

大豆深加工

DADOU SHENJIAGONG

马涛 张春红 主 编
刘 崑 王胜男 副主编



化学工业出版社

大豆深加工

马 涛 张春红 主 编
刘 崑 王胜男 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

大豆深加工/马涛, 张春红主编. —北京: 化学工业出版社, 2016.5
ISBN 978-7-122-26516-6

I. ①大… II. ①马…②张… III. ①大豆-食品加工 IV. ①TS214.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 051499 号

责任编辑: 彭爱铭

装帧设计: 孙远博

责任校对: 王 静

出版发行: 化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市振南印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 字数 185 千字

2016 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

大豆是我国重要的油料、食用蛋白质和饲料来源。大豆营养丰富,含有约40%的蛋白质、18%的脂肪、25%的碳水化合物、多种维生素和生理活性物质等。大豆食品既有较高的营养价值,又不含动物性食物中的胆固醇,而且生产成本较动物性食物低,被世界卫生组织推荐为21世纪最佳保健食品。近年来,人们对大豆食品的需求向营养和保健的方向转变,对大豆产品种类多样化需求和品质要求越来越高,营养全面、均衡,食用方便的大豆制品越来越受到消费者的青睐。

我国在大豆蛋白、大豆油脂、大豆活性物质等加工技术方面取得了长足进步,但整体加工技术和装备水平与国外发达国家差距仍十分明显,在产品种类、活性、纯度、成本、生产效率等方面还有较大的提升空间,需在基础理论研究、高效制备技术及生产设备研发等领域加大科研投入力度与技术创新。在功能性大豆蛋白生产和改性的关键技术,新型大豆蛋白的产品开发,大豆生物活性物质高值化精深加工技术,大豆油脂的现代生物制备技术等方面亟待实现实质性突破,以此推动我国大豆加工技术达到国际先进水平,增强我国大豆产品走向国际市场的竞争力,实现我国大豆产业的可持续发展。

本书的编写力求反映新的理论成果和技术发展动态,既有较强的理论指导作用,也具有实践可操作性。

本书由渤海大学马涛教授和沈阳农业大学张春红副教授任主编,辽宁医学院刘崑副教授和渤海大学王胜男博士任副主编。马涛和刘贺、王勃编写第一章、第六章、第七章,张春红编写第三章、第四章,王胜男和王晓琳编写第二章、第五章,刘崑编写第八章。何余堂、朱力杰、王春艳、杨强、高爽、李晨、梁月、刘晓禾、王六强、张月秋、张良晨、赵海波、赵旭参加了部分内容

的资料收集工作。

限于笔者水平与经验，书中难免存在不足之处，恳请读者批评指正。

编 者

2016. 1

目 录

第一章 概述	1
第一节 大豆的加工特性	1
一、吸水性	1
二、蒸煮性	1
三、变性	2
第二节 大豆制品中不良气味及有害成分	3
一、大豆制品中的不良气味	3
二、大豆中有害成分	4
第三节 大豆蛋白质的功能特性	7
一、溶解度	7
二、水化性质	8
三、黏度	9
四、胶凝性	10
五、吸油性	11
六、乳化性	12
七、发泡性	12
八、组织形成性	13
九、结团性	14
十、调色性	14
第二章 大豆油脂加工	15
第一节 原料预处理	15
一、大豆的选择	15
二、大豆预处理	16
第二节 压榨法制油	20
一、压榨法制油的生产原理	21
二、大豆油脂热榨加工	22

三、大豆油脂冷榨加工	23
第三节 浸出法制油	24
一、浸出法制油的生产原理	24
二、浸出法制油工艺	25
第三章 大豆蛋白质加工	27
第一节 大豆蛋白粉加工	27
一、大豆蛋白粉的种类	27
二、大豆蛋白粉加工	28
第二节 大豆浓缩蛋白加工	32
一、酸法加工	33
二、醇法加工	34
三、湿热浸提法加工	39
第三节 大豆分离蛋白加工	40
一、碱溶酸沉法	41
二、超过滤法	47
三、离子交换法	49
第四节 大豆组织蛋白加工	50
一、挤压膨化法	52
二、水蒸气膨化法	55
三、纺丝黏结法	56
第五节 大豆蛋白质的改性	58
一、物理改性	59
二、化学改性	62
第六节 大豆蛋白制品在食品中的应用	66
一、在肉制品中的应用	66
二、在面制品中的应用	68
三、在乳制品中的应用	68
第四章 豆乳及豆乳粉生产	70
第一节 豆乳	70
一、豆乳的分类	70
二、豆乳的生产	71
三、豆乳常见的质量问题及控制	81

第二节 豆乳粉	84
一、豆乳粉的分类	84
二、豆乳粉的加工	84
三、提高豆乳粉溶解度和速溶性的方法	89
第五章 非发酵大豆制品生产	92
第一节 豆腐	92
一、豆腐生产的基本环节	92
二、特色豆腐的生产工艺	99
三、豆腐常见的质量问题	103
第二节 腐竹	105
一、腐竹的生产工艺	106
二、腐竹常见的质量问题	109
第三节 豆腐干和豆腐皮	109
一、豆腐干的生产工艺	110
二、豆腐皮的生产工艺	112
三、豆腐干和豆腐皮常见的质量问题	113
第六章 发酵大豆制品生产技术	114
第一节 酱油	114
一、酱油的酿造	114
二、酱油常见的质量问题	129
第二节 豆酱	133
一、豆酱的酿造	134
二、豆酱常见的质量问题	141
第三节 腐乳	142
一、腐乳的酿造	143
二、腐乳的常见质量问题	150
第四节 豆豉	153
一、豆豉的酿造	153
二、豆豉常见质量问题	159
第五节 纳豆	160
一、纳豆生产中微生物学和生物化学	160
二、纳豆生产工艺	161

第六节 大豆发酵饮料的加工	162
一、酸豆奶	162
二、大豆乳清发酵饮料	165
第七章 大豆功能性成分的提取	167
第一节 大豆低聚糖的提取	167
一、大豆低聚糖的特性	167
二、大豆低聚糖的提取方法	170
第二节 大豆磷脂的提取	171
一、大豆磷脂的特性	172
二、大豆磷脂的生产	174
第三节 大豆异黄酮的提取	178
一、大豆异黄酮的特性	178
二、大豆异黄酮的提取方法	180
第四节 大豆多肽的制备	185
一、大豆多肽的特性	185
二、大豆多肽的提取方法	189
第八章 大豆加工副产品的应用	195
第一节 黄浆水的综合利用	195
一、黄浆水制备酵母	195
二、黄浆水生产白地霉粉	199
第二节 豆渣的综合利用	201
一、提取豆渣蛋白	201
二、豆渣生产水解植物蛋白	202
三、豆渣发酵调味品	204
参考文献	207

第一章

概述

第一节 大豆的加工特性

大豆的加工特性是指大豆在加工过程中的吸水性、煮熟性、热变性和冻结变性等。其中，大豆的热变性和冻结变性与大豆蛋白质的功能性质密切相关。

一、吸水性

在豆腐加工过程中，首先要将大豆在水中浸泡 12h 以上，使其充分吸水，一般来说，大豆充分吸水后质量是吸水前的 2.0~2.2 倍。大豆的吸水速度与环境温度和水温关系密切，温度越高，吸水速度越快，但温度对大豆的最大吸水量无显著影响。大豆栽培过程中由于种子被冻伤，或干燥过程中温度过高，导致产生吸水速度慢或完全不吸水的大豆，被称为石豆。

不同品种的大豆栽培过程中，产生石豆的概率也不同。因此，根据不同地区的环境温度和水温选择适宜栽培的大豆品种格外重要，以免产生石豆。石豆的加工性能差，一方面，蒸煮时间延长也不易变软；另一方面，不易粉碎。石豆的辨别可通过显微镜观察，石豆的气孔处于封闭状态。在干燥状态下，石豆很难分辨，因此在大豆的生产加工过程中要格外注意，防止因石豆过多降低大豆的加工特性。

二、蒸煮性

大豆吸水后在高温、高压下加热就会变软。若大豆中碳水化合物含量高，则蒸煮后较软，含量低的蒸煮后硬度较高，主要是由于碳水化合物的吸水力较大豆中其他成分强，水分更易侵入内

部使大豆变软。但是，大豆蒸煮后如放置时间过长，会发生硬化，主要是受到大豆中所含钙的影响。

三、变性

(一) 加热变性

利用大豆加工食品时，操作单元基本都包括加热单元，因此大豆食品中蛋白质必然发生热变性，像胰蛋白酶抑制素、红细胞凝集素、脂肪氧化酶、脲酶等生物活性蛋白质，在热作用下会丧失活性。大豆蛋白质的变性表现为溶解度的降低，降低的程度与加热时间、温度、水和蒸汽含量有关。因此可作为可溶性含氮物含量的高低评价。然而，由于大豆蛋白质是高分子物质，相对分子质量较大，在水中呈胶体状态仅用蛋白质水溶性含氮物的含量来确定大豆蛋白质的变性程度在一定情况下是不可靠的。例如，若将一定浓度大豆蛋白质溶液进行短时间加热煮沸，其水溶性氮溶物含量降低至最低，但继续加热煮沸，水溶性氮溶物含量增加，主要是因为蛋白质分子由原来的卷曲紧密结构舒展开来，分子结构内部的疏水基团暴露在外，使分子外部的亲水基团相对数量减少，致使溶解度下降，而继续加热煮沸时，蛋白质分子发生解离，成为相对分子质量较小的次级单位，使溶解度再度增加。

此外，大豆蛋白质受热变性时，除溶解度发生改变外，其溶液的黏度也会发生变化。大豆蛋白质中 7S 和 11S 蛋白组分的热变性温度相差较大，7S 变性温度为 70℃ 左右，而 11S 蛋白的变性温度高于 90℃，黏度的变化主要是 7S 组分变性引起的，11S 组分几乎无作用。大豆蛋白质冷却时，黏度会迅速增大，形成凝胶，其性质与加热温度、蛋白质浓度和酸碱度等因素有关。

(二) 冻结变性

大豆蛋白质溶液加热后在 -3~-1℃ 下冷藏，解冻后，部分蛋白质呈现不融化现象，即所谓冻结变性。大豆冻结变性程度与蛋白质浓度、加热条件、冷藏时间等因素有关。蛋白质的浓度越高，加热条件愈激烈，冷藏时间愈长，则冻结变性程度愈显著。此外，冻结变性程度还与共存物有关，当溶液中存在尿素和巯基乙醇时，蛋白质的溶解度会降低。冻结变性主要是—S—S—键

的结合,这种结合不是靠—SH的氧化形成的,而是通过交换反应来完成,在低温下,水缓慢地结成冰,并且随着冰晶的成长,蛋白质逐渐被浓缩,而高浓度的蛋白质有更多的机会将分子内—S—S—键转化为分子间的—S—S—键,从而发生结聚,导致解冻后溶解性降低。冻豆腐生产就是大豆蛋白质冻结变性的应用实例,将氯化凝固的蛋白质冻结,并在 $-3\sim-1^{\circ}\text{C}$ 的条件下冷藏3周左右,解冻后成为海绵状态,且容易脱水。随冷藏时间延长,脱水性变好,但对氢氧化钠的溶解度下降,表明蛋白质发生了冻结变性。

第二节 大豆制品中不良 气味及有害成分

一、大豆制品中的不良气味

大豆制品生产过程中可能存在一些如豆腥味、苦味等不良气味,使得大豆蛋白的利用和生产受到很大的限制。

(一) 大豆蛋白制品中不良气味的产生

大豆蛋白制品的不良风味主要来源于以下三个方面。

1. 可挥发性气味成分

通过嗅觉器官可以闻到的,如正己醛、异戊醛、正庚醇等散发有大豆的青草味;二甲氨散发鱼腥味,但含量甚少;正己醛、异戊醛、正辛酸有青豆气味,含量较低。

2. 不挥发性味道成分

通过味觉器官可以尝到的,具有苦、涩感。

3. 氧化不饱和和脂肪酸带来的气味

大豆中亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸在脂肪氧化酶的作用下氧化,产生具有豆腥味和青草味的成分,这也是大豆产生不良气味的主要原因。

(二) 大豆蛋白制品中不良气味的改善

大豆蛋白制品存在不良气味最根本的原因是较高含量的亚麻酸和脂肪氧化酶,如果这两种成分进行处理和控制,会使不良气味得到改善,甚至去除。改善大豆制品中不良气味的方法

如下。

1. 钝化脂肪氧化酶

大豆产生豆腥味的主要原因是饱和脂肪酸在脂肪氧化酶的作用下发生氧化。脂肪氧化酶存在于接近大豆表皮的子叶中，当细胞壁破碎后，即使存在很少的水分，脂肪氧化酶也可利用溶于水中的氧，使饱和脂肪酸氧化，形成过氧化物，过氧化物可继续降解成正己醇、乙醛和酮类等具有豆腥味的物质，这些物质又与大豆中的蛋白质有亲和性，一旦两者结合，即使利用提取和清洗等方式也很难去除。因此，为防止豆腥味的产生，必须钝化大豆中的脂肪氧化酶。加热处理是钝化脂肪氧化酶的基本方法，但加热会引起蛋白质的变性，在实际操作中应平衡好二者的关系。生产中，常用 100℃ 沸水或蒸汽加热 3~5min，或 120℃ 热烘 60min 以钝化脂肪氧化酶。利用酸碱处理仅能够使部分脂肪氧化酶失活。

2. 气味掩盖

在大豆制品中添加砂糖、有机酸、谷氨酸和酱油等风味成分，可以掩盖豆腥味，改善产品风味。

3. 化学添加剂

采用化学添加剂可以使大豆中的不良气味成分分解，常用的化学药剂有过氧化氢、亚硫酸，大多数化学添加剂处理后，要用离子交换树脂将残存的添加剂除去。

4. 真空脱腥

利用高温真空处理，可除去大豆中挥发性物质产生的不良气味。

5. 发芽法

大豆发芽后，脂肪氧化酶大部分被分解，产品的豆腥味可明显减轻。

二、大豆中有害成分

(一) 大豆中有害成分的种类

大豆中存在一些有害的成分，又称为大豆抗营养物质，是指大豆中那些阻碍人和动物吸收及利用蛋白质或其他营养成分的物质，如胰蛋白酶抑制素、红细胞凝集素、植酸等。这些物质在一

定程度上降低了大豆的营养价值。

1. 胰蛋白酶抑制素

胰蛋白酶抑制素是一种大分子蛋白质，可以抑制胰蛋白酶与某些蛋白酶的活性，引起人体摄入蛋白质的消化率下降、营养效价降低、氨基酸比例失调，导致消化不良、食欲下降、生长停滞。胰蛋白酶抑制素对胰蛋白酶产生抑制作用，可使人体内部器官应激产生自身调控功能、刺激胰腺分泌活性增加，从而引起甲状腺与胰腺的亢进、增生、肥大。胰蛋白酶抑制素在大豆中含量一般在 5.2% 左右，要钝化 80% 以上才可认为大豆中蛋白质的生理价值比较高，由于其较耐热，生产中需经 100℃ 以上的温度处理才可较快地降低其活性。

2. 红细胞凝集素

红细胞凝集素是一种可与糖结合的蛋白质，能使人或动物血液中红细胞凝固，从而抑制人或动物的生长发育。脱脂豆粕中大约含有 3% 的红细胞凝集素，在酸性条件下（pH 值 1.6）处理或在湿热条件下加热可去除红细胞凝集素。

3. 植酸

植酸在大豆中以盐的形式存在，60% 的植酸都是以植酸钙镁的形式存在，能与食品中的金属元素，如锌、铁、钙、镁等形成络合物，从而降低金属元素的吸收率。植酸可与大豆蛋白质结合，使其功能性发生改变。植酸还可降低大豆蛋白质的溶解度和大豆蛋白质的发泡性。因此，在大豆蛋白制取过程中应设法减少或除去植酸。

4. 脲酶

脲酶（又称尿素酶），属于尿素酰胺基水解酶，能催化酰胺类物质及尿素分解，产生氨气和二氧化碳。氨气会加速肠黏膜细胞的老化，从而影响肠道对营养物质的吸收。反刍动物需添加尿素来强化饲料中的氮，脲酶的存在将直接影响反刍动物对营养的吸收和自身重量。脲酶对热敏感，受热易失活，常作为大豆制品湿热处理程度的指标。

5. 致甲状腺肿胀因子

豆类中的致甲状腺肿胀因子虽然不影响人体的成长，但它能

使人体甲状腺素的合成受阻,对大豆制品进行湿热处理或加入微量碘化钾可消除这种影响。也能使这种物质消失一部分。

(二) 大豆中有害成分的去除

去除大豆有害成分的方法很多,其中加热消除是最有效、最成熟的方法。大豆加工最早的加工品是豆腐,距今至少有 2100 年的历史,豆腐加工工艺的煮浆环节,煮沸时“三起三落”,是彻底消除大豆生理有害活性成分的最佳措施。

脲酶、胰蛋白酶抑制素、红细胞凝集素、大豆甲状腺肿胀因子等大豆有害成分,在加热条件下,均能被钝化甚至全部消除,但不同的成分耐热性差别很大。大豆中有害成分中脲酶活性强、易于检测,所以我国大豆加工领域通常将脲酶作为众多大豆有害成分检测的指标酶,脲酶检测阴性即认为大豆有害成分被钝化。2002 年我国南方曾发生婴儿配方代乳粉脲酶阴性,但婴幼儿食用后却发生胰蛋白酶抑制素引起的不良反应现象。经研究发现胰蛋白酶抑制素抗高温能力高于脲酶,低温豆粕在含水 6% 时,加热 12min 即可使脲酶完全失活,而活性胰蛋白酶抑制素仍残留 1.84%;在推广学生豆奶计划时,也发现“高蛋白学生豆奶粉”与浓缩蛋白经超高温瞬时杀菌灭酶处理,脲酶反应呈阴性,但活性胰蛋白酶在学生豆奶粉中残留量为 4.62%,在浓缩蛋白中残留量为 5.9%;高蛋白学生豆奶粉与浓缩蛋白经过 100℃、20min 处理,脲酶全部失活,但胰蛋白酶抑制素仍分别残留 0.47% 与 0.62%。定量分析结果也证明,生大豆在 100℃ 加热 10min,脲酶无活性,胰蛋白酶抑制素残留活性单位为 13,加热温度升高至 120℃ 后加热 10min,胰蛋白酶仍残留 3 个活性单位。

大豆有害成分的灭活与大豆本身含水量关系密切,在湿热条件下,易消除大豆有害成分。例如,市售大豆浸泡 12h,含水量 $\geq 60\%$,经 100℃ 蒸汽加热 5min,胰蛋白酶抑制素完全失活;大豆经浸泡 4h,100℃ 热蒸汽蒸 30min,或在 98~100℃ 沸水中煮沸 20min,也可使大豆有害成分全部消除。然而,100℃ 蒸汽对未经浸泡的大豆饼粕处理 15min,失活率仅约为 90%。胰蛋白酶抑制残留浓度以 $\leq 8\text{mg/g}$ 为安全临界值,在检测大豆制品抗营养因子以确定大豆食品安全体系的工作中,除检测脲酶反应

阴性外，还应补充胰蛋白酶抑制素最低安全标准含量指标，以保证食用者尤其是婴幼儿的食用安全。

第三节 大豆蛋白质的功能特性

大豆蛋白质的功能性是指在食品配制、加工、储藏和制取过程中，对整个系统能产生影响的物化性质。大豆蛋白质具有多种良好的功能性质，不同食品的加工中可运用大豆蛋白质不同的功能特性，如制作肉糜利用其胶凝作用；制作咖啡乳脂利用乳化作用；制作甜点利用其发泡性。除了以上物化性能外，大豆蛋白质还显示出生化特性，如脂肪氧化酶具有抗氧化性能，在加工食品中可增加脂质的稳定性。

大豆蛋白质可与水、蛋白质、脂类等组分相互作用，影响其功能性的功能性还受如温度、pH 值、电离强度等加工条件的影响，因此，蛋白质的功能性是由多个因素所共同决定的。

一、溶解度

蛋白质的溶解度是指在一定条件下，蛋白质中可溶性蛋白质所占的百分比。蛋白质的溶解度主要采用氮溶解指数（NSI）和蛋白质分散指数（PDI）表示。一般来说，同一样品的蛋白质分散指数要略大于氮溶解指数。

$$\text{NSI(氮溶解指数)} = \frac{\text{水溶氮}}{\text{样品中总氮}} \times 100\%$$

$$\text{PDI(蛋白质分散指数)} = \frac{\text{水分散蛋白质}}{\text{样品中总蛋白质}} \times 100\%$$

大豆蛋白质的其他功能特性均与氮溶解指数具有紧密的相关性，溶解度是充分发挥大豆蛋白功能特性的基础条件。用于加工大豆分离蛋白的原料豆粕，要求氮溶解指数 $\geq 80\%$ ；用于加工速溶豆粉的原料大豆，要求氮溶解指数 $\geq 75\%$ ；用于面制品添加的粉状大豆蛋白要求氮溶解指数 $\leq 40\%$ 。高溶解度蛋白质具有良好的凝胶性、乳化性、发泡性和脂肪氧化酶活性，且易与食品原料掺和，而低溶解度蛋白质的使用范围较窄。蛋白质的溶解度主要受体系的 pH 值、温度、离子强度及溶剂类型的影响。稀碱溶液

(pH 值 7~9) 时蛋白质溶解度较高; 在 0~50℃ 范围内, 适当提高加热温度, 有助于蛋白质溶解度的提高, 但当温度超过 40~50℃ 时, 溶解度随着温度的升高、加热时间的延长而迅速下降。中性盐的浓度在 0.5~1mol/L 可提高蛋白质的溶解度, 此现象称为“盐溶”效应。如果中性盐的浓度大于 1mol/L, 蛋白质的溶解度降低, 导致蛋白质沉淀的现象称为“盐析”效应。不同盐类的盐析效果不同, 顺序为硫酸根<氟离子<乙酸根<氯离子<溴离子<硝酸根<碘离子<高氯酸根<氰硼酸根, 铵离子<钾离子<钠离子<锂离子<镁离子<钙离子; 一些亲水性溶剂同蛋白质竞争水分子, 可降低蛋白质的溶解度, 如乙醇或丙酮等。

二、水化性质

大豆蛋白质分子中含有许多极性基团, 致使与水分子接触时易发生水化作用。水化作用是指蛋白质分子通过直接吸附和松散结合, 在其分子周围形成水化层的能力。蛋白质水化作用的直接表现是蛋白质的吸水性、保水性和膨胀性。

吸水性是指在一定温度、湿度的环境中, 蛋白质(干基)达到水分平衡时的水分含量。保水性是指离心后, 蛋白质中残留的水分含量。膨胀性是指蛋白质吸水后不溶解, 在保持水分的同时能赋予制品以一定强度和黏度的一种性质。

(一) 影响蛋白质水化性质的因素

影响蛋白质水化性质的因素很多, 如 pH 值、温度、离子强度、蛋白质浓度、时间和体系中其他组分, 这些因素决定着蛋白质-蛋白质和蛋白质-水之间的相互作用力, 从而影响蛋白质的水化性质。溶液的 pH 值对蛋白质的水化作用有显著的影响。pH 值的改变会影响蛋白质分子的离子化作用和静电荷数值, 从而改变蛋白质分子间的吸引力和斥力以及蛋白质分子同水分子结合的能力。蛋白质水化性质随温度的升高而降低, 主要由于氢键减少。加热时, 蛋白质产生变性和聚集作用, 蛋白质的聚集会降低蛋白质的表面积并影响极性氨基酸结合水的有效性; 另一方面, 结构紧密的蛋白质经加热处理后, 发生解离和开链, 导致埋藏在内部的肽键和极性侧链转向表面, 从而改变了蛋白质结合水的性质。离子的浓度和种类对蛋白质的吸水性和膨胀性等均有显著影