以上，钙强化豆浆的黏度和摩擦系数明显下降。这可能意味着较高的均质压力带来更顺滑口感的同时，可能使豆浆的稠厚感减弱。结合图 1 可知，在实际生产中可以综合考虑调整钙添加量与均质压力来平衡钙强化豆浆粉的口感。

表 3 不同均质压力钙强化豆浆粉的理化性质

Table 3 Physicochemical properties of different homogenization pressure calcium-fortified soymilk powders					
指标 Index	均质压力 Homogenization pressure/MPa				
	0	20	40	60	80
松装密度 Bulk density/(g·mL ⁻¹)	0.24±0.02 ^a	0.20±0.01 ^b	0.23±0.01 ^a	0.25±0.01 ^a	0.20±0.01 ^b
振实密度 Tapped density/(g·mL ⁻¹)	0.43±0.01 ^b	0.39±0.01 ^c	0.44±0.02 ^b	0.47±0.02 ^a	0.42±0.02 ^{bc}
压缩度 Compressibility index/%	44.28±3.08 ^c	50.31±0.54 ^{ab}	46.88±2.41 ^{bc}	47.54±0.07 ^{bc}	52.59±2.93 ^a
休止角 Angle of repose/(°)	52.28±0.31 ^a	50.21±0.65 ^b	48.67±0.17 ^c	46.76±0.32 ^d	48.07±0.40 ^c
润湿时间 Wetting time/s	143.23±2.93 ^a	44.13±2.94 ^c	61.95±2.14 ^d	78.89±2.06 ^c	100.68±2.94 ^b
分散时间 Dispersing time/s	110.07±1.26 ^a	21.56±1.43 ^c	68.11±1.21 ^d	86.57±1.89 ^c	95.55±1.45 ^b
体积平均粒径 Volume average diameter/μm	44.96±0.10 ^a	43.34±0.14 ^b	42.94±0.15 ^c	41.62±0.22 ^c	42.22±0.12 ^d

注：不同均质压力豆浆粉的钙添加量皆为 1.5%；在同类指标的比较中，不同字母代表数据间有显著性差异（ $P<0.05$ ）。
Note: Calcium addition of 1.5% for all different homogenization pressure soymilk powders; in the comparison of the same type of index, data with different letters are significantly different ($P<0.05$).

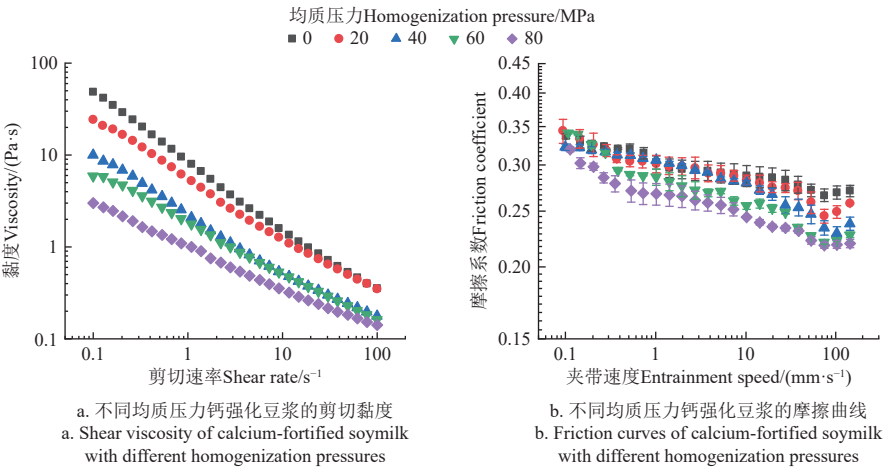


图 2 不同均质压力钙强化豆浆的剪切黏度和摩擦曲线
Fig.2 Shear viscosity and friction curves of calcium-fortified soymilk with different homogenization pressures

2.3 钙强化豆浆粉的微观形貌

图 3 为豆浆粉的扫描电镜图。未均质豆浆粉颗粒呈皱缩状，这可能是因为是在喷雾干燥过程中，粒径较小的蛋白质微粒可以迁移到液滴表面，而粒径较大的蛋白质微粒可能无法完全迁移到液滴表面。因此，当水分瞬间蒸发时，位于液滴表面的蛋白质将形成蛋白膜，但其刚性不足以撑起整个颗粒结构^[23]，所以表现为皱缩状态。钙的添加对豆浆粉颗粒的微观形貌基本无影响。随着均质压力的增加，豆浆粉颗粒的形貌逐渐接近球体，皱缩现象减少，这可能是因为均质减小了豆浆脂肪球的大小，

有利于其紧密地与蛋白相互作用，在喷雾干燥时形成更为稳固的凝胶网络结构^[24]。当压力继续增加到 80 MPa 时，其球体形貌略有破裂，这可能是因为过高的均质压力使得豆浆微粒破碎，形成的豆浆粒子为达到热力学稳定而倾向于凝聚^[25]，这与豆浆粒径结果相一致（表 3）。然而，豆浆微粒间新形成的界面稳定性较差，崩塌频率增大，使其形貌产生破损。

2.4 钙强化豆浆粉的感官评价

不同豆浆粉的感官评价结果如表 4 所示。未均质豆浆粉色泽和风味、顺滑度和稠厚感欠佳，感官评分最低。

经过加钙和 20 MPa 均质后的豆浆，感官指标方面都有了显著 ($P<0.05$) 改善，感官评分最高。钙的添加使得豆浆的口感变得更加稠厚，与豆浆黏度和摩擦系数变化结果基本一致 (图 1)。值得注意的是，豆浆经过均质处理后，风味评分均显著提高，且钙强化豆浆粉的改善更为突出。HA 的加入可能吸附更多的风味物质^[8]，可以减少加工过程中豆浆风味物质的损失，使得钙强化豆浆粉极大地保留了豆香味物质。同时，均质产生的剪切、撞击改变了脂肪球的微结构，使一些风味物质结构发生分解、氧化或酯化等反应，生成更易挥发的醇类、酯类或其他物质^[26-27]，减少豆腥味物质的生成。此外，相比于 20 MPa 均质的钙强化豆浆粉，80 MPa 均质使其润湿和分散时间显著 ($P<0.05$) 增加 (表 3)，溶解性欠佳，导致顺滑度和稠厚感的评分降低。

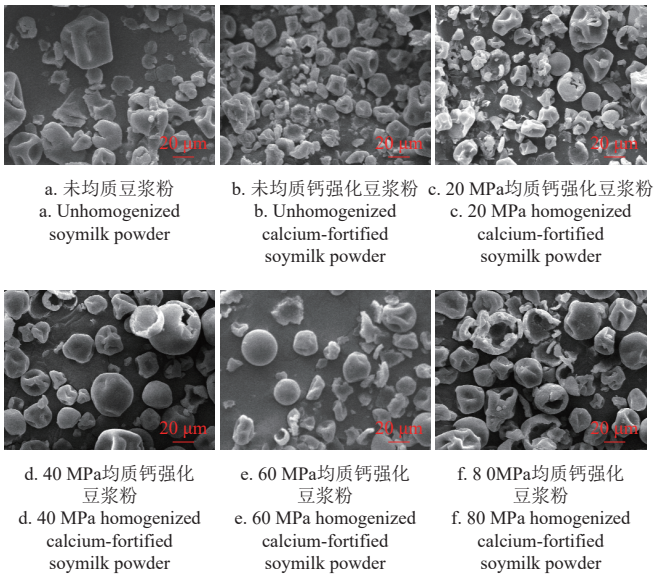


图 3 不同豆浆粉的扫描电镜图
Fig.3 Scanning electron micrographs of different soymilk powders

2.5 钙强化豆浆粉的挥发性风味物质

本研究采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (headspace-solidphasemicroextraction-gaschromatography-

mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 技术分析豆浆粉的挥发性风味物质组成。表 5 为豆浆粉的挥发性风味物质种类数量及相对含量，共检测出 41 种挥发性风味物质，其中醛类 13 种、醇类 11 种、酮类 7 种、烃类 3 种、酯类 4 种、其他类 3 种，与 GIRI 等^[28]、POLISELI-SCOPEL 等^[6] 研究基本一致。未加钙豆浆总挥发性风味物质种类数量不超过 26 种，且经均质之后总挥发性风味物质种类数量有所减少，其中醛类物质的相对含量显著 ($P<0.05$) 减小，而醇类、酮类和酯类物质的相对含量显著 ($P<0.05$) 增加，与感官评价中的风味分析相一致 (表 4)。HA 的加入使豆浆粉的总挥发性风味物质数量有所增加，且均质处理后总挥发性风味物质高达 35 种。

LV 等^[29] 采用动态顶空稀释分析法气相色谱-嗅闻-质谱 (dynamic headspace dilution analysis-gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, DHDA-GC-O-MS) 确定标准豆乳中的关键性风味物质有 8 种，其中豆腥味物质：正己醛、反-2-己烯醛、1-辛烯-3-醇、1-己醇、反,反-2,4-癸二烯醛，共 5 种；非豆腥味物质：正壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛，共 3 种。总体而言，钙的添加和 20 MPa 均质可以显著 ($P<0.05$) 降低关键性豆腥味物质含量 (主要为正己醛)，同时更好地保留关键性非豆腥味物质 (主要为正壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛)，与感官评分中的风味结果相一致 (表 4)。

正己醛是豆腥味的主要成分，具有青草气味且在水中的阈值极低 ($4.5\text{ }\mu\text{g/L}$)^[30]。由表 6 可知，经 20 MPa 均质后的豆浆，正己醛含量显著性下降，当均质压力上升至 80 MPa 时，其含量略有上升。这可能是因为正己醛能与大豆蛋白发生疏水结合^[31]，而 20 MPa 均质可以降低豆浆粒径 (表 3)，增大其比表面积，使正己醛与大豆蛋白间更容易接触并结合，降低正己醛的挥发性，检测到的含量降低^[32]。然而，80 MPa 均质产生的过高剪切力使豆浆微粒破碎 (图 3)，不利于正己醛与大豆蛋白结合，检测到的正己醛含量升高。本研究中反-2-己烯醛和 1-辛烯-3-醇的含量变化不显著 ($P>0.05$)，也未检测到 1-己醇，这与 LV 等^[29] 研究结果不一致，可能是因为检测方法、试验原料和工艺流程存在差异。

表 4 不同豆浆粉的感官评价

Table 4 Sensory evaluation of different soymilk powders

指标 Index	豆浆粉均质压力 Homogenization pressure of soymilk powder/MPa			钙强化豆浆粉均质压力 Homogenization pressure of calcium-fortified soymilk powder/MPa		
	0	20	80	0	20	80
色泽 Color	6.70±0.54 ^d	7.45±0.44 ^{bc}	7.10±0.32 ^{cd}	7.80±0.26 ^b	8.75±0.26 ^a	8.35±0.41 ^a
风味 Flavor	6.25±0.54 ^c	7.35±0.58 ^{bc}	6.60±0.39 ^{de}	7.15±0.58 ^{cd}	8.70±0.26 ^a	7.90±0.52 ^b
顺滑度 Smoothness	6.45±0.44 ^d	7.30±0.59 ^c	7.95±0.44 ^b	6.70±0.59 ^d	8.60±0.39 ^a	8.30±0.59 ^a
稠厚感 Thickness	6.50±0.41 ^d	6.30±0.26 ^d	6.15±0.24 ^d	8.55±0.37 ^a	7.90±0.66 ^b	7.20±0.26 ^c
滋味 Taste	6.55±0.44 ^d	7.15±0.47 ^c	7.25±0.54 ^c	7.20±0.59 ^c	8.60±0.52 ^a	7.85±0.58 ^b
总分 Total score	32.45±2.27 ^d	35.55±2.24 ^c	35.05±1.80 ^d	37.40±2.28 ^{bc}	42.45±1.95 ^a	39.60±2.20 ^b

注：在同类指标的比较中，不同字母代表数据间有显著性差异 ($P<0.05$)。
Note: In the comparison of the same type of index, data with different letters are significantly different ($P<0.05$).

表 5 不同豆浆的挥发性风味物质种类数量及相对含量

Table 5 Quantities and relative contents of volatile flavor compounds in different soymilk												
种类 Types	豆浆粉均质压力						钙强化豆浆粉均质压力					
	Homogenization pressure of soymilk powder/MPa						Homogenization pressure of calcium-fortified soymilk powder/MPa					
	0		20		80		0		20		80	
	数量 Quantities	相对含量 Relative content/%	数量 Quantities	相对含量 Relative content/%	数量 Quantities	相对含量 Relative content/%	数量 Quantities	相对含量 Relative content/%	数量 Quantities	相对含量 Relative content/%	数量 Quantities	相对含量 Relative content/%
醛类 Aldehydes	10	87.77±0.95 ^a	9	63.09±0.17 ^e	9	79.23±0.48 ^b	10	65.77±0.10 ^d	13	79.63±0.14 ^b	12	76.83±0.19 ^c
醇类 Alcohols	8	5.83±0.30 ^e	8	10.70±0.06 ^b	6	6.81±0.50 ^d	7	16.75±0.09 ^a	8	7.64±0.11 ^c	8	7.26±0.02 ^{cd}
酮类 Ketones	6	5.56±0.50 ^f	3	6.82±0.03 ^c	4	8.09±0.01 ^d	6	13.19±0.01 ^a	7	10.36±0.16 ^c	6	11.76±0.02 ^b
烃类 Hydrocarbons	1	0.55±0.05 ^c	0	nd	2	1.12±0.03 ^a	2	0.89±0.01 ^b	1	0.36±0.05 ^d	3	0.86±0.14 ^b
酯类 Esters	1	0.29±0.10 ^e	3	19.39±0.09 ^a	2	3.71±0.10 ^b	1	0.89±0.10 ^d	3	0.76±0.03 ^d	3	1.15±0.01 ^c
其他 Others	0	nd	0	nd	1	1.05±0.10 ^d	2	2.50±0.05 ^a	3	1.25±0.05 ^c	3	2.15±0.05 ^b
总和 Total	26	100.00	23	100.00	24	100.00	28	100.00	35	100.00	35	100.00

注：在同类指标的比较中，不同字母代表数据间有显著性差异 ($P<0.05$)；nd：化合物未被检测到或其浓度低于仪器检测限。下同。
Note: In the comparison of the same type of index, data with different letters are significantly different ($P<0.05$)；nd: Compound is not detected or its concentration is below the instrument detection limit. Same as below.

表 6 不同豆浆关键性风味物质的相对含量

Table 6 Relative content of critical flavor compounds in different soymilk								%
关键性风味物质 Critical flavor compounds	挥发性化合物 Volatile compounds	豆浆粉均质压力 Homogenization pressure of soymilk powder/MPa			钙强化豆浆粉均质压力 Homogenization pressure of calcium-fortified soymilk powder/MPa			
		0		80	0		20	80
豆腥味物质 Beany flavor compounds	正己醛 n-Hexanal	65.37±4.01 ^a	48.48±3.14 ^d	63.89±2.53 ^{ad}	59.52±1.45 ^{ab}	51.70±4.48 ^{cd}	55.79±2.76 ^{bc}	
	反-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	0.46±0.04 ^{bc}	0.61±0.10 ^b	1.29±0.26 ^a	0.29±0.10 ^c	0.35±0.15 ^{bc}	1.09±0.10 ^b	
	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.96±0.15 ^b	1.73±0.21 ^a	1.09±0.10 ^b	1.31±0.20 ^b	1.16±0.15 ^b	1.05±0.25 ^b	
	反,反-2,4-癸二烯醛 (E,E)-2,4-Decadienal	0.44±0.05 ^d	2.50±0.50 ^a	1.50±0.20 ^b	0.18±0.04 ^d	1.03±0.20 ^{bc}	0.94±0.17 ^c	
非豆腥味物质 Non-beany flavor compounds	正壬醛 n-Nonanal	1.20±0.10 ^c	2.52±0.50 ^b	2.53±0.50 ^b	0.81±0.20 ^c	4.56±0.51 ^a	2.51±0.46 ^b	
	反-2-辛烯醛 (E)-2-Octenal	0.60±0.10 ^c	1.73±0.25 ^a	1.20±0.20 ^b	0.59±0.10 ^c	0.94±0.35 ^{bc}	0.85±0.15 ^{bc}	
	反-2-壬烯醛 (E)-2-Nonenal	0.25±0.15 ^c	0.99±0.50 ^{ab}	0.90±0.10 ^{ab}	1.01±0.20 ^{ab}	1.50±0.50 ^a	0.39±0.10 ^{bc}	

正壬醛是非豆腥味的主要成分，呈现绿菜花和柑橘味，主要由脂氧合酶 1（LOX1）降解不饱和脂肪酸形成 9-氢过氧化物，再经氢过氧化物裂解酶（hydroperoxide lyase, HPL）分解形成^[33]。由表 6 可知，其含量变化规律大致与前述的正己醛相反，这可能是因为这两种醛类物质与大豆蛋白的结合都依靠疏水相互作用^[31]，存在竞争性结合，但正壬醛碳链较长，空间位阻较大，与大豆蛋白的结合能力低于正己醛。均质后的豆浆蛋白粒子与正己醛较好地结合^[32]，使较多的正壬醛暴露在豆浆中，检测到的含量增加。反-2-辛烯醛呈现黄瓜味，反-2-壬烯醛呈现水果味，其变化规律与前述的正壬醛类似。

3 结 论

1) 钙的添加会降低豆浆粉的流动性、润湿和分散性，冲调后黏度和摩擦系数明显增加，口感更为稠厚。低压均质（≤60 MPa）改善其流动性、润湿和分散性，粉体颗粒表面皱缩减少，豆浆黏度和摩擦系数减小，口感更

为顺滑；过高的压力（80 MPa）导致豆浆粒子更易崩塌，颗粒形貌略有破损。相比于对照样品，钙添加量为 1.5% 的豆浆粉经 20 MPa 均质后，在色泽、风味、顺滑度、稠厚感和滋味等方面都有了显著（ $P<0.05$ ）改善，感官评分最高。

2) 未加钙豆浆粉的总风味物质种类不超过 26 种，HA 的加入使挥发性风味物质数量增加，且均质处理后风味物质数量高达 35 种。20 MPa 均质处理显著（ $P<0.05$ ）降低正己醛等关键性豆腥味物质检测到的含量，且正壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛等关键性非豆腥味物质得到较好的保留。80 MPa 均质处理使正己醛含量略有上升，而正壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛含量显著（ $P<0.05$ ）下降。

[参 考 文 献]

[1] NAVICHA W B, HUA Y, MASAMBA K, et al. Distribution of odour compounds, antinutritional factors and selected storage stability parameters in soymilk as affected by differences

- in roasting temperatures and times[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2018, 12(3): 1695-1706.
- [2] PATHOMRUNGSIYOUNGGULP, GRANDISON A S, LEWIS M J. Effect of calcium carbonate, calcium citrate, tricalcium phosphate, calcium gluconate and calcium lactate on some physicochemical properties of soymilk[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 45(11): 2234-2240.
 - [3] KAHARSO V C, MUHOZA B, SURYOPRABOWO S, et al. Influence of calcium lactate and tripotassium citrate on the production of stable and acceptable calcium-enriched soymilk[J]. *European Journal of Nutrition & Food Safety*, 2020, 12(12): 40-52.
 - [4] ZHOU Y, LI X, HUA Y, et al. The absence of lipoxygenase and 7S globulin of soybeans and heating temperatures on the properties of soymilks and soy yogurts[J]. *LWT*, 2019, 115: 108431.
 - [5] CHIGWEDERE C M, TADELE W W, YI J, et al. Insight into the evolution of flavor compounds during cooking of common beans utilizing a headspace untargeted fingerprinting approach[J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 224-238.
 - [6] POLISELI-SCOPEL F H, GALLARDO-CHACÓN J-J, JUAN B, et al. Characterisation of volatile profile in soymilk treated by ultra high pressure homogenisation[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2541-2548.
 - [7] 侯建明, 李琦. 生物活性支架材料修复骨质疏松性骨缺损[J]. *中国组织工程研究*, 2023, 27(21): 3423-3429.
HOU Jianming, LI Qi. Bioactive scaffolds in repairing osteoporotic bone defects[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2023, 27(21): 3423-3429. (in Chinese with English abstract)
 - [8] TERCINIER L, YE A, ANEMA S, et al. Characterisation of milk protein adsorption onto hydroxyapatite[J]. *International Dairy Journal*, 2017, 66: 27-33.
 - [9] FIHRI A, LEN C, VARMA R S, et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 347: 48-76.
 - [10] 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*, 2016, 32(20): 306-314.
TAO Ruqing, XIA Ning, TENG Jianwen, et al. Effects of heat denaturation degree of soybean protein on gel property of instant soybean curd[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(20): 306-314. (in Chinese with English abstract)
 - [11] 沈晓梅, 冉根, 陈家凤, 等. 豆皮果胶类多糖的提取及其在大豆蛋白凝胶类食品的应用[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(19): 295-302.
SHEN Xiaomei, RAN Gen, CHEN Jiafeng, et al. Extraction of soybean hull pectin polysaccharide (SHPP) and its applications in soy protein-based gel foods[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(19): 295-302. (in Chinese with English abstract)
 - [12] PEKEL A, ÇALIK A, KUTER E, et al. Impact of chemical and physical properties on flowability characteristics of corn distillers dried grains with solubles[J]. *International Agrophysics*, 2020, 34(2): 195-202.
 - [13] CHEGINI G R, GHOBADIAN B. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder[J]. *Drying Technology*, 2005, 23(3): 657-668.
 - [14] 肖志刚, 王依凡, 王可心, 等. 高压均质-冷冻干燥技术制备大豆分离蛋白微粒及其功能特性[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(13): 306-313.
XIAO Zhigang, WANG Yifan, WANG Kexin, et al. Preparation and functional properties of soy protein isolate particles by high pressure homogenization-freeze drying technology[J]. *Transactions of The Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(13): 306-313. (in Chinese with English abstract)
 - [15] ZUO F, PENG X, SHI X, et al. Effects of high-temperature pressure cooking and traditional cooking on soymilk: Protein particles formation and sensory quality[J]. *Food Chemistry*, 2016, 209: 50-56.
 - [16] 罗玮倩. 大豆蛋白微粒的结构操控及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
LUO Weiqian. Structural Manipulation and Application of Soy Protein Microparticles[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021. (in Chinese with English abstract)
 - [17] 施小迪, 吕艳春, 郭顺堂. 热处理及 β -环糊精添加量对豆乳风味的影响[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(8): 293-300.
SHI Xiaodi, LV Yanchun, GUO Shuntang. Effects of heat treatment and β -cyclodextrin addition on soymilk flavor[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(8): 293-300. (in English with Chinese abstract)
 - [18] PENG X, REN C, GUO S. Particle formation and gelation of soymilk: Effect of heat[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 54: 138-147.
 - [19] KHALES I M, FITZGERALD R J. Impact of total calcium in milk protein concentrate on its interaction with the aqueous phase[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128068.
 - [20] WAN J, NINGTYAS D W, BHANDARI B, et al. Oral perception of the textural and flavor characteristics of soy-cow blended emulsions[J]. *Journal of Texture Studies*, 2022, 53(1): 108-121.
 - [21] PRAKASH S, TAN D D Y, CHEN J. Applications of tribology in studying food oral processing and texture perception[J]. *Food Research International*, 2013, 54(2): 1627-1635.
 - [22] 江连洲, 杨宗瑞, 任双鹤, 等. 空化射流对大豆分离蛋白结构及乳化特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(3): 302-311.
JIANG Lianzhou, YANG Zongrui, REN Shuanghe, et al. Effects of cavitation jet on structure and emulsifying properties of soy protein isolate[J]. *Transactions of The Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(3): 302-311. (in Chinese with English abstract)
 - [23] 曾丽华. 柑橘纤维基食品胶体结构的构建及性质表征[D]. 华南理工大学, 2019.
ZENG Lihua. Construction and Characterization of Citrus Fiber Based Food-grade Colloidal Structures[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019. (in Chinese with English abstract)
 - [24] PENG X, WANG Y, XING J, et al. Characterization of particles in soymilks prepared by blanching soybeans and traditional method: A comparative study focusing on lipid-protein interaction[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 1-7.
 - [25] CRUZ N, CAPELLAS M, HERNÁNDEZ M, et al. Ultra high pressure homogenization of soymilk: Microbiological, physicochemical and microstructural characteristics[J]. *Food Research International*, 2007, 40(6): 725-732.
 - [26] MUKHERJEE D, CHANG S K C, ZHANG Y, et al. Effects of ultra-high pressure homogenization and hydrocolloids on

- physicochemical and storage properties of soymilk[J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82(10): 2313-2320.
- [27] MASSOUD R, MASSOUD R, BELGHEISI S, et al. Effect of high pressure homogenization on improving the quality of milk and sensory properties of yogurt: A review[J]. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2016, 7(1): 66-70.
- [28] GIRI S K, MANGARAJ S. Processing influences on composition and quality attributes of soymilk and its powder[J]. *Food Engineering Reviews*, 2012, 4(3): 149-164.
- [29] LV Y-C, SONG H-L, LI X, et al. Influence of blanching and grinding process with hot water on beany and non-beany flavor in soymilk[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(1): S20-S25.
- [30] HUANG Z, LIU H, ZHAO L, et al. Evaluating the effect of different processing methods on fermented soybean whey-based tofu quality, nutrition, and flavour[J]. *LWT*, 2022, 158: 113139.
- [31] WANG K, ARNTFIELD S D. Binding of carbonyl flavours to canola, pea and wheat proteins using GC/MS approach[J]. *Food Chemistry*, 2014, 157: 364-372.
- [32] KÜHN J, CONSIDINE T, SINGH H. Binding of flavor compounds and whey protein isolate as affected by heat and high pressure treatments[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(21): 10218-10224.
- [33] YANG A, SMYTH H, CHALIHA M, et al. Sensory quality of soymilk and tofu from soybeans lacking lipoxygenases[J]. *Food Science & Nutrition*, 2016, 4(2): 207-215.

Preparation and physicochemical properties of calcium-fortified soymilk powder

TANG Zhaoyi¹, CHEN Pei², HOU Junjie³, WANG Jinmei^{1*}, YANG Xiaoquan¹

(1. College of Food Science and Engineering, National Engineering Laboratory of Wheat & Corn Further Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Agro-biological Gene Research Center, Guangdong Key Laboratory of Crop Germplasm Resources Preservation and Utilization, Guangzhou 510640, China; 3. Wuzhou Bingquan Industrial Shareholding Co., Ltd., Wuzhou 543000, China)

Abstract: Soymilk products can be limited for the relatively low calcium content of soymilk and its unpleasant beany odor in the food industry. In this study, a systematic investigation was made to explore the effects of calcium addition and homogenization pressure on the physicochemical properties, sensory evaluation, and composition of volatile flavor compounds of soymilk powder. Hydroxyapatite (HA) was also taken as a calcium-fortifying agent. The results showed that the addition of calcium decreased the fluidity of soymilk powder, whereas, the wetting and dispersion time increased significantly ($P<0.05$). The shear viscosity and, the oral friction coefficient increased significantly. The texture was thicker after the soymilk powder was brewed. Homogenization treatment with the 1.5% calcium addition was used to further improve the quality of soymilk powder. Low-pressure homogenization (≤ 60 MPa) improved the fluidity, wetting, and dispersibility of soymilk powder. The surface of soymilk powder particles was much smoother and slumped less with the increase of homogenization pressure, indicating the spheric-like morphology. Meanwhile, the morphology of powder particles was slightly broken, when the homogenization pressure increased to 80 MPa. Homogenization treatment significantly reduced the viscosity of soymilk after brewing, and the coefficient of oral friction. The smoother taste improved the deterioration of soymilk powder properties and brewing properties caused by calcium fortification. A total of 41 volatile flavor compounds were detected by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, including 13 aldehydes, 11 alcohols, 7 ketones, 3 hydrocarbons, 4 esters, and 3 others. The total number of volatile flavor compounds decreased within 26 in the uncalcified soymilk after homogenization. Among them, the relative content of aldehydes significantly ($P<0.05$) decreased, whereas, the relative contents of alcohols, ketones, and esters significantly ($P<0.05$) increased. The number of total volatile flavor compounds increased up to 35 with the addition of HA after homogenization. Compared with the unhomogenized calcium-fortified soymilk powder, 20 MPa homogenization treatment significantly ($P<0.05$) reduced the amount of critical beany flavor compounds (n-Hexanal, etc). The critical non-beany flavor compounds (n-Nonenal, (E)-2-Octenal, and (E)-2-Nonenal) were better retained, where the color, flavor, smoothness, and taste of soymilk powder were significantly ($P<0.05$) improved with the highest sensory scores. However, the excessive pressure treatment (80 MPa) caused a slight increase in the n-Hexanal content and a significant ($P<0.05$) decrease in the n-Nonenal and (E)-2-Nonenal, which were deteriorated the sensory quality of the soymilk powder with the decrease in the sensory scores. The finding can provide a scientific basis for the processing and sensory quality improvement of calcium-fortified soymilk powder.

Keywords: homogenization; physicochemical properties; flavor compounds; calcium; soymilk powder