

XINXING GONGNENGXING
DADOU FAJIAO SHIPIN

新型功能性 大豆发酵食品

高玉荣 李大鹏◎著

- ★ 辅助溶栓功能
- ★ 抗氧化功能
- ★ 整肠功能
- ★ 辅助降血脂功能



中国纺织出版社

新型功能性大豆发酵食品

高玉荣 李大鹏 著



中国纺织出版社

内 容 提 要

笔者精心整理了十几年从事辅助溶栓功能、抗氧化功能、整肠功能及辅助降血脂功能性大豆发酵食品研究的成果,包括研究进展,菌种筛选、鉴定及制备,功能性产品加工工艺等。希望本书的出版能为新型功能性大豆发酵食品的研究和开发提供一些有益的参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型功能性大豆发酵食品/高玉荣, 李大鹏著. --
北京 : 中国纺织出版社, 2015. 12
ISBN 978 - 7 - 5180 - 2087 - 4

I . ①新… II . ①高… ②李… III . ①大豆—发酵食
品—研究 IV . ①TS214. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 254293 号

责任编辑:彭振雪 责任设计:品欣排版 责任印制:王艳丽

中国纺织出版社发行

地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124

销售电话:010—67004422 传真:010—87155801

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://weibo.com/2119887771>

三河市宏盛印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2015 年 12 月第 1 版第 1 次印刷

开本:710 × 1000 1/16 印张:17

字数:254 千字 定价:38.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

大豆发酵食品是以大豆为主要原料,通过微生物的发酵作用形成的一类食品。通过微生物的发酵作用,将大豆中的大分子蛋白质等物质转化成小分子易被吸收的营养物质,提高了营养物质的利用率,同时由于某些微生物能分泌一些特殊的酶,能将大豆中的结合态异黄酮等物质转化成游离态异黄酮等功能性更强的生物活性物质,从而赋予产品抗氧化等保健功能。因此,大豆发酵食品的营养及保健功能一般都高于未发酵的大豆制品。目前大豆发酵食品在国内市场上主要是豆酱、酱油豆豉和腐乳这些传统的发酵食品,产品的含盐量普遍较高,人们日常食用量较少。因此,降低产品中的含盐量,进一步提高其保健功能性成分的含量,丰富产品种类,是大豆发酵食品的发展方向。

近十几年来,黑龙江八一农垦大学食品学院功能性大豆发酵食品课题组一直从事辅助溶栓功能、抗氧化功能、整肠功能及辅助降血脂功能性大豆发酵食品方面的研究。相关的研究受到了包括大庆市科技攻关项目(SGC04-070)及黑龙江省高校科技成果产业化前期研发培育项目(1253CGZH16)及黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12541585)在内的多个项目研究资金的支持。在研究工作中也体会到目前关于新型功能性大豆发酵食品方面的书籍较少,基于此,在总结已有的研究工作的基础上撰写了这本书,希望本书的出版能为新型功能性大豆发酵食品的研究和开发提供一些有益的参考。

本书由黑龙江八一农垦大学的高玉荣和李大鹏合著完成,其中,第1、3、4章由高玉荣撰写,第2、5章由李大鹏撰写。研究生胡常琳、徐国栋、李云霞等做了大量的研究工作。另外,在本书的撰写过程中还参考了相关专家及学者的著作和研究成果,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,加上本书涉及的内容较广,难免存在不足之处,敬请广大读者批评指正。

高玉荣 李大鹏

2015年6月于黑龙江八一农垦大学

目 录

第1章 大豆原料特性及与大豆发酵食品相关的微生物	1
1.1 大豆原料特性	1
1.1.1 大豆的组织结构	1
1.1.2 大豆中的营养及生理活性物质	2
1.1.3 大豆的加工特性	6
1.2 与大豆发酵食品相关的微生物	12
1.2.1 霉菌	12
1.2.2 根霉	15
1.2.3 酵母菌	16
1.2.4 细菌	17
第2章 辅助溶栓功能大豆发酵食品	19
2.1 概述	19
2.1.1 溶栓酶研究进展	19
2.1.2 辅助溶栓功能大豆发酵食品	24
2.1.3 辅助溶栓功能发酵食品的发展前景	27
2.1.4 溶栓酶的测定方法	29
2.1.5 溶栓酶生产菌株国内外研究概况	31
2.2 高产溶栓酶菌种的筛选鉴定及培养工艺	33
2.2.1 高产溶栓酶菌种的筛选	33
2.2.2 高产溶栓酶菌种的鉴定	34
2.2.3 菌种液体培养条件的研究	39
2.2.4 结论	42
2.3 辅助溶栓功能豆酱的生产	42
2.3.1 蒸煮时间对大豆感官的影响	42
2.3.2 制曲工艺研究	43
2.3.3 发酵工艺研究	48
2.3.4 辅助溶栓功能豆酱品质分析	51
2.3.5 结论	54

2.4 纳豆及其制品	54
2.4.1 纳豆加工工艺流程	54
2.4.2 纳豆加工工艺说明	54
2.4.3 大豆蒸煮时间的确定	55
2.4.4 纳豆发酵工艺研究	55
2.4.5 纳豆产品品质分析	58
2.4.6 结论	58
2.5 辅助溶栓功能大豆发酵饮料	58
2.5.1 辅助溶栓功能大豆发酵饮料培养基研究及优化	58
2.5.2 高产溶栓酶大豆乳发酵条件研究	60
2.5.3 溶栓酶发酵豆乳饮品的研制	65
2.5.4 结论	66
第3章 抗氧化功能大豆发酵食品	67
3.1 概述	67
3.1.1 豆豉简介	67
3.1.2 豆豉的分类	67
3.1.3 豆豉的研究现状	69
3.1.4 大豆中异黄酮及其发酵过程中的变化	71
3.1.5 β -葡萄糖苷酶及高产菌株的筛选	72
3.1.6 丹贝	73
3.2 高产 β -葡萄糖苷酶菌种的筛选及鉴定	82
3.2.1 菌株的分离	82
3.2.2 高产 β -葡萄糖苷酶菌株筛选	82
3.2.3 菌种鉴定	84
3.2.4 结论	89
3.3 抗氧化豆豉加工工艺	89
3.3.1 豆豉制曲工艺	90
3.3.2 豆豉发酵工艺研究	98
3.3.3 富含游离态异黄酮淡豆豉品质分析及抗氧化活性研究	108
3.3.4 结论	114
3.4 抗氧化功能豆酱	114
3.4.1 抗氧化功能豆酱制曲工艺研究	114

3.4.2 抗氧化功能豆酱发酵工艺研究	119
3.4.3 抗氧化功能豆酱品质分析	123
3.4.5 结论	125
3.5 抗氧化功能丹贝加工工艺	125
3.5.1 丹贝制作工艺	125
3.5.2 丹贝发酵工艺研究	126
3.5.3 丹贝系列产品	131
3.5.4 结论	136
第4章 整肠功能大豆发酵食品	137
4.1 概述	137
4.1.1 益生菌	137
4.1.2 整肠功能益生菌的作用	139
4.1.3 整肠功能益生菌国内外研究概况	143
4.1.4 整肠功能性益生菌应具有的特性	144
4.1.5 整肠功能益生菌的发展方向	148
4.1.6 整肠功能益生菌的筛选及培养技术	150
4.1.7 益生菌的改良技术	152
4.1.8 乳酸菌类益生菌的生产	153
4.1.9 整肠功能益生菌大豆发酵食品	156
4.2 整肠功能益生菌的筛选	157
4.2.1 整肠功能乳酸菌的筛选	157
4.2.2 整肠功能乳酸菌的益生功能评价	157
4.2.3 整肠功能益生菌的鉴定	160
4.2.4 结论	162
4.3 整肠功能益生菌发酵剂的制备	162
4.3.1 培养基对菌种生长的影响	162
4.3.2 培养条件对菌种生长的影响	163
4.3.3 离心条件的确定	165
4.3.4 冻干保护剂的选择	166
4.3.5 结论	167
4.4 整肠功能发酵豆乳产品	167
4.4.1 整肠功能凝固型发酵豆乳	167

4.4.2 果味调制型整肠功能发酵豆乳的研制.....	174
4.4.3 结论.....	179
第5章 辅助降血脂功能大豆发酵食品	180
5.1 概述	180
5.1.1 辅助胆固醇益生菌的研究现状	180
5.1.2 辅助降三酰甘油益生菌的研究现状	186
5.1.3 辅助降血脂功能性红曲霉及其发酵制品	188
5.2 辅助降胆固醇功能发酵豆乳	200
5.2.1 体外降胆固醇能力强的菌株的筛选	201
5.2.2 益生功能评价	201
5.2.3 菌种的鉴定	202
5.2.4 辅助降胆固醇发酵豆乳工艺研究	205
5.2.5 辅助降胆固醇发酵豆乳产品品质分析	209
5.2.6 结论	209
5.3 辅助降胆固醇降三酰甘油功能发酵豆乳	210
5.3.1 体外降胆固醇降三酰甘油益生菌的筛选及鉴定	210
5.3.2 辅助降胆固醇降三酰甘油益生菌培养工艺的研究	222
5.3.3 辅助降胆固醇降三酰甘油功能性发酵豆奶的研制	226
5.3.4 产品品质分析	233
5.3.5 结论	234
5.4 辅助降血脂功能红曲霉大豆发酵制品	235
5.4.1 高产辅助降血脂功能成分 Monacolin K 菌种的筛选及 菌种制备	235
5.4.2 菌种液体培养基及培养条件研究	237
5.4.3 高产 Monacolin K 大豆乳液态发酵工艺研究	243
5.4.4 富含辅助降血脂功能性成分 Monacolin K 发酵豆乳 饮品的研制	252
5.4.5 结论	254
参考文献	255

第1章 大豆原料特性及与大豆发酵食品相关的微生物

1.1 大豆原料特性

大豆是青豆、黄豆、黑豆的统称。大豆在我国各地均有种植,尤以东北大豆的产量最多、质量最优。

大豆的主要成分为碳水化合物 21% ~ 31%, 蛋白质 35% ~ 45%, 脂肪 15% ~ 25%, 灰分 4.4% ~ 5.4%, 纤维素 4.3% ~ 5.2%, 水分 8% ~ 12%, 另外大豆还含有多种维生素及黄酮类物质。大豆中的蛋白质以水溶性蛋白质为主。大豆蛋白质中氨基酸种类全面,含有 8 种人体所需的必需氨基酸,其中谷氨酸的含量最高,在生产大豆发酵食品时,谷氨酸可以产生浓厚的鲜味。

生产大豆发酵食品时大豆原料应选择干燥、颗粒饱满、杂质少、皮薄、蛋白质含量高的新鲜大豆。

1.1.1 大豆的组织结构

大豆由种皮、子叶和胚根组成。大豆的最外侧是种皮,由种皮包围着内部的子叶。大豆种皮占大豆总重量的 7% 左右,子叶占大豆总重量的 90% 左右。大豆种皮由相对较厚的外种皮和较薄的内种皮构成。大豆的子叶被细胞壁包围,细胞壁内是细胞物质,在处于中心的细胞核的周围是内部结构均匀的蛋白体颗粒。蛋白体颗粒的间隙中含有脂肪球及淀粉颗粒。

1.1.1.1 大豆的组织

大豆是由细胞组成的,每个细胞都有细胞壁,相邻细胞之间充满着细胞间物质,共同构成了大豆的组织。细胞间物质主要由半纤维素和果胶质(与钙结合而成不溶性果胶)组成。这些细胞间物质将大豆的细胞结合在一起。细胞壁主要是由分子束状态的纤维素组成。在纤维素中含有半纤维素,这些半纤维素与果胶质及蛋白质等物质相结合,维持细胞壁的结构。大豆细胞壁的多糖类物质主要以半纤维素为主,约占细胞壁多糖的 90%,果胶质仅占 10% 左右。

1.1.1.2 大豆子叶的微细结构

将大豆种子进行切片后,横断面上的细胞细长,纵断面上的细胞略成圆形。在除掉种皮后的大豆豆粒的周围,首先排列着略成四方形的小细胞,继续向内部引伸的是细长的细胞,在大豆的最中心部位散在的是营养成分通路的管束组织,在这些组织周围的细胞多成圆的不规则形状。

大豆的各个细胞被细胞膜所包围,细胞内部的细胞质部分分散存在着一些淀粉颗粒。淀粉颗粒在大豆种子幼小时较多,老熟后只有少量的淀粉颗粒存在。另外在细胞中有很多 $3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ 的球状物体,这些是蛋白体。在大豆细胞的各种成分中以蛋白质为主,并含少量多糖类物质。在大豆豆粒周围的细长细胞内略呈球状的组织是蛋白质,细胞内部散在的管束组织是由小细胞集合而成,这些细胞的主要成分是蛋白质。蛋白体是大豆蛋白质的主要部分,蛋白体结构的变化对大豆蛋白的物理特性有很大的影响。大豆中所含的油脂,大部分存在于大豆蛋白体的间隙中,也有的呈油滴状态。在管束组织中或其周围小细胞中也都充有油脂。

在生大豆的子叶中,细胞略成圆形,中央为细胞核,在细胞核的周围有 $2\sim3$ 个线粒体。细胞内有直径约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的蛋白体,在填满其间隙的圆球体中蓄积着中性脂肪。在成熟的生大豆的子叶中,充满着蛋白体和圆球体,细胞之间几乎没有空隙。

1.1.2 大豆中的营养及生理活性物质

1.1.2.1 大豆中的营养物质

(1) 大豆蛋白质

大豆中蛋白质的含量超过大豆总重量的38%以上。大豆中蛋白质属于植物蛋白。蛋白质是人体器官、细胞组织的主要成分,人体内的很多生理活动与蛋白质密切相关,因此大豆蛋白也被称作“生命素”。大豆蛋白质主要存在于大豆的子叶中,以水溶性蛋白质为主,占大豆蛋白质总量的80%~88%。大豆中的水溶性蛋白质主要由球蛋白和白蛋白两部分组成,其中大约94%是球蛋白,6%是白蛋白。在大豆的水溶性蛋白质中约80%以上的蛋白质的等电点在pH值4~5之间,人们将这部分蛋白质称为大豆酸沉淀蛋白。在等电点不沉淀的蛋白质被人们称为大豆乳清蛋白,主要组成成分为白蛋白,占大豆蛋白总量6%~7%。

按沉降系数的不同,可将大豆球蛋白分为2S、7S、11S和15S四种成分。按

免疫特性,可将大豆蛋白分为 α -伴大豆球蛋白、 β -伴大豆球蛋白和 γ -伴大豆球蛋白三种成分。

在大豆乳清蛋白中含有球蛋白和白蛋白,除此之外还含有胰蛋白酶抑制剂、磷酸酶、淀粉酶、脂肪酶、血凝集素等具有生物活性的蛋白质。

大豆蛋白质是一种完全蛋白质,其中必需氨基酸的含量丰富,从营养水平来看,大豆蛋白质与动物蛋白质几乎一样,但是大豆蛋白质中的氨基酸组成与人体氨基酸结构更加类似,所以大豆蛋白氨基酸的吸收效果更理想。目前大豆蛋白质的功能性得到人们的广泛关注,在日常膳食中将大豆蛋白质与其他粮食一起食用,可以提高人体对大豆蛋白质的吸收,并能与其他粮食中的营养物质互相补充,从而有利于人们的身体健康。

但大豆中的纤维素能阻止大豆蛋白质与消化酶的接触,所以没有发酵的大豆中大豆蛋白质的消化率很低。豆豉发酵能够产生纤维素酶,使大豆蛋白质被微生物水解成肽、氨基酸,进而提高在体内的消化吸收。

(2) 大豆油脂

在常温下,大豆油脂为黄色液体,含量大约占大豆总重量的20%左右。大豆油脂中以不饱和脂肪酸为主,占大豆油脂总量的60%左右,其中亚油酸的含量为40%左右,磷脂的含量为1.0%~3.0%。大豆油脂中的亚油酸可以辅助降低人体血管壁上沉积的血清胆固醇,被称作人体的“血管清道夫”。大豆油脂有很高的营养,而且对以大豆为原料加工的食品的味道、口感有重要的影响。加工的豆制品中含有一定量的油脂,才会使产品滑润、有香味。目前,人们认为大豆油脂是最好的保健油脂。

(3) 碳水化合物

大豆中含有25%左右的碳水化合物,主要分为可溶性碳水化合物和不可溶性碳水化合物。在大豆所含的碳水化合物中,蔗糖最容易吸收。这些碳水化合物有一些会被肠道中的一些微生物利用,产生二氧化碳、氮气、氢气等气体,使人有胀气等不适感。

大豆中所含的可溶性碳水化合物也叫大豆低聚糖,主要包括蔗糖、水苏糖、棉籽糖。由于人体中所含的消化酶不能分解大豆棉籽糖、水苏糖,因此不会产生能量。在人体肠道中,双歧杆菌属中的所有乳酸菌都能利用大豆棉籽糖和水苏糖,而有害细菌不能利用,因此双歧杆菌具有防止肠道功能紊乱、降低血氨、保护肝脏等作用,对身体健康有重要的作用。所以适当的摄入大豆中的可溶性碳水化合物是必要的。

大豆中的不溶性碳水化合物主要包括果胶质、纤维素、半纤维素等不容易被人体消化吸收的物质。大豆中的不溶性碳水化合物也被称作食物纤维。现代研究表明,食物纤维对人体健康有非常重要的作用。例如,食物纤维在胃中可以增加饱腹感、能够延长食物在胃内停留的时间。在小肠中,食物纤维能降低营养物质和胆固醇的吸收,在大肠中,食物纤维能被细菌分解,从而改变大肠中的微生物菌群,能产生低级脂肪酸,起到刺激肠道蠕动,促进粪便排泄的作用。为了改善人们的饮食结构,降低现代“富贵病”的产生,开发富含大豆不溶性碳水化合物的产品对人体健康有十分重要的作用。

(4) 维生素

大豆中所含维生素的种类及含量都很少,这些维生素大多数是脂溶性维生素,很少是水溶性维生素。大豆的品种不同,其中维生素的种类及含量也不同。大豆中的维生素主要有包括维生素B₁、维生素B₂、胡萝卜素、维生素E、烟酸等。在大豆的维生素中,维生素E的含量较高。维生素E,也叫生育酚,是脂溶性维生素,能够随大豆油脂一起被提取出来,目前已经被广泛应用在制药、化妆品及食品等行业中。

(5) 矿物质

大豆所含的矿物质有十多种,占大豆总重量的4.0%~4.5%。这些矿物质主要包括钾、钙、磷、镁等常量元素和铜、碘、钼等微量元素。大豆中所含的钙、磷与蛋白质结合在一起,很易被人体吸收。大豆中所含的铁和碘对人体的健康也非常重要,缺铁会得缺铁性贫血病,缺碘会阻碍人体甲状腺素的合成。大豆中所含的钼有助于抑制致癌物质的产生。

1.1.2.2 大豆中的生物活性物质

(1) 大豆异黄酮

大豆异黄酮是多种成分的混合物,分为游离型大豆异黄酮(苷元)和结合型大豆异黄酮(糖苷)。其中大豆中游离型异黄酮的含量较少,仅为大豆异黄酮总含量的3%左右,主要由染料木素、大豆苷元、黄豆苷元三种成分构成。结合型异黄酮占大豆异黄酮总量的97%左右,主要由染料木苷、大豆苷、黄豆苷以及衍生物组成。大豆苷元拥有较高的生物活性,易被人体吸收,而大豆糖苷则需通过水解反应,变化成苷元状态才能发挥其营养和保健功能。

大豆异黄酮具有很重要的生理保健功能,大豆异黄酮可以清除活性氧自由基,具有抗氧化功能。在大豆异黄酮中,抗氧化功能最强的是大豆苷元,可以起到清除自由基,让人体免遭活性氧的攻击,从而减缓细胞衰老的发生。

大豆异黄酮还具有雌激素活性,是一种植物雌激素。大豆异黄酮中的染料木素能诱导机体产生性激素结合蛋白。它是一种抗雌激素物质,在雌激素量够用时,能抑制过剩的雌激素产生,从而起到抑制前列腺癌、乳腺癌细胞生长的作用。所以大豆异黄酮具有很独特的生理及保健功能。

大豆异黄酮可以保持人体血管的正常运转,不仅可以作用于血管内皮组织,保持其正常的活性,而且对人体的高血脂的形成有抑制作用,从而减少人体心脑血管疾病的发生。研究表明长时间服用大豆异黄酮药品,心脑血管患者的血液中低密度脂蛋白的含量显著下降,而高密度脂蛋白的含量显著提高。

大豆异黄酮中的大豆昔元和染料木素具有增强骨骼吸收,促进骨骼生成的作用。这两种物质能与破损的骨细胞中的雌激素受体相结合,使雌激素受体的活性降低,阻碍破骨细胞酸的产生,减少机体骨质的流失,从而起到预防人体骨质疏松的作用。

(2) 大豆皂苷

大豆皂苷也称作大豆皂甙或大豆皂素。在水溶液中这种物质可以持续保持泡沫状态,与肥皂很相似,因而取名为大豆皂苷。大豆皂苷具有一定的苦涩味,具有很强的生物活性。过去人们认为大豆皂苷不利于人体健康,在加工豆制品的过程中采用一些措施将其去除,但随着人们对大豆皂苷的深入研究,发现其具有一些独特的生理功能特性,具有增强机体免疫调节能力、辅助降低血脂及抗氧化等多种保健功能。

(3) 大豆磷脂

大豆磷脂是由卵磷脂、肌醇磷脂、脑磷脂、丝氨酸磷脂等多种物质组成的混合物。在大豆磷脂中对人体起主要作用的物质为卵磷脂、脑磷脂和肌醇磷脂。构成人体细胞的基本物质为磷脂,同时,人体神经及激素等也与磷脂有重要的关系。随着人们工作压力的增大,导致机体内磷脂过多流失,因此补充磷脂,尤其是卵磷脂、脑磷脂、肌醇磷脂这三种大豆磷脂,对身体健康能起到非常重要的作用。

大豆磷脂对人体有非常重要的保健功能。大豆磷脂不仅能预防人体脂肪肝的形成,还能刺激人体肝细胞的再生,有益于恢复人体的肝功能。大豆磷脂有助于辅助降糖,适合糖尿病患者食用。人体经常摄入大豆磷脂能为大脑神经补充营养,从而起到消除疲劳、激活大脑细胞的作用,能使人们保持良好的工作状态以及愉悦的心情。长期摄入大豆磷脂还可以辅助改善人们的记忆力。

(4) 大豆多肽

大豆多肽也称作“肽基大豆蛋白水解物”。大豆多肽是通过蛋白酶作用于大豆中的蛋白质,再通过一定反应形成的水解产物。一般大豆多肽是3~6个氨基酸组成。大豆多肽中必需氨基酸含量丰富而均衡,人体很容易吸收。

大豆多肽有很多重要的生理功能。研究表明大豆多肽有抗疲劳的功效。大豆多肽可以抑制 α -葡萄糖苷酶活性,抑制碳水化合物水解产生葡萄糖,起到辅助降低血糖的作用。大豆多肽还能够抑制血管紧张素转换酶的活性,抑制人体血管的收缩,从而起到辅助降血压的作用。大豆多肽能够阻止脂肪吸收,促进脂肪代谢,起到减肥的功效。

1.1.3 大豆的加工特性

1.1.3.1 大豆蛋白质的变性

由于外界物理因素和化学因素的作用,使大豆蛋白质分子的内部结构、理化性质和及凝胶性、乳化性、发泡性及持水性等功能性质发生改变的现象称为大豆蛋白质的变性。

引起大豆蛋白质变性的物理因素主要有过度加热、剧烈震荡、过分干燥及超声波处理等。引起大豆蛋白质变性的化学因素主要有酸、碱处理,有机溶剂或重金属、巯基乙醇、亚硫酸钠、十二烷基磺酸钠等化学物质的作用。

在以上导致大豆蛋白质变性的物理和化学因素的作用下,维持大豆蛋白质分子空间构象的次级键被破坏,其中的双硫键变为巯基,舒展开形成新的构型。这些变性会在偏离大豆蛋白质等电点的酸碱条件下发生,变性后的蛋白质分子带有相同的电荷,会由于同性相斥而不发生沉淀或絮凝。如果这些变化发生在大豆蛋白质等点电的pH值范围内时,变性后的中性分子因布朗运动会相互碰撞而吸引,发生凝聚而形成絮状物或沉淀物。如果在加热或超声处理时,可使蛋白质分子间的碰撞加剧,导致蛋白质分子相互聚集而形成凝固物。因此,絮状物及凝固物的形成通常是大豆蛋白质变性作用的直接结果。

(1) 大豆蛋白质的热变性

大豆蛋白质中含有0.01%~0.02%的大豆球蛋白,当大豆蛋白质溶液在适当的pH值或盐存在时,会使大豆球蛋白发生溶解,在此浓度下,即使加热也不会使大豆蛋白质形成凝胶。但当在溶液中大豆球蛋白的浓度提高到0.5%时,在100℃下加热5 min后,大豆球蛋白便会形成巨大可溶性凝聚物,其沉降系数可以达到80~100 S。随着时间的延长,这种凝聚物开始减少,形成的不溶性沉淀开始增加。

不同的加热条件引起的大豆蛋白质变性的程度也不同。在70~80℃下加热时,大豆球蛋白会被解离成酸性亚基和碱性亚基。其中的酸性亚基会在高温下聚合成4S的可溶性低聚物。在高离子强度下,碱性亚基则会发生聚合形成可溶性聚合物。在低离子强度下,碱性亚基则易生成沉淀。在低离子强度条件下,加热会使 β -伴大豆球蛋白发生解离,而在高离子强度下加热会使其发生凝聚现象。

在加热的作用下,大豆蛋白质的二、三、四级结构被破坏,严格的空间排列被打乱,而大豆蛋白的一级结构未发生变化,这种变性作用称为蛋白质的一次变性,也称为适度蛋白变性。在更强烈的加热等变性因素作用下,大豆蛋白质进一步变性,称为二次变性,也叫过度变性。

发生一次变性的大豆蛋白质分子,保持其空间构象的弱键断裂,大豆蛋白质的分子形状由球状变为纤维状,肽链松开,蛋白的表面积增大。这种适度变性使原来位于大豆蛋白质分子内部的一些非极性基团暴露到蛋白质分子表面,成为容易被蛋白酶水解的状态。如大豆蒸煮不够,大豆蛋白质未达到适度变性,蛋白质在加工处理过程中就不容易被很好的分解,因此掌握好大豆的蒸煮条件,使大豆蛋白质发生适度变性在原料预处理中特别重要。

(2) 大豆蛋白质的冷冻变性

将大豆蛋白质溶液进行冷冻会使大豆蛋白质失去可溶性,产生冻结变性。在冻豆腐制作过程中,大豆蛋白质就发生了冷冻变性。如果在冷冻前进行加热处理,发生了热变性的蛋白质冷冻变性速度要大于未加热变性的大豆蛋白质。

如果要使大豆蛋白发生冻结变性而不溶解,在-5~-1℃的冷冻处理要好于-20℃以下的低温冷冻处理。在-5~-1℃时,大豆溶液中有10%~20%的水未被冻结,此时的大豆蛋白质被浓缩在未冻结的水中。由于冷冻后部分水的存在促进了大豆蛋白中的各种化学反应,促进了二硫键以及其他分子间的相互作用,聚合的大豆蛋白质之间的间隔较小。-20℃时,全体大豆蛋白溶液均被冻结,失去了液态水分,大豆蛋白质分子间不能很好地接近,侧链不能发生相互反应,因而导致大豆蛋白的冻结聚合性不好。

(3) 大豆蛋白质的酸碱变性

随着溶液中pH值的变化,大豆蛋白质的溶解性也会发生变化。在极端的酸性和碱性条件下,大分子的大豆蛋白质会解离成低分子的成分,并发生不可逆的蛋白变性现象。这是由于处在极端的酸性或碱性条件下,大豆蛋白质分子全部带有相同的正电荷或负电荷,导致蛋白质分子相互之间发生静电排斥作用,破坏

了大豆蛋白质的高级结构。

在 pH 值 11.0 以下时,酸沉淀后的蛋白质会产生凝聚反应和水解反应,使得大豆蛋白质溶液的黏度增加,这时通过透析处理可得到未发生变性的大豆蛋白质。当 pH 值达到 11.0~12.0 时,大豆蛋白质会发生解离,蛋白质分子被完全解开,露出疏水基,二硫键也被破坏。在透析时,如果大豆蛋白质的浓度较高,则会发生蛋白凝胶化现象,而在低浓度时则不产生蛋白的凝胶化。当 pH 值达到 12.0 时,露出的疏水基和二硫键均被破坏。

(4) 变性后大豆蛋白质的性质

如果要生产理想的大豆蛋白质食品,就必须控制大豆蛋白质的变性。变性后蛋白质的性质会发生一系列变化。

① 溶解度下降

在大豆蛋白质发生变性时,会由于蛋白质肽链的舒展,蛋白质的疏水基团外露,阻碍了大豆蛋白质分子的溶解,使蛋白质的溶解度下降。

② 黏度增加

大豆蛋白质变性时,原来紧密的蛋白质的分子结构被破坏,使多肽链充分舒展,导致大豆蛋白质分子体积的增大。由于大豆蛋白质的分子质量没有变化,蛋白质的黏度随大豆蛋白质分子体积的增大而增加。

③ 生物活性丧失

大豆中也含有一些酶类,由于酶是具有生物活性的蛋白质,在蛋白质分子结构破坏的同时,大豆中的酶分子表面的活性部位也被破坏而导致酶的失活。

④ 变性后的蛋白质容易被酶水解

当大豆蛋白质进行变性处理后,其蛋白质分子结构会变得松散和舒展,蛋白质中的肽链暴露,这样蛋白酶分子就可能与之发生作用进而导致大豆蛋白质发生水解。

1.1.3.2 发酵对大豆的影响

在制作大豆发酵食品的过程中,通过微生物繁殖和发酵作用,会将大豆中的蛋白质、淀粉等大分子营养物质分解成氨基酸等小分子化合物。同时在发酵过程中还会产生一系列的生物化学反应,把对营养的不利因素如抗营养因子转化为有利于人体健康的因素。并通过一些分解代谢产物的重新组合和微生物菌体的自溶作用,产生了一些大豆中原来没有的营养成分和生物活性物质。通过这些分解及转化重组作用,大大提高了发酵后大豆产品的营养价值和保健功能。

(1) 蛋白质的降解

在发酵的过程中,在微生物产生的蛋白酶和肽酶的共同作用下,把大分子的大豆蛋白质逐级水解为多肽、三肽和二肽等低分子可溶性的含氮化合物。由于大豆中的蛋白质被酶水解形成的多肽不仅易于人体消化,还具有抗氧化,抗衰老等多种保健功能,所以大豆发酵制品普遍具有较好的保健功效。

大豆中的蛋白质和多肽在蛋白酶的作用下最终被水解为游离的氨基酸。以腐乳为例,当制成豆腐坯时,其中水溶性蛋白质含量为3.16%,碱溶性蛋白质含量为91.25%。经过微生物在豆腐坯上生长后,豆腐坯中的水溶性蛋白质增加到55.54%,碱溶性蛋白质则减少到29.30%,并且有0.06%~0.08%的氨基酸态氮产生。在发酵完成后的成品腐乳中,碱溶性蛋白质减少到9.24%,而氨基酸态氮增加到0.5%~0.7%。这说明了发酵制成的腐乳比豆腐更容易被人体消化和吸收。除了腐乳以外,其他的发酵豆制品中也含有大量的氨基酸态氮。研究表明豆酱和豆豉中的氨基酸态氮含量在0.6%以上,酱油中的氨基酸态氮含量在0.4%~0.8%之间。这些大豆发酵食品中的游离氨基酸被人体食入后可以直接被肠道黏膜吸收,这对于消化力较差的老年人,消化不良的儿童和消化功能障碍的患者是十分有利的。

大豆蛋白质水解形成的氨基酸除了有营养作用外,还能起到改善豆制品物性的作用。大豆蛋白质形成的不同氨基酸能产生酸、甜、鲜、苦等不同的味道,这样由多种不同风味的氨基酸构成的产品就具有了调和的鲜味。另外在发酵中形成的氨基酸与乙醇等醇类结合能够生成酯类物质,与糖可以发生碳氮反应而产生特殊的香气和色泽,使发酵大豆制品具有开胃增食的作用。

(2) 碳水化合物的变化

碳水化合物是由碳、氢、氧三种元素组成的。在根霉、毛霉等分泌的胞外淀粉酶和纤维素酶等的作用下,把高分子的碳水化合物分解为可溶性的低聚糖和葡萄糖等低分子量的碳水化合物。酵母菌能把可发酵性糖转变成乙醇等醇类物质,这些醇类物质在氧化酶的作用下可转化成有机酸,酸与醇又能够结合生成酯类物质。其中的葡萄糖能在氧化酶的作用下生成葡萄糖醛酸,这种物质能与人体内的某些有毒物质结合生成苷类物质,随尿排出体外从而起到解毒作用。

(3) 纤维素的降解

在大豆中含有5%左右的纤维素。纤维素是由很多葡萄糖连接形成的高分子化合物,性质非常稳定,不容易被溶解,也不容易被酶水解。纤维素在大豆细胞体内只用于构成细胞壁,不能被人体消化和吸收。由纤维素构成细胞壁使各