DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251206001
引用格式: 唐子深, 蒋乐, 马源, 等. 常温点浆结合微粒化改性石膏对豆腐凝固品质的提升作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(6): 147–155.
TANG ZS, JIANG L, MA Y, *et al*. Study on the improvement of tofu coagulation quality using room-temperature slurry combined with micronized modified gypsum [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(6): 147–155. (in Chinese with English abstract).

常温点浆结合微粒化改性石膏对豆腐凝固品质的提升作用研究

唐子深[1,2], 蒋　乐[2], 马　源[2], 汪莹莹[2], 束　敏[2], 盘赛昆[1,2,3*]

(1. 江苏省海洋生物资源与环境重点实验室, 连云港　222000; 2. 江苏海洋大学海洋食品与生物工程学院, 连云港　222000; 3. 江苏省海洋生物产业技术协同创新中心, 连云港　222000)

摘　要: 目的　探究石膏微粒化与六偏磷酸钠缓释改性的协同调控机制。**方法**　通过测定 Ca^{2+}释放动力学, 考察了点浆温度、粒径及改性处理对凝胶品质的影响。**结果**　2000 目改性石膏在 25 ℃点浆条件下表现最佳, 豆腐硬度达 74.3 N, 保水率达 89%, 其中保水率显著高于市售葡萄糖酸-*δ*-内酯及氯化镁组, 硬度与葡萄糖酸-*δ*-内酯组相当并显著高于氯化镁组(P<0.05)。动力学分析证实, 六偏磷酸钠构建的界面阻力实现了 Ca^{2+}的平稳缓慢释放, 有效修正了微粒化带来的突释效应。**结论**　该工艺通过延缓钙桥联反应的发生速率, 使蛋白质在交联前完成构象转变并有序排列, 实现物理分散与化学反应速率的动力学匹配, 显著提升了凝胶结构的有序性与致密性。

关键词: 豆腐; 石膏; 点浆温度; 粒径; 六偏磷酸钠

Study on the improvement of tofu coagulation quality using room-temperature slurry combined with micronized modified gypsum

TANG Zi-Shen[1,2], JIANG Le[2], MA Yuan[2], WANG Ying-Ying[2], SHU Min[2], PAN Sai-Kun[1,2,3*]

(1. *Jiangsu Provincial Key Laboratory of Marine Biotechnology*, *Lianyungang* 222000, *China*; 2. *College of Marine Food and Biological Engineering*, *Jiangsu Ocean University*, *Lianyungang* 222000, *China*; 3. *Jiangsu Provincial Collaborative Innovation Center for Marine Biological Industry Technology*, *Lianyungang* 222000, *China*)

ABSTRACT: Objective　To explore the synergistic regulatory mechanism of gypsum micronization and the sustained-release modification of sodium hapetaphosphate. **Methods**　By measuring Ca^{2+} release kinetics, the effects of coagulation temperature, particle size and modification treatment on gel quality were evaluated. **Results**　The results indicated that the 2000-mesh modified gypsum exhibited the best performance at a coagulation temperature of 25 ℃. The tofu achieved a hardness of 74.3 N and a water-holding capacity exceeding 89%. The water retention rate was significantly higher than that of the commercially available gluconic acid-*δ*-lactone and magnesium chloride

收稿日期: 2025-12-06
第一作者: 唐子深(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。E-mail: 3510616915@qq.com
***通信作者:** 盘赛昆(1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为食品加工与功能食品。E-mail: pskgx@163.com

groups, and the hardness was comparable to that of the gluconic acid-*δ*-lactone group and significantly higher than that of the magnesium chloride group ($P<0.05$). Kinetic analysis confirmed that the interfacial resistance established by sodium hexametaphosphate enabled a smooth and slow release of Ca^{2+}, effectively mitigating the "burst release effect" induced by micronization. **Conclusion** The conclusion indicates that this process retards the rate of the calcium bridging reaction, allowing proteins to complete conformational transitions and arrange in an ordered manner prior to cross-linking. This achieves a kinetic matching between physical dispersion and chemical reaction rates, significantly enhancing the ordering and compactness of the gel structure.

KEY WORDS: tofu; gypsum; coagulation temperature; particle size; sodium hexametaphosphate

0 引 言

豆腐作为中国传统饮食的代表食品，历史悠久，营养价值丰富，其中石膏豆腐因质构细腻、口感柔滑且富含钙质而广受青睐[1−2]。随着豆腐工业化生产的不断发展，石膏凝固工艺已成为最常用的生产方式之一[3]。同时，六偏磷酸钠(sodium hexametaphosphate, SHMP)作为常用食品添加剂，可与石膏凝固体系发生络合作用，调节凝固过程并改善凝胶结构稳定性，从而有助于提升石膏豆腐的质构与保水性[4]。然而，传统石膏点浆工艺通常要求在约 85 ℃的高温下快速与凝固剂反应，这一过程对温度控制要求严格，操作窗口狭窄，容易导致批次间的品质波动，尤其在大规模连续化生产中，温控失误或操作延迟可能导致凝固不均，影响产品的质构和感官品质[5]。因此，如何优化凝固工艺，提高生产效率和质量稳定性，是当前豆腐生产亟待解决的关键问题。

现有研究表明，石膏粒径与释钙动力学是决定凝胶结构的关键因素[6]。然而，目前的工艺改进面临难以兼顾物理分散性与化学溶出速率的调控难题：石膏微粒化虽然提升了物理悬浮稳定性，却因比表面积剧增诱发 Ca^{2+}突释效应，导致局部过凝；而传统高温点浆工艺进一步加剧了这一快速动力学过程，限制了凝胶网络的均匀性[7−9]。现有文献鲜有将"常温点浆"提供的操作窗口、"微粒化"提供的空间分散优势与"SHMP 改性"提供的动力学缓冲作用 3 者有机结合，缺乏对其协同调控机制的系统解析。在此背景下，亟需设计一种能够兼顾界面分散稳定性与离子释放动力学的双向优化体系。

本研究提出了一种创新的常温点浆工艺，并结合石膏微粒化技术与 SHMP 缓释改性，旨在解决传统工艺中存在的操作不便和凝固不均的问题。在本工艺中，石膏首先在常温下与熟豆浆混合，此时温度抑制了石膏 Ca^{2+}的释放，同时石膏经过微粒化处理，其沉降速度较慢，有效避免了因颗粒较大导致凝固剂沉降过快的现象。这一特点确保了石膏在豆浆中的均匀分散，并延长了混合时间，便于操作人员确保凝固剂的充分分散和均匀混合。随着温度的逐步升高，SHMP 的缓释作用进一步延缓了 Ca^{2+}的释放速度，从而使凝固剂在高温下也能保持良好的分散性，确保凝固过程更加均匀，并进一步提高豆腐的质构稳定性与风味。基于此，本研究旨在构建一种基于"微粒化分散-缓释动力学匹配"的新型常温石膏点浆体系，通过考察不同点浆温度(5~85 ℃)及石膏粒径(200~12000 目)对大豆蛋白凝胶质构与持水性的影响规律，探究物理分散条件对凝胶品质的调控作用；进而引入 SHMP 对优选粒径的石膏进行改性，对比分析改性前后 Ca^{2+}释放动力学的差异。结合凝胶特性表征与动力学数据，系统解析微粒化与 SHMP 改性在"空间分散"与"缓释"维度的协同作用机制，并以葡萄糖酸-*δ*-内酯(glucono-*δ*-lactone, GDL)和氯化镁为对照，验证该新型凝固体系在常温工艺下的适用性[10−12]，以期为解决传统石膏豆腐生产中的凝固不均与操作瓶颈提供理论依据与数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆购于连云港农产品交易市场。

二水硫酸钙(食品级，荆门市磊鑫石膏制品有限公司)；豆制品消泡剂(重庆迎龙化工厂)；SHMP(食品级，河南中辰生物科技有限公司)；氯化钙、氯化钾(分析纯，源试标物科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

B1 破壁机(山东百特电器有限公司)；BP221S 型电子天平[精度 0.1 mg，赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]；DM-1047 温度计(温州德力西电气公司)；DDL-5M 低速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司)；SW-20S 折光仪(广州市速为电子科技有限公司)；RXH-14C 型热风循环烘箱(南京裕尊机械设备有限公司)；HH-4 数显恒温水浴锅(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)；SK7200HP 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)；30PX98 微波炉(广东威力电器有限公司)；3nh SC-10 色差仪(深圳市三恩时科技有限公司)；KM-5 硬度计(株式会社大場計器製作所)；0.2 L 实验型纳米砂磨机(常州励岸宝机械设备科技有限公司)。

1.3 方 法

1.3.1 工艺流程

筛选大豆→称量→清洗→浸泡→磨浆→过滤→煮浆→冷却→点浆→加热→保温→成品。

1.3.2　操作要点

(1)豆浆制备工艺流程

浸泡阶段, 称取适量大豆于盆中漂洗, 清洗去除异物和发黑的大豆, 沥干水分, 加入干大豆质量 4 倍的水进行浸泡, 容器表面封上保鲜膜, 并于 4 ℃冰箱冷藏条件下浸泡 13 h[13]。磨浆阶段, 将浸泡好的大豆冲洗 2 次, 湿大豆与水按 1:2 (*m*:*V*)的比例进行磨浆, 过 100 目滤网除去豆渣。煮浆阶段, 煮豆浆前可加入适量消泡剂, 防止豆浆在煮制时产生大量泡沫后溢出, 在豆浆容器表面密封保鲜膜, 放入微波炉煮至沸腾并持续 5 min。煮沸后冷却至 85 ℃以下, 在 75 ℃以上条件下水浴 10 min, 再放入冰水中快速冷却至室温, 最后放置于 4 ℃冰箱中冷藏, 以备实验使用[14]。为确保不同批次实验基质的一致性, 制备过程中严格控制料液比, 并使用折光仪测定, 将熟豆浆浓度统一控制在 9%。

(2)凝固剂的制备

不同粒径石膏微粉的制备: 以市售 200 目生石膏(硫酸钙二水合物)与熟石膏(半水硫酸钙)为原料。取部分 200 目石膏作为对照组。其余原料置于实验室纳米砂磨机中, 设定转速为 3000 r/min, 通过控制不同的研磨时间, 分别制备得到 2000 目和 12000 目的超细石膏微粉。所有样品密封于干燥器中备用。

改性石膏凝固剂的制备: 该步骤参考马勇等[15]、马晓晓等[16]、刘治芹等[17]的方法。称取 10.0 g 经研磨后的石膏粉末, 加入到质量浓度为 3.34 g/L 的 SHMP 溶液中。将该悬浮液置于磁力搅拌器上, 在室温下恒速搅拌 30 min, 以使 SHMP 在石膏微粒表面充分吸附改性。改性完成后, 即得缓释型石膏微粒凝固剂。

(3)豆腐制作工艺

取预制冷藏熟豆浆, 通过微波加热或冰箱冷却的方式, 将其温度精确调控至设定的目标温度(85、35、25、15 及 5 ℃)。称取豆浆体积 0.3% (*m*/*V*)的凝固剂, 溶于少量去离子水中, 制成凝固剂悬浮液。为确保分散均匀, 将该悬浮液在 100 W 功率下进行超声波处理 1 min[18–19]。随后, 将经过超声处理的凝固剂悬浮液迅速倒入已达到目标温度的豆浆中, 并快速搅拌以确保混合均匀。保鲜膜密封, 立即置于恒温水浴锅中进行加热和保温蹲脑。待豆浆完全形成均匀稳定的凝胶网络后, 迅速将成型的豆腐移入冷水中冷却, 以稳固其结构并防止微生物发酵[20–21]。

1.4　单因素实验

本研究以豆腐硬度和水分含量为主要评价指标, 结合感官评价和色差, 探讨点浆温度、石膏粒径以及石膏种类对豆腐品质的影响。具体设计如下。

(1)点浆温度

制作豆腐点浆时, 在豆浆中添加的凝固剂种类为生石膏和熟石膏, 石膏粒径为 200 目, 比较不同点浆温度(85、35、25、15 和 5 ℃)对豆腐品质的影响。

(2)石膏粒径

制作豆腐点浆时, 在豆浆中添加的凝固剂种类为生石膏和熟石膏, 点浆温度设为 25 ℃, 比较石膏粒径(200、2000 和 12000 目)对豆腐品质的影响。

(3)石膏种类

制作豆腐点浆时, 石膏粒径为 2000 目, 点浆温度设为 25 ℃, 比较在豆浆中添加的凝固剂种类(生石膏、熟石膏、改性生石膏和改性熟石膏)对豆腐品质的影响。

1.4.1　硬度测定

将待测豆腐样品切成约 10 cm×10 cm×3 cm 的规则块状, 置于载物台上。硬度计调零后, 使直径 5 mm 的圆柱形探头与样品表面保持垂直接触。设置固定的起始高度, 并将测试下降速度控制在 1~2 mm/s, 然后进行压缩测试[22–23]。为确保数据的代表性, 在同一样品的不同位置重复测定至少 5 次, 并以其平均值作为最终硬度结果。

1.4.2　感官评价

为了科学、准确地对不同条件下生产的豆腐进行感官评估, 依据 GB/T 22106—2008《非发酵豆制品》中的感官要求制定了本标准。感官评价采用 100 分制, 评定内容包括豆腐的外观、质地、口感和味道 4 个方面, 分值依次为 25、25、20 和 30 分。评价小组由 10 名来自不同学院的研究生组成, 要求所有成员身体健康并对豆腐制作工艺和评价标准有基本了解, 且至少品尝过豆腐。所有成员在正式评价前均接受统一的感官评价标准培训, 以保证评分尺度一致性。评价前 1 h 内不得进食, 每位成员独立评分, 并在每次品尝后漱口。具体评价标准见表 1。

表 1　豆腐感官评价标准[24–25]

Table 1　Sensory evaluation standard of tofu[24–25]

项目	评价标准	等级	分值
外观	表面光滑, 具有自然光泽, 呈白色或淡黄色	优	19~25
	表面有少许孔洞, 较有光泽, 呈白色或淡黄色	良	11~18
	表面孔洞较多, 光泽暗淡, 呈黄色	差	0~10
质地	硬度适中, 有弹性, 整体紧实	优	19~25
	硬度较低, 较有弹性, 整体较紧实	良	11~18
	硬度低, 弹性差, 整体松散	差	0~10
口感	口感顺滑, 无明显颗粒或硬块	优	16~20
	口感较干, 有少许颗粒或硬块	良	11~15
	口感干硬, 有较多颗粒或硬块	差	0~10
味道	豆香浓郁, 无豆腥味, 清爽无苦涩味	优	24~30
	豆香较浓, 有少许豆腥味, 有少许苦涩味	良	16~23
	豆香较淡, 豆腥味浓, 苦涩味浓	差	0~15

1.4.3 豆腐水分含量测定

在豆腐生产过程中，析水率和保水率是评价豆腐水分保持能力的重要指标。

(1)豆腐析水率测定

取质量约 10 g 制作好的豆腐样品于离心管中，以 4000 r/min 的速度离心 20 min，离心结束后，倾倒上清液，随即将离心管倒置于滤纸上沥干 5 min，以去除表面附着水分。称量剩余豆腐凝胶的质量，记为 m_2[26–27]，计算见公式(1)。

$$析水率/\%=\frac{(m_1-m_2)}{m_2}\times100\% \quad (1)$$

式中：m_1 为离心前样品的质量，g；m_2 为离心后样品的质量，g。

(2)豆腐保水率测定

将离心并称重后的样品于 105 ℃下干燥至恒重，称量干燥后样品的质量[28]，计算见公式(2)。

$$保水率/\%=\frac{(m_2-m_3)}{m_2}\times100\% \quad (2)$$

式中：m_2 为离心后样品的质量，g；m_3 为干燥至恒重后样品的质量，g。

1.4.4 色差测定

使用色差仪进行豆腐颜色测定。每次测量前，使用仪器配备的标准白板进行校准。将探头垂直紧贴于豆腐样品表面，为保证数据的代表性，在每个样品的不同位置重复测定至少 5 次，记录 L^*(亮度值)、a^*(红绿值)和 b^*(黄蓝值)，计算 ΔE(总色差)和 W(白度值)[29]。其中 L^*反映豆腐的亮度，a^*反映豆腐在红-绿方向上的颜色变化，b^*反映豆腐在黄-蓝方向上的颜色变化；ΔE 表示不同样品之间的总体色差，W 则用于表征豆腐的白度。

$$\Delta E=\sqrt{(\Delta L^2+\Delta a^2+\Delta b^2)} \quad (3)$$

$$W=100-\sqrt{(100-L^*)^2+a^{*2}+b^{*2}} \quad (4)$$

式中：ΔE 为总色差；ΔL、Δa 和 Δb 分别为样品的亮度变化值、红绿度变化值和黄蓝度变化值。W 为白度值；L^*、a^*和 b^*分别为样品的亮度值、红绿度值和黄蓝度值。

1.4.5 钙离子释放动力学

为揭示石膏微粒化及 SHMP 改性对凝固初期自由 Ca^{2+}供给行为的调控机制，采用 Ca^{2+}选择性电极法测定不同样品的 Ca^{2+}释放曲线。Ca^{2+}电极经 0.1 mol/L $CaCl_2$ 标准溶液活化及校准后，置于含有 100 mL 去离子水的烧杯中，并加入 KCl 浓度为 0.1 mol/L，作为离子强度调节剂以稳定电极响应。在恒速磁力搅拌下，迅速加入 0.100 g 待测样品(包括 200、2000、12000 目生石膏及 2000 目改性生石膏)，以加入时刻为零点，每隔 6 s 记录一次 Ca^{2+}浓度，持续 60 s，以捕捉早期释放特征。每组样品平行测定 3 次。

1.5 数据处理

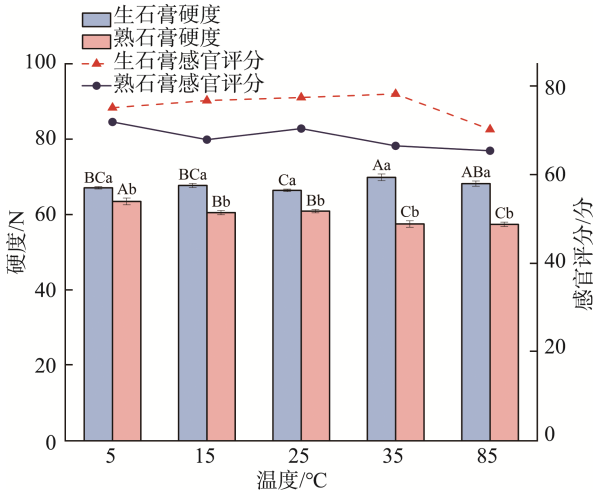
为保证数据的可靠性，所有实验在相同条件下进行 3 次平行测定，结果以平均值±标准偏差表示。数据处理使用 Excel 2024 和 SPSS 19.0 进行统计分析，并采用 Origin 2024 进行图表绘制。采用单因素方差分析评估不同处理条件下指标差异的显著性，显著性水平设定为 P<0.05。

2 结果与分析

2.1 点浆温度对豆腐品质的影响

2.1.1 点浆温度对豆腐硬度与感官评分的影响

由图 1 可见，点浆温度变化会影响豆腐硬度，不同温度处理间存在部分显著差异(P<0.05)，整体呈先升高后降低的趋势。以市售生石膏(200 目)为凝固剂时，豆腐硬度随温度变化整体上呈先升高后降低的趋势。在 35 ℃条件下，豆腐硬度达到最大值 69.9 N，感官评分也较高，为 77.4 分，此时豆腐表现出硬度适中、富有弹性、整体紧实的特征。这表明在常温条件下，生石膏中 Ca^{2+}的释放速率与大豆蛋白凝结速率相协调，有利于形成均匀致密的凝胶网络结构，从而赋予豆腐较高的结构强度和良好的口感。而在 85 ℃时，硬度下降至 66.4 N，感官评分也降低至 70.2 分。高温条件下 Ca^{2+}释放速率显著加快，打破了凝固过程的动态平衡，导致蛋白质聚集不均匀，形成疏松且缺乏连续性的凝胶网络，从而削弱了豆腐的质构特性并降低感官品质[30]。结合蛋白质凝胶理论分析，石膏点浆本质上是 Ca^{2+}诱导的蛋白质溶胶-凝胶相变过程。在 85 ℃高温下，剧烈的热运动与快速的 Ca^{2+}释放导致蛋白质分子间的疏水相互作用过强，蛋白颗粒在未及充分舒展和有序排列前即发生随机碰撞与聚集，形成粗糙的“颗粒凝胶”；而在常温点浆条件下，较低的温度抑制了蛋白质的布朗运动速率，结合 SHMP 的缓释作用，使得 Ca^{2+}离子桥联过程主要发生在升温熟化阶段。



注：不同大写字母表示同一组别在不同处理水平下差异显著(P<0.05)；不同小写字母表示同一处理水平下不同组别间差异显著(P<0.05)。下图同。

图 1 点浆温度对豆腐硬度和感官评价的影响

Fig.1 Influences of coagulation temperature on the hardness and sensory quality of tofu

这种“先分散、后凝固”的模式给予了蛋白质分子充足的空间重排时间, 促进了精细网状结构的形成, 从而显著提升了凝胶的硬度与保水能力。

为进一步探讨点浆温度对豆腐品质影响的特异性, 本研究采用市售熟石膏(200 目)作为凝固剂进行对比实验。在常温条件(5~35 ℃)下制备的豆腐, 其硬度均高于 85 ℃高温条件下的样品。熟石膏组豆腐硬度受点浆温度影响明显。随温度升高, 样品硬度总体呈下降趋势, 5 ℃时最高, 35 ℃和 85 ℃时较低。差异分析表明, 25 ℃组与 15 ℃和 35 ℃组差异不显著, 而 5 ℃组与 85 ℃组差异不显著(P>0.05); 其余部分温度组间存在显著差异(P<0.05)。当温度升至 85 ℃时, 硬度降至最低, 豆腐表面孔洞明显增多, 弹性不足, 口感偏干硬, 且豆香味减弱。总体来看, 相较于高温条件在常温下加入石膏凝固剂所制豆腐在凝胶结构和感官品质方面表现更佳。

2.1.2　点浆温度对析水率与保水率的影响

点浆温度对使用市售生石膏和熟石膏制作豆腐的析水率和保水率具有显著影响(P<0.05)。如图 2 所示, 在使用生石膏作为凝固剂时, 85 ℃点浆条件下的析水率显著高于其他温度组(P<0.05), 达到 68.03%; 而在常温条件下点浆, 析水率显著降低约 23%, 与之相对, 保水率则显著提高, 其中, 25 ℃组的保水率处于较高水平, 与 15 ℃和 35 ℃组差异不显著(P>0.05), 但显著高于 5 ℃和 85 ℃组(P<0.05)。这一差异主要由点浆温度对凝胶网络结构的影响所致: 高温条件下, 凝胶网络收缩速度较快, 结构疏松, 导致更多水分排出[13]; 而在常温条件下, 凝胶网络形成过程较为平缓, 有助于构建均匀且细致的三维结构, 从而更有效地保留水分。

此外, 图 2 显示, 使用熟石膏时, 不同点浆温度下的析水率均低于生石膏组, 而保水率则高于生石膏组, 且熟石膏各温度之间的保水率差异较小。这一现象表明, 熟石膏在不同温度条件下的凝固过程较为稳定, 形成了更加致密且均匀的凝胶网络, 减少了水分流失, 增强了豆腐的保水能力。

2.2　石膏粒径对豆腐品质的影响

2.2.1　石膏粒径对豆腐硬度与感官评分的影响

图 3 结果显示, 豆腐硬度随石膏粒径减小呈现先升高后降低的变化趋势, 表明石膏粒径对豆腐硬度具有显著影响(P<0.05)。以生石膏为例, 200 目条件下豆腐硬度为 66.40 N, 随粒径细化至 2000 目时硬度升至 70.40 N, 说明在一定范围内石膏颗粒的微粒化有利于形成致密的凝胶网络结构。其原因在于 2000 目石膏具有较高的比表面积, Ca^{2+}释放速度变快, 能够均匀地在豆浆中溶解分散, 分散性达到提升, 能够促进蛋白质分子间充分交联, 使凝胶结构紧密稳定, 从而增强硬度。然而, 当粒径进一步减小至 12000 目时, 豆腐硬度显著下降至 53.00 N (P<0.05)。此时, 尽管 Ca^{2+}释放更为迅速, 但过快的释放速率导致蛋白质在短时间内过度

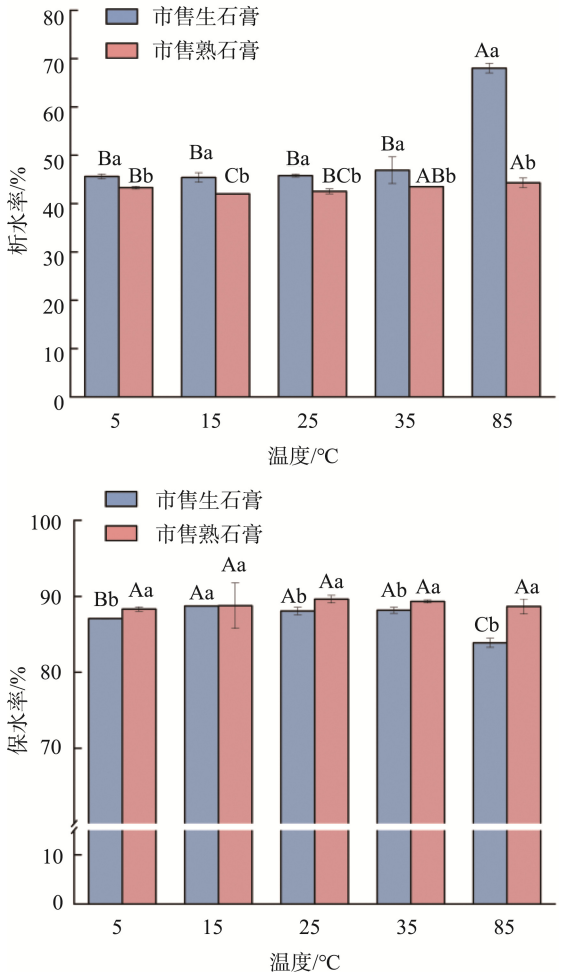


图 2　点浆温度对豆腐析水率和保水率的影响

Fig.2　Influences of coagulation temperature on the syneresis rate and water-holding capacity of tofu

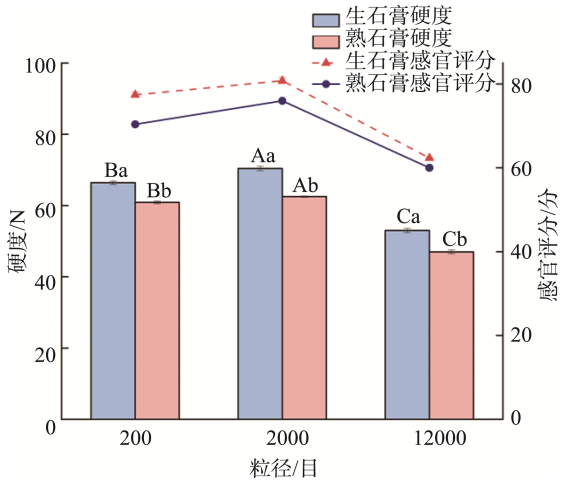


图 3　石膏粒径对豆腐硬度和感官评价的影响

Fig.3　Influences of gypsum particle size on the hardness and sensory quality of tofu

聚集，降低了分散性，进而形成结构无序、孔隙较大的凝胶网络，最终表现为硬度下降。与生石膏相比，熟石膏制备的豆腐整体硬度偏低，这可能归因于其 Ca^{2+}释放速率相对较缓，蛋白质交联程度不足，导致凝胶结构致密性较差。感官评价结果与硬度变化趋势基本一致: 2000 目条件下制备的豆腐外观细腻光滑、口感顺滑、豆香浓郁，综合品质最佳；而 12000 目样品由于结构疏松、口感粗糙，感官接受度下降。

2.2.2 *石膏粒径对析水率与保水率的影响*

石膏粒径对豆腐的水分保持能力具有显著影响(P<0.05)。由图 4 可见，随着粒径减小，生石膏组的析水率由 200 目时的 45.79%升至 12000 目的 62.10%，而保水率则由 88.06%下降至 80.60%。这表明比表面积增大后 Ca^{2+}的溶解与释放速率加快，促使蛋白质快速聚集并形成收缩性凝胶网络，进而排出更多水分。相较之下，熟石膏组在 200 目和 2000 目条件下的析水率分别为 42.53%和 41.62%，显著低于生石膏组(P<0.05)，其保水率则基本维持在约 89%，仅在 12000 目时略降至 85.20%，说明其 Ca^{2+}释放过程相对缓慢且均匀，凝胶网络形成更为稳定，有利于水分保持。此外，在相同粒径条件下，生石膏豆腐的析水率普遍高于熟石膏，而保水率则相对较低，表明 Ca^{2+}释放速率的差异直接影响凝胶网络的致密性和水分保持能力。

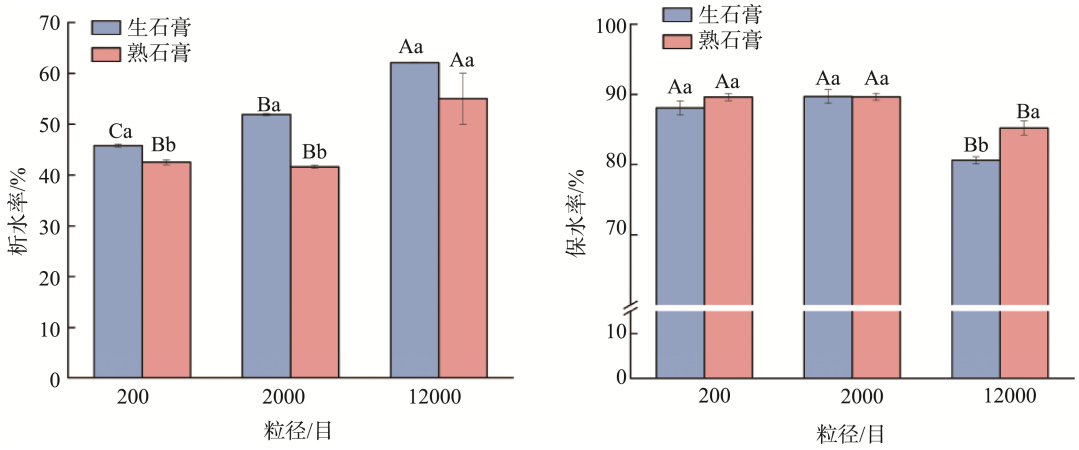


图 4 石膏粒径对豆腐析水率和保水率的影响

Fig.4 Influences of gypsum particle size on syneresis and water-holding capacity of tofu

2.3 石膏种类对豆腐品质的影响

2.3.1 *石膏种类对豆腐硬度与感官评分的影响*

在 2000 目生石膏体系中添加 SHMP 作为凝固助剂时，豆腐硬度显著提高(P<0.05)。其中，生石膏经 SHMP 改性后硬度由 70.4 N 增至 74.3 N，明显高于其余各组(图 5)。同时，SHMP 的添加在外观细腻度、组织结构、口感顺滑度及风味等感官评价指标上均获得最高得分。其作用机制在于，SHMP 可通过螯合部分 Ca^{2+}，减缓其瞬时释放速度，并促进其在豆浆体系中的均匀分散，从而增强蛋白质分子间的交联作用，形成更为致密、均一的凝胶网络结构，显著改善豆腐硬度与感官品质。相较而言，在熟石膏中添加 SHMP 后，豆腐的硬度由 62.50 N 降至 60.75 N，但提升幅度有限。该结果可能与熟石膏本身 Ca^{2+}释放速率较缓有关，SHMP 的过度螯合作用进一步降低了有效钙离子浓度，限制了蛋白质凝聚过程，因而未能有效提升凝胶结构的紧密性与硬度。

2.3.2 *石膏种类对析水率与保水率的影响*

从图 6 可见，随着 SHMP 的添加，豆腐的析水率显著降低(P<0.05)，而保水率未表现出显著变化。具体而言，在 2000 目生石膏体系中，析水率从 51.91%降至 48.10%，而在 2000 目熟石膏体系中，析水率同样有所下降。SHMP 通过螯合 Ca^{2+}，减缓了其释放速率，促进了凝胶网络的有序形成，从而有效减少了析水量。尽管 SHMP 对保水率的影响较小，但在两种石膏体系中，豆腐的保水率均维持在约 90%的较高水平，表明 SHMP 对水分保持的作用较为稳定。

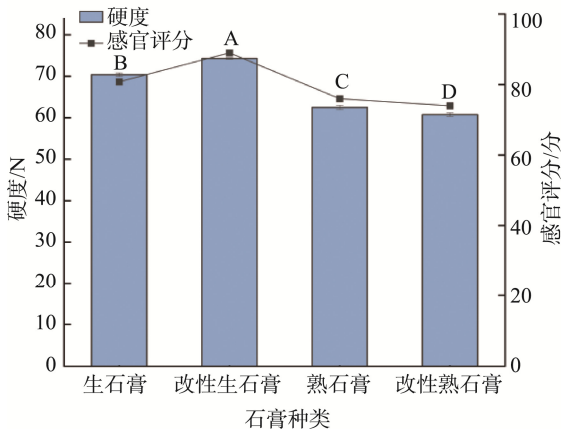


图 5 石膏种类对豆腐硬度和感官评价的影响

Fig.5 Influences of gypsum type on the hardness and sensory quality of tofu

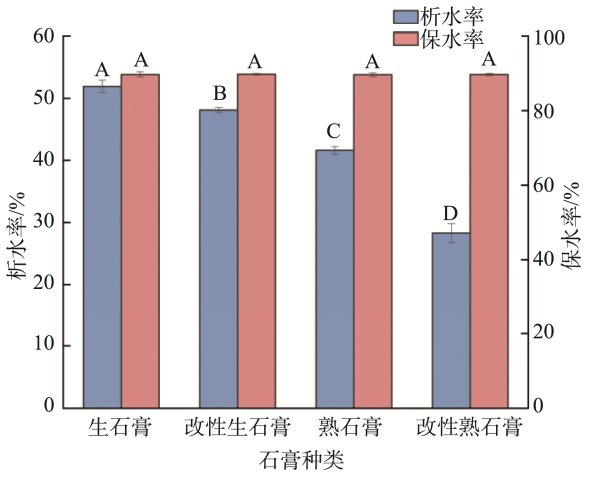


图 6　石膏种类对豆腐析水率和保水率的影响

Fig.6　Influences of gypsum type on syneresis and water-holding capacity of tofu

2.4　与市售 GDL 和氯化镁凝固剂制作豆腐比较实验结果分析

从图 7 可见，改性生石膏组豆腐在 25~85 ℃范围内的硬度始终维持在 74 N 以上，且变化较小，表现出较为稳定的质构特性。相比之下，GDL 组在 25 ℃时硬度最高(75.1 N)，85 ℃时下降至 70.0 N，显示出随温度升高硬度降低的趋势。氯化镁组整体硬度较低，维持在 54~60 N 之间，并在各点浆温度下均显著低于改性生石膏组(P<0.05)。感官评价结果与硬度趋势一致，改性生石膏组在 25~35 ℃时的评分为 88~89 分，显著高于氯化镁组(74~77 分)，且与 GDL 组相当或略优。

在水分含量方面，改性生石膏组在 25 ℃时的保水率为 89.8%，显著优于同温度下的 GDL 组(86.4%)和氯化镁组(87.9%)(P<0.05)。在 85 ℃时，GDL 组和氯化镁组的析水率均升高，其中 GDL 组析水率最高，达到 68.66%，其次为氯化镁组(59.60%)，均高于改性生石膏组(47.17%)。这一结果表明，改性生石膏在高温条件下仍能较好地保持水分，而 GDL 和氯化镁则因凝胶结构的疏松性而导致析水增多。

表 2 显示，在色差方面，3 种凝固剂制备的豆腐 L^* 均在 71~74 之间，整体亮度差异不大。改性生石膏组和 GDL 组在 25 ℃时的 L^* 分别为 73.52 和 73.67，显著高于氯化镁组的 71.61 (P<0.05)，表明前两者制得的豆腐表面更加明亮、色泽更为洁白。ΔE 方面，改性生石膏组和 GDL 组的 ΔE 均小于 10，表明豆腐的色泽均匀、外观细腻；而氯化镁组的 ΔE 普遍超过 10，显示出明显的色差，表明其所制的豆腐亮度偏低且色泽一致性较差。

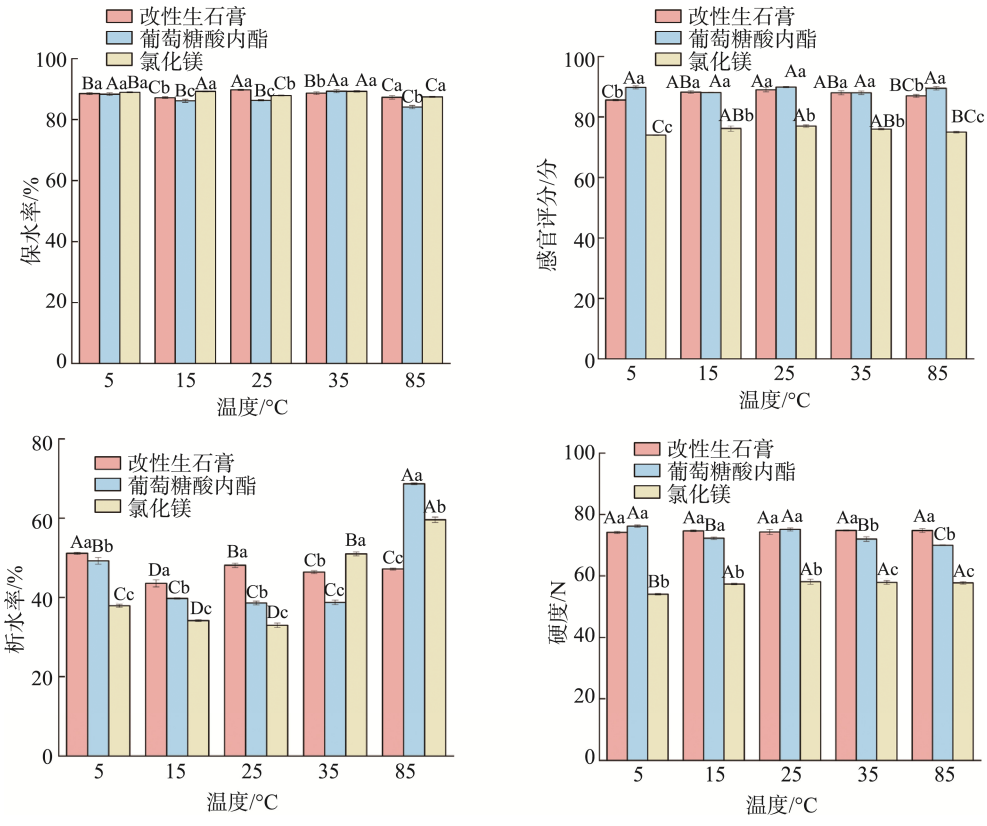


图 7　2000 目改性生石膏与市售 GDL 及氯化镁凝固剂对豆腐品质的影响

Fig.7　Influences of 2000-mesh gypsum and commercial coagulants GDL and magnesium chloride on the quality attributes of tofu

表 2 改性生石膏与市售 GDL 和氯化镁凝固剂制作豆腐的色差

Table 2 Color differences of tofu prepared with modified gypsum, commercial GDL and magnesium chloride as coagulant

色差值	改性生石膏					GDL					氯化镁				
	5 ℃	15 ℃	25 ℃	35 ℃	85 ℃	5 ℃	15 ℃	25 ℃	35 ℃	85 ℃	5 ℃	15 ℃	25 ℃	35 ℃	85 ℃
L^*	72.78±0.08^{Cb}	73.22±0.24^{Ba}	73.52±0.12^{Aa}	73.20±0.06^{Ba}	73.17±0.11^{Ba}	73.19±0.08^{Ba}	73.57±0.14^{Aa}	73.67±0.19^{Aa}	73.26±0.03^{Ba}	73.20±0.33^{Ba}	70.71±0.41^{Bc}	71.48±0.93^{ABb}	71.61±0.39^{Ab}	71.04±0.14^{ABb}	71.41±0.07^{ABb}
a^*	1.40±0.01^{Ab}	1.21±0.01^{Cb}	1.16±0.^{01Db}	1.30±0.02^{Bb}	1.28±0.05^{Bb}	1.60±0.07^{Aa}	1.20±0.04^{Cb}	1.20±0.04^{Cb}	1.28±0.02^{Bb}	1.21±0.01^{Cb}	1.67±0.03^{Aa}	1.49±0.02^{Ba}	1.45±0.04^{Ba}	1.63±0.05^{Aa}	1.64±0.12^{Aa}
b^*	11.92±0.02^{Aa}	11.29±0.03^{BCb}	11.27±0.02^{Ca}	11.33±0.04^{Bb}	11.33±0.05^{Bb}	11.93±0.35^{Aa}	10.84±0.04^{Bc}	10.84±0.06^{Bb}	10.90±0.01^{Bc}	11.03±0.04^{Bc}	12.07±0.92^{Aa}	11.37±0.03^{Aa}	11.37±0.23^{Aa}	11.77±0.08^{Aa}	11.75±0.04^{Aa}
ΔE	10.45±0.^{03Ab}	9.76±0.04^{Bb}	9.70±0.03^{Cb}	9.80±0.04^{Bb}	9.81±0.05^{Bb}	10.74±0.31^{Ab}	9.58±0.03^{Cb}	9.55±0.03^{Cc}	9.73±0.02^{BCb}	9.87±0.07^{Bb}	12.06±0.73^{Aa}	11.09±0.39^{Ba}	11.02±0.28^{Ba}	11.63±0.02^{ABa}	11.45±0.07^{ABa}
W	70.25±0.07^{Cb}	70.91±0.22^{Ba}	71.20±0.12^{Aa}	70.87±0.05^{Bb}	70.85±0.10^{Ba}	70.61±0.08^{Ca}	71.41±0.11^{Aa}	71.50±0.16^{Aa}	71.09±0.03^{Ba}	70.99±0.29^{Ba}	68.27±0.34^{Bc}	69.26±0.87^{Ab}	69.38±0.39^{Ab}	68.69±0.10^{ABc}	69.04±0.08^{Ab}

注：不同大写字母表示同一组别在不同处理水平下差异显著(P<0.05)；不同小写字母表示同一处理水平下不同组别间差异显著(P<0.05)。

2.5 Ca^{2+}释放动力学分析与协同改性机制

为阐明微粒化与 SHMP 改性对豆腐凝固过程的协同调控机制，测定了不同石膏体系在点浆初期(0~60 s)的自由 Ca^{2+}释放曲线(图 8)。整体而言，所有样品的 Ca^{2+}浓度均随时间呈单调上升趋势，但不同处理组在溶出速率与早期释放行为上表现出显著差异。

石膏微粒化显著改变了 Ca^{2+}的初期释放动力学。随着粒径由 200 目减小至 12000 目，Ca^{2+}表现出显著增强的初期突释效应。以点浆后第 6 s 为例，12000 目样品的 Ca^{2+}浓度测定值为 0.52 mmol/L，约为 200 目样品的 2.7 倍；同时，12000 目样品仅需约 10 s 即可达到最终平衡浓度的一半，而 200 目样品则需 25 s。这表明，微粒化在改善分散性的同时，大幅增加了比表面积，导致固-液界面的 Ca^{2+}传质速率显著加快。对于 12000 目石膏，这种过快的离子供给倾向于导致局部浓度瞬时过高，引发蛋白无序聚集并形成粗糙、孔隙较大的凝胶网络，这从动力学层面解释了其硬度下降与析水率升高的原因(图 3、图 4)。

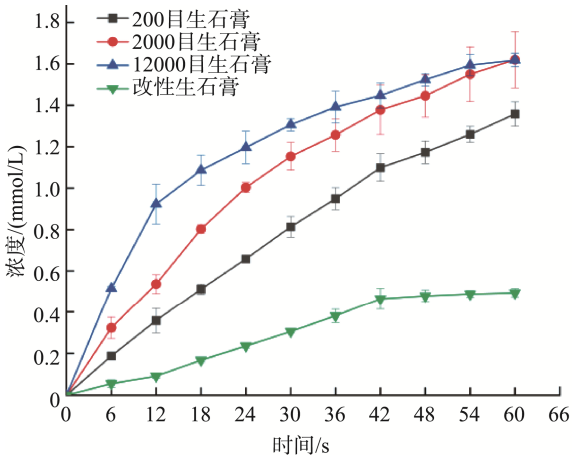


图 8 不同粒径及 SHMP 改性石膏的 Ca^{2+}释放动力学曲线

Fig.8 Ca^{2+} release kinetics curves of gypsum with different particle sizes and SHMP modification

其次，SHMP 改性对自由 Ca^{2+}供给表现出显著的缓释与阻滞效应。与未改性 2000 目石膏相比，SHMP 改性样品在前 6 s 内的 Ca^{2+}溶出量降低了约 80 %(由 0.32 mmol/L 降至 0.06 mmol/L)，且释放曲线更为平缓，达到最大浓度一半的时间推迟至约 25 s。这一结果证实，SHMP 不仅通过在颗粒表面吸附增加了溶出的界面阻力，更通过络合作用降低了体系中自由 Ca^{2+}的活度，有效抑制了微粒化诱导的突释现象。这种缓冲型动力学特征为常温点浆后的升温凝固过程创造了一个关键的结构调整窗口：它有效避免了蛋白质分子因反应过快而发生无序的随机团聚，使其有充足的时间在热诱导下充分舒展并进行有序排列。这种“先舒展、后交联”的模式，确保了 Ca^{2+}在桥联蛋白质时能构建出更加均匀、致密的三维网络结构，从而揭示了微粒化(空间分散)与 SHMP 改性(时间缓释)实现豆腐硬度与保水性协同提升的深层机制(图 5、图 6)。

3 结 论

本研究确立了基于“时空协同调控”的常温石膏点浆新策略。结果表明，2000 目改性石膏在 25 ℃下通过平衡物理分散性与化学溶出速率，解决了传统工艺操作窗口窄及凝胶不均的难题，显著提升了豆腐的硬度与保水性。其核心规律在于：离子释放动力学决定凝胶微观结构的有序性。SHMP 构建的界面阻力有效修正了微粒化带来的突释效应，为体系创造了关键的“构象重排窗口”，促使蛋白质在热诱导下由无序团聚转向有序交联，从而形成致密均一的三维网络。这一“物理分散-化学缓释”双向优化策略，不仅阐明了凝固剂改性机制，更为各类钙诱导蛋白凝胶体系的精准质构调控提供了普适性理论依据。鉴于本研究处于实验室阶段，未来需通过中试放大验证，进一步评估该工艺在工业化连续生产中的稳定性与适应性。

参考文献

[1] 蓝勇，秦春燕. 历史时期中国豆腐产食的地域空间演变初探[J]. 历史地理, 2017(2): 136–145.
LAN Y, QIN CY. Preliminary study on the regional spatial evolution of tofu production and consumption in China during historical periods [J].

Historical Geography, 2017(2): 136–145.

[2] 赵诺. 豆渣改性及其在高纤豆腐中的应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2023.
ZHAO N. Modification of okara and its application in high-fiber tofu [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2023.

[3] GENG Y, DU X, JIA R, *et al*. Research progress on tofu coagulants and their coagulation mechanisms [J]. Foods, 2024, 13(21): 3475.

[4] OBATOLU VA. Effect of different coagulants on yield and quality of tofu from soymilk [J]. European Food Research and Technology, 2008, 226(3): 467–472.

[5] 宋雪健, 高绍金, 宁冬雪, 等. 不同凝固剂对豆腐品质的影响[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2017, 29(3): 58–64.
SONG XJ, GAO SJ, NING DX, *et al*. Effects of different coagulants on tofu quality [J]. Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2017, 29(3): 58–64.

[6] 陈令芬. 改性石膏豆腐凝固剂制备工艺研究[D]. 连云港: 江苏海洋大学, 2022.
CHEN LF. Study on the preparation process of modified gypsum coagulant for tofu [D]. Lianyungang: Jiangsu Ocean University, 2022.

[7] 孙冰玉, 郑欣茹, 刘琳琳, 等. 凝固剂及加工条件对豆腐凝胶形成及品质影响研究进展[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 388–396.
SUN BY, ZHENG XR, LIU LL, *et al*. Research progress on the effects of coagulants and processing conditions on tofu gel formation and quality [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 388–396.

[8] XIN Y, YAN X, SHI X, *et al*. Impact of a Mg^{2+} emulsion coagulant on tofu's gel characteristics [J]. Journal of Food Engineering, 2025, 387: 112281.

[9] 郭晓菲, 郭琪琪, 林晓姿, 等. 脱皮大豆等温吸水模型与复水磨浆工艺参数优化[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 207–211, 226.
GUO XF, GUO QQ, LIN XZ, *et al*. Isothermal water absorption model of dehulled soybeans and optimization of rehydration grinding process parameters [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(13): 207–211, 226.

[10] 高越, 杨雪飞, 郑志, 等. 不同凝固方式制备豆腐的特性分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(10): 118–126.
GAO Y, YANG XF, ZHENG Z, *et al*. Characteristic analysis of tofu prepared by different coagulation methods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(10): 118–126.

[11] SHI Y, YANG Y, PIEKOSZEWSKI W, *et al*. Influence of four different coagulants on the physicochemical properties, textural characteristics and flavour of tofu [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2020, 55(3): 1218–1229.

[12] EZEAMA CF, DOBSON GN. Effect of coagulants on the physicochemical properties of fresh tofu [J]. African Journal of Food Science, 2019, 13(12): 287–296.

[13] LI Q, HUA Y, LI X, *et al*. Effects of heat treatments on the properties of soymilks and glucono-*δ*-lactone induced tofu gels [J]. Food Research International, 2022, 161: 111912.

[14] 金杨, 刘丽莎, 张小飞, 等. 凝固温度对填充豆腐凝胶特性及分子间作用力的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(23): 49–55.
JIN Y, LIU LS, ZHANG XF, *et al*. Effects of coagulation temperature on gel properties and intermolecular forces of filled tofu [J]. Food Science, 2020, 41(23): 49–55.

[15] 马勇, 柏亚萱, 高子鑫, 等. 缓释型石膏微粒豆腐凝固剂制备工艺研究[J]. 中国调味品, 2024, 49(11): 174–181.
MA Y, BAI YX, GAO ZX, *et al*. Preparation process of sustained-release gypsum microparticle coagulant for tofu [J]. China Condiment, 2024, 49(11): 174–181.

[16] 马晓晓, 王宇斌, 华开强, 等. SHMP 对制备超细生石膏粉体的助磨作用及其机制研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 146–151.
MA XX, WANG YB, HUA KQ, *et al*. Grinding aid effect of sodium hexametaphosphate on the preparation of ultrafine gypsum powder and its mechanism [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 146–151.

[17] 刘治芹, 陈俊亮, 任广跃, 等. 基于明胶/SHMP/谷氨酰胺转氨酶复合水凝胶包埋体系的构建及作用机制[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 81–90.
LIU ZQ, CHEN JL, REN GY, *et al*. Construction and mechanism of a gelatin/sodium hexametaphosphate/transglutaminase composite hydrogel encapsulation system [J]. Food Science, 2023, 44(16): 81–90.

[18] 李良, 田甜, 王冬梅, 等. 超声处理对豆浆流变学特性和微观结构的影响研究[J]. 食品科技, 2019, 44(2): 110–115.
LI L, TIAN T, WANG DM, *et al*. Effects of ultrasonic treatment on rheological properties and microstructure of soymilk [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(2): 110–115.

[19] HAN F, SONG J, QI M, *et al*. Improving the quality of steamed bread with whole soybean pulp: Effects of ultrasonic treatment on protein structure and reduction of beany flavor [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2025, 112: 107156.

[20] CHEN CC, HSIEH JF, KUO MI. Insight into the processing, gelation and functional components of tofu: A review [J]. Processes, 2023, 11(1): 202.

[21] HOU JJ, YANG XQ, FU SR, *et al*. Preparation of double-network tofu with mechanical and sensory toughness [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2016, 51(4): 962–969.

[22] WANG F, MENG J, SUN L, *et al*. Study on the tofu quality evaluation method and the establishment of a model for suitable soybean varieties for Chinese traditional tofu processing [J]. LWT, 2020, 117: 108441.

[23] YANG B, ZHANG W, WANG H, *et al*. Comparative analysis of texture characteristics, sensory properties, and volatile components in four types of marinated tofu [J]. Foods, 2024, 13(13): 2068.

[24] 王艳, 戴承恩, 任国平, 等. 黑豆充填豆腐的工艺优化[J]. 食品安全导刊, 2025, 19(22): 115–118.
WANG Y, DAI CEN, REN GP, *et al*. Process optimization of black soybean filled tofu [J]. China Food Safety Magazine, 2025, 19(22): 115–118.

[25] 乔支红, 许荣华, 王恒, 等. 豆腐质构的感官评定与仪器评价的相关性分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 271–276.
QIAO ZH, XU RH, WANG H, *et al*. Correlation analysis between sensory evaluation and instrumental evaluation of tofu texture [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(8): 271–276.

[26] HARNKARNSUJARIT N, KAWAI K, WATANABE M, *et al*. Effects of freezing on microstructure and rehydration properties of freeze-dried soybean curd [J]. Journal of Food Engineering, 2016, 184: 10–20.

[27] LIU J, YANG S, TANG R, *et al*. Enhanced tofu quality through calcium sulfate and transglutaminase treatment: Physicochemical properties and digestibility analysis [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2024, 59(10): 7610–7618.

[28] 钟桂兴, 徐吉祥. 不同水质对石膏豆腐加工品质影响的研究[J]. 清远职业技术学院学报, 2024, 17(6): 36–41.
ZHONG GX, XU JX. Effects of different water qualities on the processing quality of gypsum tofu [J]. Journal of Qingyuan Polytechnic, 2024, 17(6): 36–41.

[29] LI L, WANG C, LI K, *et al*. Influence of soybean protein isolate-dextran conjugates on the characteristics of glucono-*δ*-lactone-induced tofu [J]. LWT, 2021, 139: 110588.

[30] 王睿粲. 豆乳中植酸、钙镁与蛋白质的相互作用及其对蛋白质聚集的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2018.
WANG RC. Interactions of phytic acid, calcium/magnesium and proteins in soymilk and their effects on protein aggregation [D]. Beijing: China Agricultural University, 2018.

(责任编辑: 蔡世佳　安香玉)