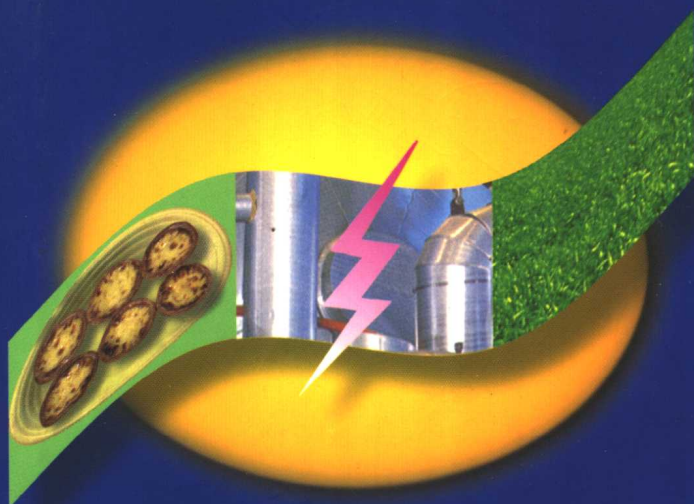


主编 李荣和

大豆 新加工技术 原理与应用



 科学技术文献出版社

图书在版编目(CIP)数据

大豆新加工技术原理与应用/李荣和主编. 北京:科学技术文献出版社, 1999.3

ISBN 7-5023-3185-9

I. 大… II. 李… III. 大豆-食品加工 IV. TS214.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1998)第 22587 号

出 版 者:科学技术文献出版社

图 书 发 行 部:北京市复兴路 15 号(公主坟)中国科学技术信息研究所
大楼 B 段/100038

图 书 编 务 部:北京市西苑南一院 8 号楼(颐和园西苑公汽站)/100091

邮 购 部 电 话:(010)68515544-2953

图书编务部电话:(010)62878310, (010)62877791, (010)62877789

图书发行部电话:(010)68515544-2945, (010)68514035, (010)68514009

门 市 部 电 话:(010)68515544-2172

图书发行部传真:(010)68514035

图书编务部传真:(010)62878317

E-mail:stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑:李 洁

责 任 编 辑:薛士滨

责 任 校 对:李正德

责 任 出 版:周永京

封 面 设 计:孟朝阳

发 行 者:新华书店北京发行所

印 刷 者:三河富华印刷厂

版 (印) 次:1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

开 本:850×1168 32 开

字 数:235 千

印 张:8.75

印 数:1—1000 册

定 价:98.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

序 言

《大豆新加工技术原理与应用》是一部专门介绍采用现代高新技术生产新型大豆食品、基础理论与工程技术并重、实验研究与文献综述相结合的论文集。

我国号称“大豆的故乡”，远在商代(公元前 1800～前 1029 年)史料即有大豆的记载，在我国南至江南，北至黑龙江到处都有大豆栽培，栽培历史至少在 3 千年以上。

大豆加工技术，自西汉时期发明豆腐生产技术之后，腐乳、香干、千张、豆豉、腐竹、豆芽等传统大豆加工制品相继问世，大豆传统加工技术历史亦超过 2 千年。

大豆富含人体必需的生命素——蛋白质，含量高达 40% 左右，居各种已知食物类群之首，而且总产量高、价格低廉，在我国过去漫长的、贫穷落后的历史年代，由于动物蛋白营养供给匮乏，大豆及大豆制品满足了中华民族在生长发育过程对蛋白质的最基本需求，所以大豆是东方膳食结构中最主要的蛋白营养源。

一百年前，大豆自中国传播至世界各地。近年来，美国、巴西的大豆总产量已超过我国，在大豆加工技术方面，自从 20 世纪 30 年代，美国研制成功“豆酪素”后，美国、日本、德国等发达国家相继形成以大豆为原料的分离蛋白、浓缩蛋白、组织蛋白等多种多样的大豆新产业。

国内外已经出现的大豆新加工技术其技术内涵、产品风味、工业产业化程度均有别于我国的传统大豆加工技术。

但是,传统大豆加工食品,味美价廉,在我国膳食结构体系中经久不衰,是具有特色风味的豆制品种群。人们对已经习惯的、具有地方特色的豆制品存在着浓厚的食用感情,所以新的大豆加工食品都应在原有传统大豆食品的基础上去谋求发展,与传统大豆食品相比,必须具有新的特色,才能立足于历史悠久、异彩纷呈的中国大豆制品之林。

我国自本世纪80年代开始引进国外技术、设备,生产新大豆制品,但新大豆制品中一些关键“软件”技术,国外却作为绝密高新知识产权进行保护,诸多软件技术我国至今未能充分掌握。例如:除肉制品添加用的分离蛋白以外,其它专用功能性分离蛋白尚未形成大工业生产能力和市售“速溶豆粉”大部分产品不能“全溶”、“速溶”;在大豆工业生产过程中产生的废渣、废水基本上没能再生利用……

但是,近年来,科研、开发、生产领域的专家、学者在大豆新加工技术与原理方面,也取得了一系列专利和成果,这些专利与成果汇集成书,将对所有大豆加工研究工作者具有重要的参考价值,对于国际同行专家也将起到研究与实践方面的互补作用。

《大豆新加工技术原理与应用》针对我国大豆加工生产领域存在的实际问题,详尽地介绍了大豆低聚糖、大豆短肽的提取和应用;高频增溶技术在提高分离蛋白得率,增进豆粉速溶性的工艺原理与措施;以及豆皮、油脚、豆渣等废弃物的再加工利用等等一系列大豆加工新技术。

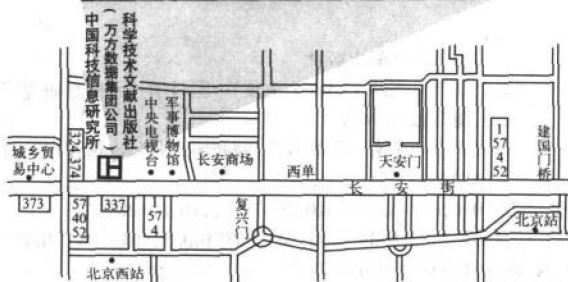
当然,大豆新加工技术所包含的内容极为广泛、深湛,而且不会是封闭孤立的,世界各国此项研究都在突飞猛进的发展,我们每位大豆加工工作者都应不断汲取大豆研究的新成就,弥补我国大豆新加工技术领域之不足,促进大豆加工科研、生产事业的发展。

本书在介绍大豆新加工技术原理与应用方面仅仅是一

个开端,大豆与国计民生、全民膳食结构、中国营养改善行动都有极为密切的关系。希望本书出版后,能在大豆加工领域得到实际应用,采用大豆新加工技术,创造出更多的名牌产品,以适应人们对大豆加工食品的多层次需求,形成更大规模的、现代工业化的大豆产业,创造更高的经济效益和社会效益。希望《大豆新加工技术原理与应用》能在 21 世纪初叶为大豆产业发展壮大、恢复我国大豆发源国的辉煌做出实际贡献。

卢良恕

1998 年 12 月



图书发行、经营处



图书编务处

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书专门介绍用现代高新技术生产新型大豆食品的技术与工艺及基础理论。包括:采用高频技术提高大豆蛋白 NSI 值、增加分离蛋白得率;利用膜分离、反渗透技术提取黄浆水中低聚糖与短肽,采用细胞粉碎、粉粒重组技术增进豆粉“速溶”;利用豆皮生产降解餐具;利用豆渣生产高膳食纤维食品,利用油脚生产磷脂等等。

本书既可作为企业新产品开发的实用手册,也可作为大专院校、科研院所的参考资料。

科学技术文献出版社 向广大读者致意

科学技术文献出版社成立于 1973 年,国家科学技术部主管,主要出版科技政策、科技管理、信息科学、农业、医学、电子技术、实用技术、培训教材、教辅读物等图书。

我们的所有努力,都是为了使您增长知识和才干。

目 录

大豆分离蛋白高频增溶、改性原理与应用 (国家大豆深加工技术研究与推广中心 李荣和)	(1)
高新技术在大豆分离蛋白生产中的应用 (中国农业大学 沈再春等)	(17)
大豆磷脂的特性、生产和应用 (中国人民解放军农牧大学 梁岐等)	(24)
大豆蛋白制取工艺的进展 (武汉食品工业学院 刘大川等)	(58)
大豆肽的功能特性及其应用 (无锡轻工大学食品学院 吴建平等)	(70)
大豆蛋白功能特性的利用及改性技术研究 (吉林农业大学 雷籽耘等)	(83)
大豆蛋白质的结构和性质 (郑州粮食学院 周瑞宝等)	(98)
大豆分离蛋白生产过程中影响因素的分析 (无锡轻工大学食品学院 华欲飞)	(121)
大豆分离蛋白提取率、功能性与生产条件的相关性 (国家大豆工程技术研究中心 金涛等)	(128)
大豆低聚糖的性能、生产与检测 (黑龙江省天菊集团 姜浩奎等)	(147)
酶工程技术在大豆蛋白工业中的应用进展 (黑龙江商学院 石彦国等)	(174)

大豆功能短肽的制备及生理活性的研究	
(吉林大学酶工程实验室 张学忠等).....	(181)
大豆膳食纤维的性能、制备与应用	
(中国食品工业协会植物蛋白专业委员会 黄玉珍等).....	(201)
全脂大豆原料的雅致放射毛霉深层发酵研究	
(黑龙江商学院 马兴胜等).....	(221)
大豆中抗营养因子及其钝化技术的研究	
(吉林省高等院校科技开发研究中心 齐斌等).....	(237)
高频增溶、细胞粉碎、粉粒重组技术在速溶豆粉生产上的应用	
(长春大学 李荣和等).....	(250)

大豆分离蛋白高频增溶、 改性原理与应用

李荣和

(国家大豆深加工技术研究与推广中心·中国·长春·130022)

摘 要

大豆蛋白分子在生物物理领域属于“有极分子”范畴。在高频电场中,能发生降解、改性效应。如果控制高频电场处理剂量,则蛋白质降解、改性呈规律性变化。利用上述规律,在分离蛋白生产中,可提高产品溶解性和得率,并为生产不同功能性的分离蛋白提供关键技术措施。

关键词:高频 降解 改性

前 言

食品添加用大豆分离蛋白(Soy Protein Isolate, SPI)是以脱皮大豆为原料,经浸油制成高 NSI 值豆粕后,去除不溶性高分子成分和非酸沉性可溶成分,经分离精制、蛋白纯度不低于 90% 的粉状大豆制品。

大豆分离蛋白不是终端食品,而是一种蛋白纯度高、具有加工功能性的食品添加用的中间原料。目前,很多文献报道 SPI 具有溶解性、乳化性、起泡性、保水性、保油性和粘弹性等多种功能。但研究表明,一种 SPI 难于同时兼具上述多种功能性。例如亲水与亲油就是一对相互矛盾的功能特性,大豆蛋白的亲水性主要依赖位于球

蛋白结构表面的一 NH_2 和一 COO 等,而亲油性主要依赖处于球蛋白结构内部的一 CH_3 和一 C_2H_5 等;又如:在生产肉制品加工添加用分离蛋白时,为提高产品的凝胶性,则须加热使埋藏在分子内部的一 SH 基团和其它疏水基团暴露于螺旋结构的表面,一 SH 基团中的一 $\text{S}\cdot\text{S}$ —结合生成二硫键。

这时虽然凝胶性提高,大豆蛋白质的溶解性却显著降低;又如:高 NSI 值的大豆蛋白对于面制品的添加,并不产生优良功能,反而会破坏面粉的面筋……

上述实验结果说明,大豆蛋白难于同时兼具多种加工功能,而生产上需求的却是具有专项最佳功能或兼具某几种功能平衡点的产品。世界上一些发达国家在这方面进行了大量研究,但所取得的成果属于绝密的高科技知识产权。

我国分离蛋白生产厂家虽然为数不少,但产品单一,仅能生产火腿肠添加用的高凝胶值分离蛋白,对于我国市场广阔的面制品添加用的具有“类面筋功能”的分离蛋白,冰制品添加用的乳化性分离蛋白等产品至今尚未形成生产能力。

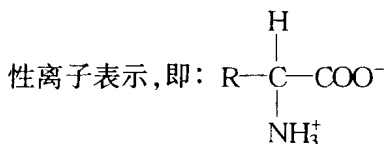
另外,生产分离蛋白用的原料豆粕的 NSI 值是一个非常重要的指标,它不仅对产品得率、产品质量具有重大影响,而且是获得高 NSI 值分离蛋白后,进行改性处理、获得不同专用功能性产品的重要基础。

下面将我们几年来的实验结果分述如下:

1 大豆蛋白分子高频增溶原理

大豆籽粒中含蛋白质约 38%,蛋白质分子量大、结构复杂、种类繁多,但它们都有一个共同点,就是所有的蛋白质都是通过肽键联接多个氨基酸而构成的高分子有机物。

氨基酸同时含有氨基和羧基,是两性电解质,其分子结构可用两



大豆蛋白质分子属多价两性电解质,其解离情况比单个氨基酸复杂,其实际带电情况是各氨基酸解离基和极性基的综合。它的正负电荷中心一般不重合,在生物物理领域属于“有极分子电介质”范畴。在没有外加电场的情况下,其分子排列十分紊乱,呈电中性,对外不显电性。将大豆籽粒放在电场中,大豆蛋白质分子,产生两方面反应:

①在高频电场内,蛋白质分子正负电荷同时受到交变电场力的作用,产生往复极化,分子间相互摩擦。交变电场频率越高,分子往复极化运动越剧烈。蛋白质分子往复极化运动的频率与高频电场的频率变化相比,是非同步的,呈“滞后反应”。大豆蛋白质分子在交变电场中往复极化产生“滞后反应”结果,使分子量不等的、结构复杂的大豆蛋白质分子间的摩擦加剧,内摩擦所产生的一系列复杂的生物物理现象集中表现为电磁能转化为热能,使大豆籽粒总体温度升高。

②大豆蛋白质每个分子的正负电荷都要受到交变电场力的作用,蛋白质分子受到强烈的拉伸、撞击、挤压等作用并产生极化效应。依据外电场作用因素(场强、频率、作用时间等)的变化,造成以极性分子形式存在的大豆蛋白质分子部分降解或者空间结构改变,产生分子改性现象、酶激活或钝化、NSI 值提高或降低等一系列生物化学反应。

1.1 频率的选择

在大豆分离蛋白生产过程中,利用高频电场处理大豆的目的,是根据大豆籽粒在高频电场内接受适度电场作用因素后(场强、频率、作用时间等),蛋白分子能部分降解和两性离子极化与水分子极性离子异性相吸的原理,提高其溶解度。因此,在生产工艺中,既要利用高频电场对大豆蛋白质分子的降解与极化功能,又要避免大豆蛋白质分子在电场内由于电场作用过度,导致分子内摩擦运动加剧,而产

生过度热变性。

大豆蛋白质热变性的临界温度在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之间,这种热变性是大豆深加工中最常见、对加工品质影响最大的一种变性形式,至今尚没有确切、完整、系统的理论解释。一般认为大豆蛋白质分子在 55°C 以上温度作用下,肽链产生热振荡,使保持蛋白质空间结构的次极键(氢键 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$)受到破坏,导致由氢键联结而形成的螺旋体折叠片的二级结构,甚至三、四级结构的次级键被破坏,由于肽链的舒展,使原裹在分子内部的疏水基团转移至分子表面,使蛋白质溶解性下降,例如在常压下,用热蒸汽处理低温豆粕 10min,蛋白提取率降低 80% 左右。

虽然大豆蛋白质热变性结果能产生某些有益功能(如提高凝胶性、钝化有害酶活性、易被水解、增加类面筋作用等),但在大豆分离蛋白生产提取蛋白工艺过程中,则要求尽量减少大豆蛋白质热变性,提高大豆蛋白溶出率。本项研究不仅避开了热效应对大豆蛋白质变性的不良影响,而且采用高频技术使大豆蛋白质分子部分降解,提高了大豆蛋白溶解性,在生产过程中使蛋白溶出率显著提高。

频率选择的原则如下(见图 1):

生物蛋白质大分子固有振动频率约为 $5\times 10^{10}\text{Hz}$,此频率恰好相当于微波 $3\times (10^8\sim 10^{11})\text{Hz}$ 频率范围。当电场频率与蛋白质分子固有频率相近发生共振时,功率转换率最高,发热量最大。为避免热效应导致的大豆蛋白质热变性,所以在频率选择时,摒弃了微波频率段。

在交变电场内单位体积介质吸收功率,按下述公式定量计算:

$$p=\omega\epsilon''E^2$$

式中: ω 为圆(角)频率,

$$\omega=2\pi f(f\text{ 为频率})$$

$$\epsilon''\text{ 为损耗因子 } \epsilon''=\epsilon_0\epsilon_r\text{tg}\sigma$$

$$\epsilon_0\text{ 为真空介电常数}$$

$$\epsilon_r\text{ 为介质相对介电常数}$$

$$\text{tg}\sigma\text{ 为损耗角正切}$$

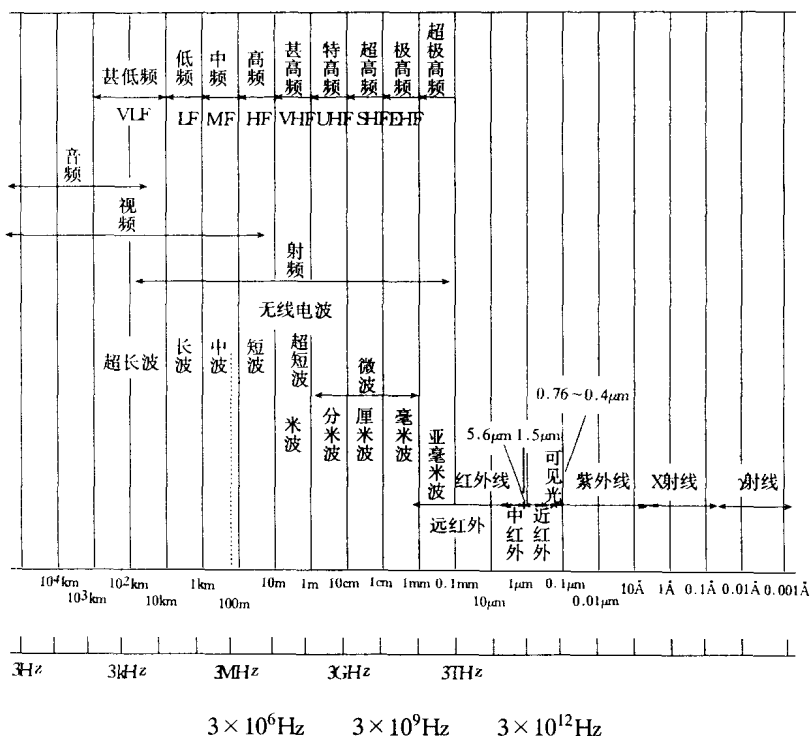


图1 电磁波谱分段示意图

E 为电场强度

根据上式可知,当电场强度 E 为定值时,频率越高吸收功率越大,热效应越显著。为避免过度发热,参考介质加热推荐频率,以在 1~10MHz 间选定频率为宜。

根据国家电磁辐射防护标准规定(GB8702—88)公众照射导出限值,频率在 3~30MHz 范围,须遵守公式 $67/\sqrt{f}$,即:

$$f = 5\text{MHz} \quad E \leq 29.9\text{V/m}$$

$$f = 7\text{MHz} \quad E \leq 25.3\text{V/m}$$

$$f = 30\text{MHz} \quad E \leq 12.2\text{V/m}$$

泄露场强限值与频率平方根成反比,频率越高,要求泄露场强强

度越低。因此在满足工作需要的前提下,频率不宜过高,以避免增加屏蔽防护工作的人为障碍。

根据上述三项原则:①频率选择应小于生物蛋白质分子固有振动频率(5×10^{10} Hz);②为避免过度发热,高频电场频率以 1~10MHz 为宜;③泄露场强如为 29.9V/m~25.3V/m。

振荡电路的频率 f 为

$$f = \frac{1}{2\pi \sqrt{LC}}$$

式中 L 为电感, C 为电容

高频机中的工作电容器是平板电容器,中间充满介质(大豆), C 的大小为

$$C = \frac{\epsilon S}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d}$$

其中 S 为极板面积, d 为极板间距离, ϵ_0 为真空介电常数,它等于 8.85×10^{-12} F/m。 ϵ_r 为大豆相对介电常数(一般为 3~5)。它与含水量等因素有关

由上可得出:

$$f = \frac{1}{2\pi \sqrt{L(\epsilon_r \epsilon_0 S)/d}}$$

设计高频机振荡电路选取 $L = 15 \times 10^{-6}$ H, $S = 0.60 \times 0.45 \text{ m}^2 = 0.27 \text{ m}^2$, $d = 0.20 \text{ m}$ 。把这些数值代入得

$$f = \frac{11.9 \times 10^6}{\sqrt{\epsilon_r}} \text{ Hz} = \frac{11.9}{\sqrt{\epsilon_r}} \text{ MHz}$$

$$\text{当 } \epsilon_r = 3 \quad f = 6.87 \text{ MHz}$$

$$\epsilon_r = 5 \quad f = 5.32 \text{ MHz}$$

即高频机的频率在 5~8MHz 之间。对固定的电路,由于大豆含水量不同,电路的振荡频率将发生变化。它不是一个固定值,而是在一定范围内伴随大豆含水量不同而发生变化的一个变量,但对于含水量相同的同批次大豆介质, f 则应为常量。

所以大豆分离蛋白生产线,前处理“大豆蛋白分子高频降解改性设备”工作频率选定为 5~8MHz。

1.2 场强选择

不同条件的各种介质,在一定频率的交变电场内,都具有一定的“临界击穿场强”(E_M)。E_M系指介质被击穿时所承受的最小电场强度,当电场强度(E)小于某种介质的“临界击穿场强”(E_M)时,介质不会被击穿;当 E ≥ E_M 时,介质承受不了这样高的场强而被击穿烧毁。介质一旦被击穿,其物理、化学性质则发生根本变化,例如大豆被击穿、碳化后,则失去一切加工价值。

E_M 除受本身条件制约(如含水量高, E_M 值变低)外,同时也受外部条件制约。E_M 是伴随电场频率和介质温度变化而变化的一个参数,频率越高, E_M 值越低;介质本身温度越高, E_M 值也越低。因为高温会造成介质“热致击穿”。在实际工作中为确保安全,一般采取: E < 0.5E_M。大豆在含水量约 14% 时, E_M 为 350V/cm。但在生产大豆分离蛋白时,主要是利用高频电场使大豆蛋白质分子产生部分降解改性,温度一般不超过 70℃。大豆“临界击穿场强”为 350V/cm,所以在处理作为分离蛋白原材料的大豆时,以 E < 0.5E_M 是安全的。

根据上述原则,确定本项试验采用的“高频大豆蛋白分子降解设备”场强为: E < 350V/cm × 0.5, 即: E < 175V/cm。

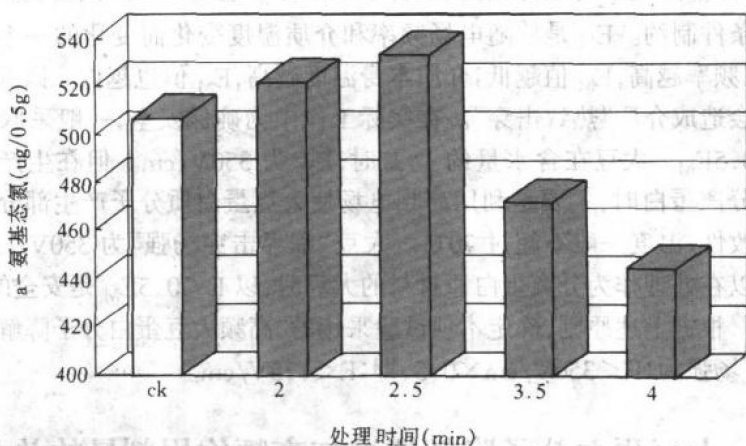
2 大豆蛋白分子降解增溶与高频作用剂量的关系

2.1 α-氨基氮在高频电场内的变化规律

α-氨基氮是与游离氨基酸和肽链数量成正相关的指示指标,α-氨基氮值越高,则表明氨基酸和肽链增多,是大豆蛋白分子解聚或降解程度的一个标志。大豆籽粒在高频电场内“适度”处理,α-氨基氮含量提高,处理因素超过“适度量值”,α-氨基氮呈下降趋势(如表 1,图 2 所示)。

表1 高频电场不同处理时间, α -氨基氮的变化量值

处理(分)	α -氨基氮($\mu\text{g}/0.5\text{g}$)	增减值
CK	506.9	0
2.0	521.6	+14.7
2.5	533.4	+26.5
3.5	472.5	-34.4
4.0	444.8	-62.1

图2 高频电场处理大豆、 α -氨基氮变化示意图

2.2 高频电场对大豆蛋白溶解性的影响

大豆蛋白的溶解度与生产大豆分离蛋白时提取率密切相关,大豆蛋白溶解度越高,在生产大豆分离蛋白时,大豆蛋白质提取率也越高。大豆蛋白质的溶解度,通常用可溶性氮指数(NSI值)表示。