

# 干热处理对不溶性大豆纤维乳化特性的影响

## Effect of dry heat treatment on emulsifying properties of insoluble soybean fiber

赵秀杰 黄丽华 罗怀楠

ZHAO Xiu-jie HUANG Li-hua LUO Huai-nan

蔡勇建 赵谋明 赵强忠

CAI Yong-jian ZHAO Mou-ming ZHAO Qiang-zhong

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东 广州 510640)

(School of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**摘要:**采用碱处理(AK)、烘烤—碱处理(HA)、碱处理—烘烤(AH)、碱处理—双螺杆挤压(AT)处理脱脂豆渣制备不溶性大豆纤维(ISF),以自制 ISF 制备 O/W 型乳浊液,研究干热处理对 ISF 乳化特性的影响。结果表明: ISF 乳浊液  $\zeta$ -电位依次为: AH-ISF > AK-ISF > AT-ISF > HA-ISF, 储能模量( $G'$ )依次为: AT-ISF > AH-ISF > HA-ISF > AK-ISF; 4 种乳浊液均呈现剪切稀化特性,干热处理 ISF 乳浊液  $\tan \delta < 1$ ; 乳浊液贮藏期间, AK-ISF 的粒径( $\Delta_{AK-ISF} = 1.916$ )和表观黏度( $\Delta_{AK-ISF} = 3.898$ )增幅均最大,而干热处理则改善了 ISF 乳浊液的贮藏稳定性,以 AT-ISF 最好。表明干热处理显著改变了 ISF 乳浊液的表面电荷分布,乳浊液形成了以弹性为主的类凝胶网络结构,且静电相互作用和类凝胶网络结构是干热处理 ISF 乳浊液稳定的主要因素。

**关键词:**不溶性大豆纤维;干热处理;乳浊液;贮藏稳定性

**Abstract:** Different treatments of alkali (AK), heating alkali (HA), alkali heating (AH), and alkali twin-screw extrusion (AT) were employed to prepare insoluble soybean fiber (ISF) from defatted okara. The effect of dry heat treatment on the emulsifying properties of ISF was studied by the O/W emulsions prepared by self-made ISF. The  $\zeta$ -potential of ISF emulsions sorted by magnitude were AH-ISF > AK-ISF > AT-ISF > HA-ISF, and

the storage modulus ( $G'$ ) were AT-ISF > AH-ISF > HA-ISF > AK-ISF. Four kinds of emulsions all exhibited shear-thinning properties, and  $\tan \delta$  of the dry heat treated ISF emulsions were less than 1. During emulsion storage, AK-ISF was found to have the largest increasing ranges in both particle size ( $\Delta_{AK-ISF} = 1.916$ ) and apparent viscosity ( $\Delta_{AK-ISF} = 3.898$ ), while the storage stability of emulsions was enhanced by dry heat treated ISF, and AT-ISF was the best one. These results indicated that the dry heat treatment significantly changed the surface charge distribution of the ISF emulsions and emulsions formed a gel-like network structure dominated by elasticity. Furthermore, the electrostatic interaction and gel-like network structure were the main factors contributing to the stability of dry heat treatment ISF emulsions.

**Keywords:** insoluble soybean fiber; dry heat treatment; emulsion; storage stability

Pickering 乳浊液是一类通过固体颗粒的不可逆吸附,或者液滴之间形成的静电斥力和空间位阻,或者固体颗粒在连续相中形成的类凝胶网络结构稳定的乳浊液,具有良好的抗聚结、抗悬浮能力以及稳定性<sup>[1-2]</sup>。Pickering 固体颗粒用量少,来源广泛,环境友好,逐渐成为解决食品乳浊体系安全性和稳定性的新选择<sup>[3]</sup>。目前已有学者采用蛋白质<sup>[4]</sup>、多糖<sup>[5]</sup>、脂类<sup>[6]</sup>以及蛋白—多糖复合颗粒<sup>[7]</sup>等食品级原辅料开发 Pickering 乳浊液,而采用食品生产加工副产物开发 Pickering 乳浊液的研究相对较少。

豆渣是豆腐、豆浆等大豆制品加工过程中的主要副产物,富含大豆膳食纤维,主要成分为水不溶性的纤维素、半纤维素及木质素等<sup>[8]</sup>。豆渣通常作为饲料,但由于

**基金项目:**“十三五”国家重点研发计划项目(编号: 2016YFD0400803);国家自然科学基金资助项目(编号: 31571883, 31701539)

**作者简介:**赵秀杰,女,华南理工大学在读硕士研究生。

**通信作者:**赵强忠(1976—),男,华南理工大学教授,博士。

E-mail: qzzhao@scut.edu.cn

**收稿日期:**2019-06-05

其水分含量高,在未进行热处理加工情况下通常作为废物直接丢弃。然而已有研究<sup>[9]</sup>表明,豆渣可作为食品级 Pickering 乳浊液稳定剂的潜在来源。赵强忠等<sup>[8]</sup>利用大豆纤维制备水包油型 Pickering 乳浊液,通过测定乳浊液液滴粒径、乳析指数和离心稳定性等,发现其具有很好的聚结稳定性和分层稳定性。Tao 等<sup>[10]</sup>在豆渣中提取不溶性大豆多糖,通过超声处理制备出尺寸为 127~221 nm 的食品级 Pickering 稳定剂,并证明其在油—水界面的良好乳化性能和界面吸附。

热处理是湿豆渣加工中的重要操作,同时不同热处理方式对豆渣中不溶性膳食纤维(insoluble dietary fiber, IDF)的含量、结构和性质具有重要影响<sup>[11]</sup>。Honcu 等<sup>[12]</sup>采用单螺杆挤压方法,在 130 °C、220 r/min 条件下挤压大麦粉,由于糖苷键断裂,大麦粉中 IDF 含量显著降低。Pérez-jiménez 等<sup>[13]</sup>在焙烤面包过程中发现,美拉德反应使 IDF 含量增加,并且形成了“膳食纤维—美拉德反应产物—多酚”复合物。Tamilselvan 等<sup>[14]</sup>通过原子力显微镜和 X-射线光电子能谱研究了非晶纤维素薄膜的热特性,表明在热处理过程中纤维结构发生重排,并伴随着表面疏水性的增加和膨胀能力的降低。沈寒知<sup>[15]</sup>对甘蔗渣分别进行真空干燥和鼓风干燥后,发现甘蔗纤维中半纤维素降解,纤维素分子上的羟基含量减少,表面疏水性增加。目前 IDF 的研究以制备、改性以及其功能特性为主,有关于稳定乳浊体系的报道相对较少。Yang 等<sup>[16]</sup>曾通过碱预处理、高温长时酸解及高功率超声,以豆渣制备多糖—蛋白质混合纳米颗粒,用于稳定 Pickering 高内相乳液。但纳米颗粒制备工艺相对复杂,能量输入大。试验旨在研究干热预处理对不溶性大豆纤维(insoluble soybean fiber, ISF)乳化特性的影响,同时为扩展大豆副产物的精深加工、开发绿色食品乳浊体系提供更多选择和理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

金龙鱼大豆油:市售;

脱脂豆渣:120 目,食品级(豆渣组成:膳食纤维 76.54%,蛋白质 13.70%,水分 6.80%,灰分 2.52%,脂肪 0.44%),山东冠华蛋白有限公司;

NaOH:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

HCl:分析纯,广州化学试剂厂。

#### 1.1.2 主要仪器设备

高速分散机:IKA-T25 型,德国 IKA 公司;

台式高速冷冻离心机:ST16R 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

高压均质机:APV-1000 型,丹麦 APV 公司;

冷冻干燥机:ALPHA 2-4 LD plus 型,德国 Christ 公司;

纳米粒度电位分析仪:Zetasizer Nano-ZS 型,英国 Malvern 公司;

激光粒度分析仪:Masterisizer 2000 型,英国 Malvern 公司;

显微镜:MD-130 型,奥林巴斯中国有限公司;

旋转流变仪:HAAKE MARS III 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 ISF 的制备

(1) 碱处理(alkali, AK):基于课题组<sup>[17]</sup>先前的研究并略有修改。将豆渣与去离子水以 1:25 (g/mL)混合,调节 pH 至 12 (6 mol/L NaOH),50 °C 搅拌 2 h。将悬浮液离心(3 000 r/min, 10 min, 20 °C)得到沉淀物,去离子水洗两次并悬浮于去离子水中,调节 pH 至 7 (2 mol/L HCl)。然后将悬浮液离心(8 000 r/min, 10 min, 20 °C)并洗涤两次,冷冻干燥、粉碎。将干燥的 ISF 储存于干燥器中用于后续分析以及干热处理 ISF 的制备。

(2) 干热处理:参考刘恩岐等<sup>[18]</sup>提取方法并略有修改。烘烤处理的条件为 110 °C 热风烘烤,双螺杆挤压的条件为挤压温度 150 °C。干热处理方法依次为:烘烤—碱处理(heating alkali, HA)、碱处理—烘烤(alkali heating, AH)和碱处理—双螺杆挤压(alkali twin-screw extrusion, AT),以单一碱处理提取的 ISF 为空白对照,单一碱处理和干热处理 ISF 制备流程如图 1 所示,4 种 ISF 所制备样品分别以 AK-ISF、HA-ISF、AH-ISF 和 AT-ISF 表示,纤维素含量分别为(84.07±0.20)%, (81.78±0.15)%, (86.92±0.45)%, (85.45±0.34)%。

1.2.2 乳浊液制备 将上述 4 种 ISF 以质量分数 0.4% 分散于去离子水中,高速分散机剪切均匀(12 000 r/min, 1 min),加入质量分数 10% 的大豆油,剪切(12 000 r/min, 2 min),于 30 MPa 高压均质 3 次,分别得到 4 种乳浊液,分装,常温(25 °C)贮存。

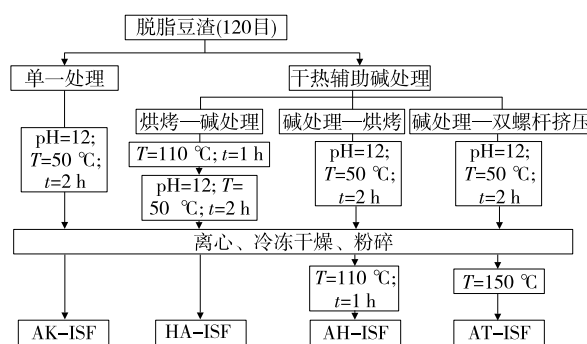


图 1 不同 ISF 的制备

Figure 1 Preparation of different ISF

### 1.2.3 新鲜乳浊液(3 h)指标的测定

(1)  $\zeta$ -电位的测定:根据 Long 等<sup>[19]</sup>的方法,参数设置为:进样量 750  $\mu\text{L}$ ,测量温度 25  $^{\circ}\text{C}$ ,平衡时间 120 s。

(2) 粒度分布的测定:采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测定乳浊液的粒径大小和分布。以去离子水为分散剂,稀释 1 000 倍。参数设置:颗粒折射率 1.47,颗粒吸收率 0.001,分散剂折射率 1.33。试验采用体积平均直径( $d_{4,3}$ )表征乳浊液液滴粒径大小,每个样品重复测定 3 次,取平均值。

(3) 显微结构的观测:根据 Tao 等<sup>[20]</sup>的方法,用光学显微镜观察其显微结构(10 $\times$ 40 倍)。

(4) 表观黏度的测定:根据 Cai 等<sup>[21]</sup>的方法,参数设置为:平行板夹具 C60/1 $^{\circ}$  TiL,板间距 1 mm,进样量 1.75 mL,测量温度(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ ,剪切速率设定范围 0.0~80.0  $\text{s}^{-1}$ ,持续时间 180 s。

(5) 动态流变学分析:根据 Zhao 等<sup>[22]</sup>的方法,频率扫描参数设定为:平行板夹具 P60 TiL,应力 0.5 Pa,板间距 1 mm,进样量 2.9 mL,温度(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ ,频率扫描范围 0.01~1.00 Hz。

1.2.4 贮藏期乳浊液指标测定 分别取 0,4,10,20,30,40 d 乳浊液,参照方法 1.2.3 中粒度分布和表观黏度的测定方法,分别测定贮藏期乳浊液的  $d_{4,3}$  和表观黏度,并观察记录乳浊液的外观变化。

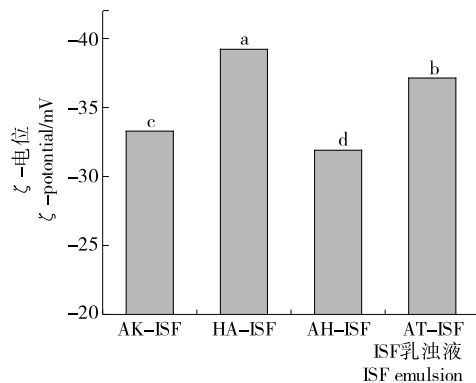
### 1.3 数据处理

试验数据平行测定 3 次取平均值,利用 SPSS 22.0 软件,采用 One-way ANOVA 比较平均值,Duncan 比较法进行显著性分析。数据以“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示,以  $P<0.05$  表示数据之间的显著性差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 干热处理对 ISF 新鲜乳浊液(3 h)的影响

2.1.1  $\zeta$ -电位 乳浊液液滴表面电荷能有效反映液滴之间的静电相互作用,乳浊液的  $\zeta$ -电位绝对值越大,液滴间静电排斥作用越强,有利于抑制液滴的聚结,提高乳浊液的稳定性<sup>[23]</sup>。单一碱处理和干热处理 ISF 新鲜乳浊液(3 h) $\zeta$ -电位如图 2 所示。由图 2 可知,4 种乳浊液  $\zeta$ -电位均为负值且绝对值 $>30$ ,说明乳浊液体系稳定性相对较高<sup>[24]</sup>。与 AK-ISF 乳浊液相比,干热处理 ISF 乳浊液  $\zeta$ -电位绝对值变化显著,其中 AH-ISF 乳浊液  $\zeta$ -电位绝对值显著减小( $P<0.05$ ),HA-ISF 乳浊液的  $\zeta$ -电位绝对值显著增大( $P<0.05$ )。这可能是由于豆渣中含有约 14% 的蛋白质,碱处理之前的 110  $^{\circ}\text{C}$  热风烘烤使其与纤维素发生美拉德反应形成交联聚合体吸附在油水界面<sup>[13]</sup>,使乳浊液液滴  $\zeta$ -电位绝对值增大;而在碱处理之后进行烘烤处理,由于热碱溶液除去了脱脂豆渣中的大部分蛋白质,从而使 ISF 的表面电荷降低。对于 AT-ISF 乳浊液液滴  $\zeta$ -电位绝对值增大,可能是由于双螺杆挤压作用,根据



字母不同表示样品之间具有显著性差异( $P<0.05$ )

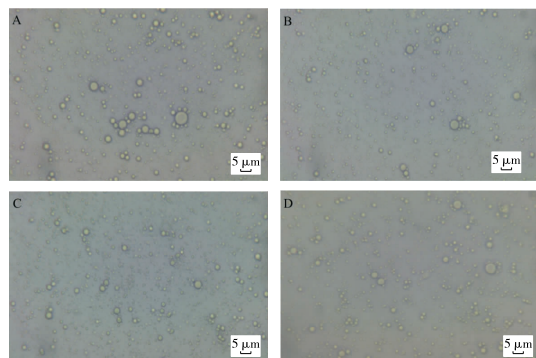
图 2 不同 ISF 乳浊液(3 h)的  $\zeta$ -电位

Figure 2  $\zeta$ -potential of emulsions stabilized by different ISF (3 h)

罗根等<sup>[25]</sup>对豆渣粉进行挤压加工的研究,经高温(160  $^{\circ}\text{C}$ )挤压的豆渣结构更为疏松,表面更为粗糙。这更有利于 ISF 在油水界面的吸附,使液滴  $\zeta$ -电位绝对值增大。

2.1.2 显微结构 乳浊液液滴粒径的大小和分布影响乳浊液的稳定性,是控制乳浊液质量的重要指标,液滴粒径越小,分布越均匀,乳浊液稳定性越好<sup>[26]</sup>。单一碱处理和干热处理 ISF 稳定的新鲜乳浊液(3 h)显微结构如图 3 所示。由图 3 可知,AK-ISF 乳浊液中液滴粒径较小,有少量的大粒径液滴和部分絮凝;干热处理的 ISF 乳浊液中,小粒径液滴数量增加,大粒径液滴数量减少,液滴大小和分布更加均匀、细密;4 种乳浊液中,AH-ISF 乳浊液液滴分布的均匀性最好。以上结果表明,干热处理 ISF 稳定的乳浊液液滴均匀性和稳定性均有所提高。

2.1.3 剪切流变特性 单一碱处理和干热处理 ISF 新鲜乳浊液(3 h)剪切流变曲线如图 4 所示。由图 4 可知,ISF 乳浊液均表现出剪切稀化特性<sup>[27]</sup>,即剪切速率较低时,随



A~D 依次为 AK-ISF 乳浊液、HA-ISF 乳浊液、AH-ISF 乳浊液、AT-ISF 乳浊液

图 3 不同 ISF 乳浊液(3 h)的显微结构

Figure 3 Microstructure of emulsions stabilized by different ISF (3 h)

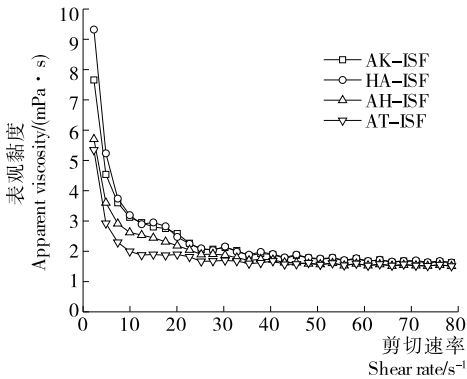


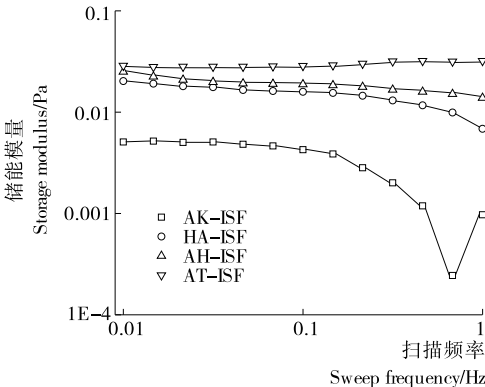
图4 不同 ISF 乳浊液(3 h)的剪切流变曲线  
Figure 4 Shear rheological curves of emulsions stabilized by different ISF (3 h)

随着剪切速率的增加乳浊液的表观黏度急剧下降,当剪切速率较高时,乳浊液的表观黏度变化幅度减小,逐渐趋于平衡。出现剪切稀化现象,可能是由于在剪切速率较低时,大粒径液滴发生形变,ISF 沿剪切方向定向排列,同时液滴包裹的部分油相释放出来,导致乳浊液的表观黏度急剧下降;随着剪切速率增加,体系中类凝胶结构完全被破坏,乳浊液表观黏度趋于平衡<sup>[28-29]</sup>。4 种乳浊液中,HA-ISF 乳浊液起始黏度最大,AT-ISF 乳浊液和 AH-ISF 乳浊液的起始黏度相对较小。这可能是由于干热处理使 HA-ISF 发生了美拉德反应<sup>[13]</sup>,形成的纤维素-蛋白质聚合物吸附在油水界面,使乳浊液体系黏度增大;对于 AH-ISF 乳浊液和 AT-ISF 乳浊液,由于液滴粒径分布均匀、细密,且粒径尺寸较小(见图 3C、D),因此在这两种处理条件下乳浊液体系的黏度相对较低。

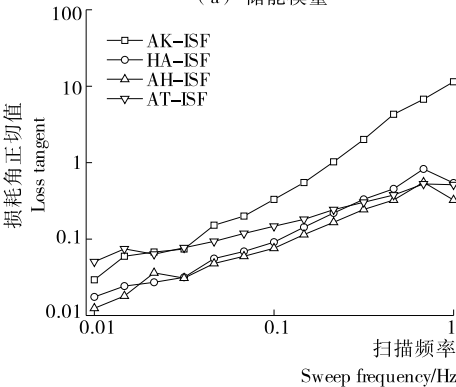
**2.1.4 动态流变学特性** 动态流变学行为反映了乳浊液在扫描频率下的黏弹性特征,通常高度结构化的固体/凝胶表现出以弹性为主的流变特性,即损耗角正切值  $\tan \delta < 1$ <sup>[30]</sup>。图 5 为单一碱处理和干热处理 ISF 新鲜乳浊液(3 h)  $G'$  以及  $\tan \delta$  随频率  $f$  的扫描结果。由图 5(a) 可知,AK-ISF 乳浊液的  $G'$  最小,在频率扫描范围内随  $f$  增加, $G'$  呈先减小后增大的趋势;在图 5(b) 中,AK-ISF 乳浊液的  $\tan \delta$  不断增大,在频率约为 0.2 Hz 时,  $\tan \delta > 1$ ,说明单一碱处理 ISF 乳浊液体系表现出以黏性为主的流变特征。ISF 经干热处理后,乳浊液的  $G'$  显著增加,4 种乳浊液中,AT-ISF 乳浊液  $G'$  最大;且随着扫描频率增加, $G'$  无显著变化,  $\tan \delta < 1$ ,说明干热处理能够增强 ISF 乳浊液体系的弹性特征,乳浊液体系中形成了更稳定的类凝胶网络结构,提高了乳浊液的抗聚结、抗悬浮能力<sup>[31]</sup>。

2.2 干热处理对 ISF 乳浊液贮藏稳定性的影响

**2.2.1 体积平均粒径** 单一碱处理和干热处理 ISF 乳浊液贮藏期体积平均粒径( $d_{4.3}$ )如表 1 所示。由表 1 可知,



(a) 储能模量



(b) 损耗角正切值

图5 不同 ISF 乳浊液(3 h)的储能模量和损耗角正切值  
Figure 5 Storage modulus  $G'$  and loss tangent  $\tan \delta$  of emulsions stabilized by different ISF (3 h)

表 1 ISF 乳浊液贮藏期的体积平均粒径<sup>†</sup>

Table 1 Volume average particle size of emulsions stabilized by ISF during storage

| 贮藏时间/d | 体积平均粒径/ $\mu\text{m}$          |                                |                                |                               |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|        | AK-ISF                         | HA-ISF                         | AH-ISF                         | AT-ISF                        |
| 0      | 4.78 $\pm$ 0.09 <sup>aB</sup>  | 4.92 $\pm$ 0.06 <sup>aC</sup>  | 4.02 $\pm$ 0.03 <sup>aA</sup>  | 5.21 $\pm$ 0.12 <sup>aD</sup> |
| 4      | 6.05 $\pm$ 0.05 <sup>bB</sup>  | 6.25 $\pm$ 0.08 <sup>bC</sup>  | 5.05 $\pm$ 0.08 <sup>bA</sup>  | 6.05 $\pm$ 0.08 <sup>bB</sup> |
| 10     | 6.79 $\pm$ 0.03 <sup>cC</sup>  | 7.18 $\pm$ 0.11 <sup>cD</sup>  | 5.28 $\pm$ 0.09 <sup>bA</sup>  | 6.54 $\pm$ 0.13 <sup>cB</sup> |
| 20     | 9.59 $\pm$ 0.29 <sup>dD</sup>  | 8.91 $\pm$ 0.25 <sup>dC</sup>  | 7.43 $\pm$ 0.12 <sup>cA</sup>  | 7.77 $\pm$ 0.19 <sup>dB</sup> |
| 30     | 11.52 $\pm$ 0.41 <sup>eD</sup> | 9.92 $\pm$ 0.19 <sup>eC</sup>  | 9.06 $\pm$ 0.17 <sup>dB</sup>  | 8.76 $\pm$ 0.18 <sup>eA</sup> |
| 40     | 13.94 $\pm$ 0.36 <sup>fC</sup> | 11.63 $\pm$ 0.26 <sup>fB</sup> | 11.57 $\pm$ 0.20 <sup>eB</sup> | 9.95 $\pm$ 0.34 <sup>fA</sup> |

<sup>†</sup> 同列小写字母不同表示样品之间具有显著性差异 ( $P < 0.05$ ); 同行大写字母不同表示样品之间具有显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

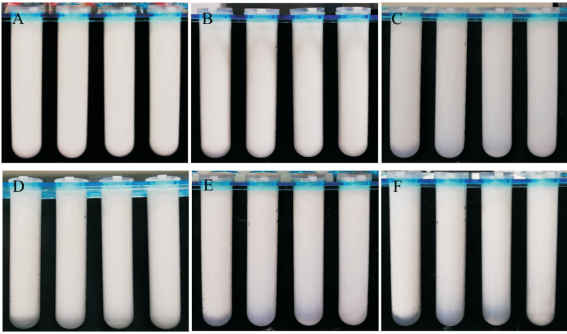
4 种乳浊液  $d_{4.3}$  均随贮藏时间的延长而增大。贮藏 40 d 后,干热处理 ISF 乳浊液液滴  $d_{4.3}$  整体显著小于 AK-ISF 乳浊液液滴  $d_{4.3}$  ( $P < 0.05$ )。在贮藏期内,AT-ISF 乳浊液液滴  $d_{4.3}$  的增幅最小 ( $\Delta_{\text{AT-ISF}} = 0.910$ ),AK-ISF 乳浊液  $d_{4.3}$  增幅最大 ( $\Delta_{\text{AK-ISF}} = 1.916$ )。对比 AH-ISF 和 HA-ISF 乳浊液发现,贮藏 40 d 后,先用碱处理除去蛋白质再进行烘烤处理提取 ISF,其稳定的乳浊液液滴  $d_{4.3}$  更小。根据



动态流变学数据分析(图 5),AK-ISF 乳浊液的  $G'$  显著小于其他 3 种乳浊液,且  $\tan \delta > 1$ ,因此在 AK-ISF 乳浊液中并没有形成稳定的类凝胶结构,随着贮藏时间的延长,乳浊液体系内发生聚结等不稳定现象,从而导致液滴  $d_{4.3}$  增大<sup>[1]</sup>。在 AT-ISF 乳浊液中  $G'$  最大,频率扫描范围内  $\tan \delta < 1$ ,说明该体系中形成较为稳定的类凝胶网络结构,提高了乳浊液的稳定性,因此其稳定的乳浊液液滴  $d_{4.3}$  增幅最小。AH-ISF 乳浊液比 HA-ISF 乳浊液的  $d_{4.3}$  更小,可能是由于先进行碱处理除去蛋白质,防止了先加热产生蛋白质热聚集行为<sup>[22]</sup>,提高了 ISF 在乳浊液液滴表面的负载和稳定能力,降低了乳浊液液滴  $d_{4.3}$ 。

**2.2.2 表观黏度** 通常认为剪切速率  $50 \text{ s}^{-1}$  是口腔内感官评定的近似流动速率,表 2 反映了该剪切速率下单一碱处理和干热处理 ISF 乳浊液表观黏度随贮藏时间的变化。由表 2 可知,随着贮藏时间的延长,4 种乳浊液表观黏度均呈增大趋势。在贮藏期内,AK-ISF 乳浊液表观黏度的增加幅度最大( $\Delta_{\text{AK-ISF}} = 3.898$ ),贮藏 30 d 以后,AK-ISF 乳浊液的表观黏度显著大于干热处理 ISF 乳浊液的黏度。出现上述现象,可能是由于贮藏 30 d 以后,AK-ISF 乳浊液液滴  $d_{4.3}$  显著增大( $P < 0.05$ ),体系内出现絮凝和聚结等不稳定现象,导致乳浊液的表观黏度增大。在干热处理 ISF 乳浊液中,干热处理显著改善了乳浊液液滴的弹性特性,形成的类凝胶网络结构使贮藏期乳浊液表观黏度增大,从而提高乳浊液的抗聚结、抗悬浮能力,说明乳浊液表观黏度的增大是干热处理 ISF 乳浊液贮藏期稳定的重要因素。

**2.2.3 乳浊液外观图** 图 6 为单一碱处理和干热处理 ISF 乳浊液贮藏期的外观图。由图 6 可知,贮藏第 10 天时,AK-ISF 乳浊液离心管底部开始出现轻微透明,但界线相对模糊;干热处理乳浊液样品无分层现象。第 20 天时,HA-ISF 乳浊液和 AH-ISF 乳浊液的离心管底部也出



A~F 分别为贮藏 0,4,10,20,30,40 d 的样品;各图从左至右依次为 AK-ISF 乳浊液、HA-ISF 乳浊液、AH-ISF 乳浊液、AT-ISF 乳浊液

图 6 不同 ISF 乳浊液贮藏期外观图

Figure 6 Appearance of emulsions stabilized by different ISF during storage

现轻微的透明,但界面模糊。第 40 天时,AK-ISF 乳浊液的离心管底部出现清晰的水析,HA-ISF 乳浊液和 AH-ISF 乳浊液离心管底部出现了相对透明区域,但无明显分层界线;AT-ISF 乳浊液的离心管底部没有出现分层现象,在贮藏期内最为稳定。

乳浊液的贮藏稳定性受诸多因素影响,乳浊液液滴粒径越小、粒径分布越均匀、 $\zeta$ -电位绝对值越大,体系稳定性越好<sup>[21]</sup>。提高乳浊液的表观黏度,在一定程度上可抑制液滴的迁移速率和碰撞概率,提高乳浊液稳定性;但乳浊液黏度过高,会增加体系内絮凝和聚结现象,导致乳浊液出现外观上的分层<sup>[1]</sup>。在试验体系中,ISF 的浓度均为 0.4%,因此综合分析乳浊液液滴  $d_{4.3}$ 、表观黏度以及流变学特性等因素,在贮藏期内,由于 AK-ISF 乳浊液液滴  $d_{4.3}$  增幅最大,同时表观黏度不断增大,说明体系内出现了絮凝和聚结,导致 AK-ISF 乳浊液出现显著分层现象;在 AH-ISF 乳浊液和 HA-ISF 乳浊液中,由于体系中形成了以弹性为主的类凝胶网络结构,同时黏度的增加在一定程度上抑制了液滴的迁移和碰撞,使乳浊液体系更加稳定;在 AT-ISF 乳浊液中,由于  $G'$  最大、液滴  $d_{4.3}$  增幅最小,因此乳浊液的贮藏稳定性最好。

3 结论

以脱脂豆渣为原料,分别以单一碱处理(AK)、烘烤—碱处理(HA)、碱处理—烘烤(AH)、碱处理—双螺杆挤压(AT)4 种方式制备不溶性大豆纤维(ISF),研究干热处理对 ISF 乳化特性的影响。结果显示,干热处理显著改变了 ISF 乳浊液的表面电荷,HA-ISF 乳浊液  $\zeta$ -电位绝对值最大(39.10),液滴间静电斥力增加,有利于抑制液滴的聚结。与 AK-ISF 乳浊液相比,干热处理 ISF 乳浊液  $G'$  增大,  $\tan \delta < 1$  ( $f < 1 \text{ Hz}$ ),表明干热处理增强了 ISF 乳浊体系的弹性特征,形成类凝胶网络结构。乳浊液贮

表 2 ISF 乳浊液贮藏期的表观黏度<sup>†</sup>

Table 2 Apparent viscosity of emulsions stabilized by ISF during storage

| 贮藏时间/d | 表观黏度/(mPa·s)             |                         |                         |                         |
|--------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|        | AK-ISF                   | HA-ISF                  | AH-ISF                  | AT-ISF                  |
| 0      | 1.57±0.18 <sup>aAB</sup> | 1.68±0.08 <sup>aB</sup> | 1.58±0.01 <sup>aA</sup> | 1.54±0.03 <sup>aA</sup> |
| 4      | 3.18±0.01 <sup>bC</sup>  | 2.67±0.02 <sup>bB</sup> | 2.35±0.20 <sup>bA</sup> | 2.45±0.11 <sup>bA</sup> |
| 10     | 3.80±0.27 <sup>cB</sup>  | 3.56±0.16 <sup>cB</sup> | 2.98±0.13 <sup>cA</sup> | 2.91±0.02 <sup>cA</sup> |
| 20     | 4.96±0.03 <sup>dC</sup>  | 4.43±0.11 <sup>dB</sup> | 3.36±0.26 <sup>dA</sup> | 3.29±0.14 <sup>dA</sup> |
| 30     | 5.09±0.16 <sup>dB</sup>  | 4.92±0.02 <sup>eB</sup> | 4.55±0.40 <sup>eA</sup> | 4.53±0.15 <sup>eA</sup> |
| 40     | 7.69±0.17 <sup>eD</sup>  | 6.76±0.12 <sup>EC</sup> | 4.88±0.05 <sup>eA</sup> | 5.01±0.07 <sup>EB</sup> |

<sup>†</sup> 同列小写字母不同表示样品之间具有显著性差异( $P < 0.05$ );同行大写字母不同表示样品之间具有显著性差异( $P < 0.05$ )。

藏期间,粒径和表观黏度均增加,其中 AT-ISF 乳浊液液滴  $d_{4,3}$  增幅最小( $\Delta_{AT-ISF} = 0.910$ ),AH-ISF 乳浊液表观黏度增幅最小( $\Delta_{AH-ISF} = 2.089$ ),而单一碱处理 ISF 乳浊液液滴  $d_{4,3}$  增幅最大( $\Delta_{AK-ISF} = 1.916$ ),同时表观黏度增幅最大( $\Delta_{AK-ISF} = 3.898$ );贮藏 40 d 后,相比于单一碱处理 ISF 乳浊液,干热处理 ISF 乳浊液的分层稳定性更好,以 AT-ISF 乳浊液最好。综上所述,干热处理 ISF 通过改变乳浊液液滴之间的静电相互作用以及形成类凝胶网络结构,抑制液滴的聚结,实现乳浊体系的稳定,提高了 ISF 的乳化稳定性。

试验发现干热处理可显著提高 ISF 的乳化稳定性,其中以碱处理—双螺杆挤压制备的 ISF 效果最佳。后续将深入探究干热处理后 ISF 的结构、功能性质的变化及二者之间的相互联系,为后续全面开发大豆副产物及食品配料提供更详实的科学依据。

### 参考文献

- [1] CHEVALIER Y, BOLZINGER M A. Emulsions stabilized with solid nano-particles: Pickering emulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 439: 23-34.
- [2] CHEN Qiu-hong, ZHENG Jie, TANG Chuan-he, et al. Surface modification improves fabrication of pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 125-130.
- [3] XIAO Jie, LI Yun-qi, HUANG Qing-rong. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 55: 48-60.
- [4] LIU Fu, TANG Chuan-he. Soy protein nanoparticle aggregates as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2013, 61(37): 8 888-8 898.
- [5] TZOUMAKI M V, MOSCHAKIS T, SCHOLTEN E, et al. In vitro lipid digestion of chitin nanocrystal stabilized O/W emulsions[J]. Food & Function, 2013, 4(1): 121-129.
- [6] GUPTA R, ROUSSEAU D. Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. Food & Function, 2012, 3(3): 302-311.
- [7] HU Bing, TING Yu-wen, ZENG Xiao-xiong, et al. Cellular uptake and cytotoxicity of chitosan-caseinophosphopeptides nanocomplexes loaded with epigallocatechin gallate[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89: 362-370.
- [8] 赵强忠, 周海媚. 大豆纤维稳定水包油型皮克林乳浊液的研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(10): 39-44.
- [9] PORFIRI M C, VACCARO J, STORTZ C A, et al. Insoluble soybean polysaccharides: Obtaining and evaluation of their O/W emulsifying properties[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 73: 262-273.
- [10] YANG Tao, LIU Tong-xun, LI Xiu-ting, et al. Novel nanoparticles from insoluble soybean polysaccharides of Okara as unique Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 255-267.
- [11] 董吉林, 杨媚, 申瑞玲. 不同热处理下燕麦膳食纤维的结构变化及其对胃肠道健康的影响[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(14): 192-195.
- [12] HONCU I, SLUKOVÁ M, VACULOVÁ K, et al. The effects of extrusion on the content and properties of dietary fibre components in various barley cultivars[J]. Journal of Cereal Science, 2016, 68: 132-139.
- [13] PÉREZ-JIMÉNEZ J, DÍAZ-RUBIO M E, MESÍAS M, et al. Evidence for the formation of maillardized insoluble dietary fiber in bread: A specific kind of dietary fiber in thermally processed food [J]. Food Research International, 2014, 55: 391-396.
- [14] TAMILSELVAN M, STEFAN S, RUPERT K, et al. Exploring the rearrangement of amorphous cellulose model thin films upon heat treatment[J]. Soft Matter, 2012, 8: 9 807-9 815.
- [15] 沈寒知. 热处理植物纤维/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 75-76.
- [16] YANG Tao, LI Xiu-ting, TANG Chuan-he. Novel edible pickering high-internal-phase-emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from Okara[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105 285.
- [17] CHEN Bi-fen, CAI Yong-jian, LIU Tong-xun, et al. Improvements in physicochemical and emulsifying properties of insoluble soybean fiber by physical-chemical treatments [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 93: 167-175.
- [18] 刘恩岐, 张建萍, 唐仕荣, 等. 酶法制备大豆皮微晶纤维素及其理化特性[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 122-126.
- [19] LONG Zhao, ZHAO Mou-ming, LIU Ning, et al. Physicochemical properties of peanut oil-based diacylglycerol and their derived oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate[J]. Food Chemistry, 2015, 184: 105-113.
- [20] TAO Xia, CAI Yong-jian, LIU Tong-xun, et al. Effects of pretreatments on the structure and functional properties of okara protein [J]. Food Hydrocolloids, 2019, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.12.028.
- [21] CAI Yong-jian, DENG Xin-lun, LIU Tong-xun, et al. Effect of xanthan gum on walnut protein/xanthan gum mixtures, interfacial adsorption, and emulsion properties[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 391-398.
- [22] ZHAO Qiang-zhong, LONG Zhao, ZHAO Mou-ming, et al. Effects of sterilization conditions and milk protein composition on the rheological and whipping properties of whipping cream[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 11-18.
- [23] LIU Li-ya, ZHAO Qiang-zhong, ZHAO Mou-ming, et al. Modulating interfacial dilatational properties by electrostatic sodium caseinate and carboxymethylcellulose interactions [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 303-310.

剂的一个特征,根据现代摩擦理论,摩擦是接触表面原子之间的附着力引起的。实际中在接触应力、润滑油等反复作用下,啮合处齿轮会逐渐萌生微小裂纹,在齿面运动产生的摩擦力作用下,润滑油被挤入裂纹,从而形成高压油腔,导致裂纹扩展,最终形成点蚀。齿轮材质、工况、表面、润滑状态等都会对点蚀产生影响<sup>[11]</sup>,同时对齿面粗糙度也有影响,导致齿轮接触位置摩擦系数发生变化。鉴于此试验考虑了摩擦系数和点蚀之间的关系,在转速

80 r/min 的情况下,当摩擦系数分别为 0.10,0.20,0.25 时,分析啮合处的力学特性,并与不同点蚀数目下齿轮的力学特性进行对比,结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出:摩擦系数为 0.20,0.25 时,应力增长率为 70.13%,102.03%;当点蚀数目为 1,4 时,应力增长速率为 59.93%,103.27%。摩擦系数与点蚀数目的插值曲线相同,即两者对应力的影响规律相同,相对误差不超过 6%,具有相关性。

表 5 不同摩擦系数和点蚀数目下的应力与应变

Table 5 Stress and strain under different friction coefficients and number of pitting

| 指标     | 摩擦系数      |           |           | 点蚀数目      |           |           |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        | 0.10      | 0.20      | 0.25      | 0         | 1         | 4         |
| 应力/MPa | 386.74    | 657.97    | 781.32    | 386.74    | 618.51    | 786.12    |
| 应变     | 0.001 861 | 0.003 133 | 0.003 721 | 0.001 861 | 0.003 824 | 0.004 589 |

4 结论

试验采用 SolidWorks 软件建模,基于有限元法,对斜齿轮啮合过程进行了数据仿真,并利用该方法研究了完好齿轮和有点蚀损伤的齿轮的力学特性。研究发现齿轮在正常啮合过程中,最大接触应力出现在节点附近,此时齿面最容易发生磨损,形成点蚀损伤。随着转速和点蚀数目的增加,齿轮的应力和应变值均会增大,点蚀周围应力、应变值发生突变,最大应力和应变集中在点蚀区域。相较于转速,点蚀损伤对齿轮力学特性影响较大,其中应变受到的影响比应力要大。在啮合过程中,由于接触应力、润滑油等对表面粗糙度和点蚀产生影响,摩擦系数和点蚀数目对力学特性的影响存在线性相关性。

实际使用中,定期润滑养护决定了齿轮转动时的摩擦系数,进而影响齿面接触、啮合状况,摩擦系数的调整需要对使用中的设备进行定期试验测定,这方面有待进一步研究。

参考文献

[1] 锥亚洲, 鲁永强, 王文磊. 高压均质机的原理及应用[J]. 中国乳品工业, 2007, 35(10): 55-58.  
[2] 王正进, 张露平. 发动机齿轮“点蚀”的正交试验研究[J]. 小型内燃机与车辆技术, 2012, 41(4): 14-16.

[3] 林锋, 王威, 李剑敏. 疲劳点蚀下风电齿轮箱斜齿轮可靠度计算[J]. 机械传动, 2018, 42(9): 67-71, 111.  
[4] FUKUMASU N K, MACHADO G A A, SOUZA R M, et al. Stress analysis to improve pitting resistance in gear teeth[J]. Procedia CIRP, 2016, 45: 255-258.  
[5] CHAARI F, FAKHFAKH T, HADDAR M. Dynamic analysis of a planetary gear failure caused by tooth pitting and cracking[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2006, 6(2): 73-78.  
[6] 潘骏, 李旭平, 贺青川. 基于扩展有限元的齿轮微点蚀模拟分析[J]. 机械工程师, 2019(1): 32-35.  
[7] 张占东, 张广华. 点蚀缺陷对直齿圆柱齿轮齿面接触应力的影响研究[J]. 机械工程与自动化, 2017(5): 58-59.  
[8] 刘坤, 徐雷, 陈沛. 基于 ANSYS 的外啮合高压泵斜齿轮的接触应力及有限元模态分析[J]. 制造业自动化, 2017, 39(1): 4-7.  
[9] 程鹏. 行星齿轮点蚀故障刚度计算方法研究及动力学建模[D]. 成都: 电子科技大学, 2016: 32.  
[10] 姜晓帅, 李刚炎, 王平俊. 三缸发动机平衡系统弹性齿轮力学特性分析[J]. 机械制造与自动化, 2018, 47(5): 30-33.  
[11] ASLANTAŽ K, TAŽGETIREN S. A study of spur gearpitting formation and life prediction[J]. Wear, 2004, 257(11): 1 167-1 175.

(上接第 27 页)

[24] 刘丽娅. 酪蛋白酸钠-多糖界面相互作用及其对乳液液稳定性的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 58.  
[25] 罗垠, 陈野, 李鹏, 等. 挤压加工对豆渣中可溶性膳食纤维和豆渣物性的影响[J]. 天津科技大学学报, 2011, 26(2): 5-8.  
[26] 李季楠, 吴艳, 胡浩, 等. 食品纳米乳液的研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 217-225.  
[27] QUENNOUZ N, HASHMI S M, CHOI H S, et al. Rheology of cellulose nanofibrils in the presence of surfactants[J]. Soft Matter, 2016, 12: 157-164.  
[28] HU Ya, LUO Xiao-gang, WU Xia, et al. Cellulose gel disper-

sions: Fascinating green particles for the stabilization of oil/water Pickering emulsion[J]. Cellulose, 2017, 24: 207-217.  
[29] DICKINSON E. Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 68: 219-231.  
[30] LI Qi, WANG Yi-xiang, WU Yue-han, et al. Flexible cellulose nanofibrils as novel Pickering stabilizers: The emulsifying property and packing behavior [ J ]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 180-189.  
[31] LI Mei-chun, WU Qing-lin, SONG Kun-lin, et al. Cellulose nanoparticles: Structure-morphology-rheology relationships[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2015, 3: 821-832.