

组织化蛋白 形成的理论及应用

张敏 著

ZUZHUIHUA DANBAI XINGCHENG DE LILUN JI YINGYONG

ISBN 978-7-5388-6064-1



9 787538 860641 >

定价：20.00 元

组织化蛋白形成 的理论及应用

张 敏 著

黑龙江科学技术出版社

中国·哈尔滨

图书在版编目 (C I P) 数据

组织化蛋白形成的理论及应用 / 张敏著. —哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2009. 8
ISBN 978-7-5388-6064-1

I. 组… II. 张… III. 蛋白质—研究 IV. Q51

中国版本图书馆CIP数据核字 (2009) 第125459号

责任编辑 张丽生

封面设计 刘 洋

组织化蛋白形成的理论及应用

ZUZHUIHUA DANBAI XINGCHENG DE LILUN JI YINGYONG

张 敏 著

出 版 黑龙江科学技术出版社

(150090 哈尔滨市南岗区湘江路77号)

电话 (0451)53642106 电传 53642143 (发行部)

发 行 全国新华书店

印 刷 哈尔滨天兴速达印务有限责任公司

开 本 787×1092 1/16

印 张 6.875

字 数 150 000

版 次 2009年8月第1版·2009年8月第1次印刷

印 数 1-1 000

书 号 ISBN 978-7-5388-6064·1/Q·22

定 价 20.00元

前 言

植物组织化蛋白是蛋白质原料在剧烈搅拌、挤压、膨化等物理、化学作用下，蛋白质分子间整齐地排列产生同方向的组织结构，再经凝固形成的一类纤维状蛋白产品。由于组织化植物蛋白质具有较高的营养价值，食用时具有与肉类相似的咀嚼感觉，并具有较强的吸水性和吸油性等功能特性，已越来越多地作为肉类替代物或蛋白质补充物在食品中被广泛使用。由于在组织化过程中，要发生包括蛋白质变性在内的各种复杂反应，植物蛋白挤压组织化技术是食品挤压领域中的一个难点。目前很多有关蛋白质结构的组织化过程仅靠经验和工业操作的熟练程度来支配，缺乏对加工过程中蛋白质分子结构变化及其与产品特性内在联系等基本理论的解释和指导，因此生产出的组织化蛋白产品品质参差不齐，其应用性也受到了限制。同时，由于蛋白质组成中氨基酸种类、含量和空间结构的不同，目前只有大豆蛋白是工业化挤压中应用较多的蛋白原料，其他油料蛋白的组织化仍较少实现工业化生产。

从营养的全面性、食用的经常性、受益的长期性和消费群体的规模性来看，植物蛋白产业和组织化蛋白产业是关系到民族兴旺的健康产业，符合中国膳食结构的特色，是非常有发展前途的产业。

编写此书是从我国植物组织化蛋白加工产业的发展出发，以挤压技术加工组织化蛋白产品为基础，探讨挤压过程中挤压机的结构、挤压操作参数、原料组成等变化对组织化蛋白产品的功能特性、质构性质和分子特征的影响，为大豆、花生等油料作物深加工的研究人员和生产技术人员提供一部参考文献资料，为我国的食品加工产业尽一份微薄的力量。

本书由张敏著，笔者从事食品教学和研究工作多年，在植物蛋白加工领域有丰富的经验积累，跟随郭顺堂教授博士后工作期间，于2007年1月撰写完成的博士后出站报告基础上，查阅了大量的国内、国外文献总结而成此专著。参加书稿整理的主要人员包括：任运宏、刘琳和肖志刚。特别感谢徐红华和李扬为本专著出版所提供的大力支持和帮助。

本书可作为从事植物蛋白食品加工的研究人员、生产技术人员以及大专院校师生的参考文献使用。由于编写时间问题和作者思路的局限性，书中可能还存在错误或不妥之处，敬请读者批评指正！向所有参考文献的作者表示感谢！

东北农业大学食品学院 张敏

(e-mail: xzm7777@sina.com)

2009年6月17日于哈尔滨

目 录

第一章 绪论	1
一、植物蛋白的利用	1
二、组织化蛋白及其基本理论	7
三、组织化蛋白生产的展望	13
第二章 组织化蛋白产品的生产	16
第一节 食品挤压机	17
一、食品挤压机及挤压技术的发展	17
二、食品挤压机的结构	19
三、食品挤压机的工作过程	25
第二节 挤压参数的选择	27
一、食品挤压过程的系统分析	27
二、产品配方	28
三、螺杆转速	32
四、喂料速度	33
五、质量和能量平衡与产品的后处理	33
第三节 挤压过程中原料组分的变化	34
一、挤压过程中碳水化合物的变化	34
二、挤压过程中蛋白质的变化	36
三、挤压过程中脂肪的变化	38
四、挤压过程中维生素、矿物质及其他组分的变化	38
第三章 低水分花生组织化蛋白的制备	41
第一节 试验材料与方法	41
一、试验材料	41
二、样品制备	41
三、样品物理特性的测定	42
四、样品的微观结构分析	43
第二节 试验结果与分析	43
一、挤压不同阶段形成的蛋白样品	43
二、挤压不同阶段产品的显微结构	45
三、不同原料配方的组织化蛋白样品	48
第三节 小结	51
一、低水分组织化花生蛋白的制备	51
二、高水分组织化花生蛋白样品	52
三、低水分组织化大豆样品的制备	54
四、高水分组织化大豆蛋白样品的制备	55

第四章 花生组织化蛋白的功能特性	56
第一节 试验材料与方法	58
一、试验材料	58
二、测定方法	58
第二节 试验结果与分析	59
一、挤压不同阶段花生蛋白产品持水性的变化	59
二、挤压不同阶段花生蛋白产品持油性的变化	61
三、挤压不同阶段花生蛋白产品乳化性的变化	62
四、不同原料组成的蛋白产品持水性变化	63
五、不同原料组成蛋白产品持油性的变化	65
六、不同原料组成花生蛋白产品乳化性的变化	66
第三节 小结	67
第五章 花生组织化蛋白的质构特性	68
第一节 试验材料与方法	68
一、试验材料	68
二、试验方法	68
第二节 试验结果与分析	70
一、硬度的变化	72
二、弹性的变化	73
三、凝聚性的变化	74
四、咀嚼性的变化	75
五、复原性的变化	76
第三节 小结	77
第六章 花生组织化蛋白的分子特性	78
第一节 试验材料与方法	78
一、试验材料	78
二、试验方法	78
第二节 试验结果与分析	80
一、不同原料组成对花生组织化蛋白产品溶解性的影响	80
二、不同挤压阶段花生组织化蛋白产品溶解性的变化	82
三、花生组织化蛋白的亚基组成变化	86
四、花生组织化蛋白的分子集聚情况	89
第三节 小结	93
第七章 组织化蛋白的应用	95
一、组织化蛋白在肉制品中的应用	95
二、大豆组织化蛋白在肉肠中的应用	96
三、花生组织化蛋白制备肉饼的应用	97
主要参考文献	99

第一章 绪 论

《中国食物与营养发展纲要（2001~2010年）》强调健康食物的基本概念，即“80%植物性食物+20%动物性食物”。根据国家粮食生产水平和消费水平，我国人民的蛋白质供给水平还比较低，解决这一不足的办法之一，应当是以发展廉价经济的植物蛋白，同时适当发展动物蛋白。大力开发利用植物蛋白资源和发展植物蛋白工业，这是适合我国国情的一种发展战略。此外，随着人们对动物相关疾病的关注和对健康的认识日益增加，人们开始注重植物蛋白食物的摄取，在国际上，素食甚至成为一种饮食时尚。

油料作物是植物蛋白的主要来源。目前全世界范围内，大豆蛋白的开发与利用日趋完善。而在植物蛋白资源中居第三位的花生，是仅次于大豆的主要豆类之一。随着油脂制取工业技术的不断提高，花生制油后获得低变性的花生饼粕成为可能，因此花生蛋白的进一步深加工，已经成为国内外继大豆蛋白研究后的又一植物蛋白资源利用研究的热点问题。

目前植物蛋白的主要产品包括浓缩蛋白、分离蛋白和组织化蛋白。由于组织化蛋白具有类肉的口感和经济性、营养性，近几十年来，他已成为多种食品加工不可缺少的原料。现在很多有关蛋白质结构的组织化过程仅靠经验和工业操作的熟练程度来支配，缺乏对加工过程中蛋白质分子结构变化及其与产品特性内在联系等基本理论的解释和指导，因此生产出的组织化蛋白产品品质参差不齐，其应用性也受到了限制。同时由于蛋白质组成中氨基酸种类、含量和空间结构的不同，现在只有大豆蛋白是工业化挤压中广泛应用的蛋白原料，其他油料蛋白的组织化生产水平还有待进一步提高。

一、植物蛋白的利用

植物蛋白工业在第二次世界大战后，首先是由大豆蛋白资源丰富的美国发展起来的。美国大豆协会每年抽出50万美元作为大豆的科研经费，其中一半用于基础理论研究，一半用于应用研究。20世纪80年代初美国大豆加工部分主要是生产油脂和饲料豆粕，用于食用蛋白质提取加工仅是一小部分，低温脱脂豆粕粉及豆片产量仅为15.9万吨。目前美国生产蛋白的厂家约有9家较大的加工企业，主要生产浓缩蛋白、分离蛋白、组织化蛋白。植物蛋白产品在食品中的应用也是多方面的，如蔬菜食品、肉制品及糕点烘焙食品、饮料食品、婴儿食品等。日本的蛋白研究工作，特别是对于大豆蛋白的研究工作，是在40年代开始，并曾研究过大豆蛋白制成纤维纺织品的试验，1960年后研究食用蛋白质的加工。日本蛋白工业的发展，在技术上和机械制造方面，主要是从美国引进，并在自己的经验基础上加以研究提高。目前，日本植物蛋白工业的产品主要为小麦蛋白和大豆蛋白两类，随着植物蛋白资源的开发与利用，植物蛋白制品的产量与品种日益增

加，已成为食品加工不可缺少的原料。对植物蛋白的研究和利用方面，美国和日本都是较先进的国家。

我国自古以来人们就大量加工食用植物蛋白制品，其中以大豆蛋白制品为主，如豆腐、豆浆为我国民间最普遍的蛋白质制品，豆酱和酱油更是人民群众的生活必需品。但由于各方面条件的限制，长期以来，习惯于把重要的蛋白原料、油料饼粕做饲料，甚至做肥料，造成了蛋白资源的极大浪费。植物蛋白的现代化生产，直到上世纪 90 年代末才在全国范围内大规模展开。近几年，有关科研单位和大专院校以及生产企业，积极开展植物蛋白加工及应用的科学研究和生产，在短时间内取得了较好的成绩。

1. 发展植物蛋白生产的意义

蛋白质是构成一切细胞和组织结构必不可少的成分。他是人类生命活动最重要的物质基础。在人体细胞中，蛋白质约占 1/3，成年人体内平均约含蛋白质 16.3%，皮肤和骨骼肌中约占 80%，胶原约占 15%，血液中约占 5%，其总量仅次于水分。蛋白质由不同的氨基酸所组成，组成蛋白质的氨基酸有 20 余种，体内只能合成一部分，其余则需由食物蛋白质供给。

随着世界人口增长速度的加快，世界粮食产量增长速度低于人口增长的速度，所以人类饮食现有水平无论是数量，还是质量上远远不能满足全球居民的需要，主要表现在蛋白质和热量供给的不足。在美洲、非洲和拉丁美洲的发展中国家有 20% 的居民摄取的热量不足，60% 的居民摄取的蛋白质不足。人体对蛋白质摄入量不足要比热量不足产生的问题严重得多。缺乏蛋白质会影响人的体质，会降低人们集中精力从事大量的智力活动和坚持紧张劳动的能力。蛋白质的不足对儿童会造成无法补救的后果，使儿童的智力发育水平和健康水平降低，妨碍儿童的智力发展。由此可见，蛋白质供给这是关系到居民的健康，关系到他们有效地从事工作以及发挥创造潜力和经济潜力的一个重要问题。所以联合国发展和利用科学技术成果咨询委员会认为：“蛋白质问题正在走向危机阶段。目前世界都感到蛋白质短缺，解决这个问题既是保健方面，也是科学技术方面的一个突出的课题。”

解决居民饮食中蛋白质的不足，首先要发展畜牧业，为人类提供营养比较完全的动物蛋白。但动物蛋白食品要经过种植——畜牧业——动物蛋白食品等三个环节，每个环节蛋白质损失可以达到 95%，糖类可达 100%，转化率是很低的。一般饲料中蛋白转化成动物蛋白产品率为 6%~38%，也就是说动物蛋白生产过程中要消耗 3/4 以上的植物蛋白。发展畜牧业，生产动物蛋白，导致蛋白质资源和热量资源的大量损耗。目前世界人口已超过 50 亿，不可能有大量的耕地，用于发展畜牧业为人类提供丰富的动物蛋白。为了满足人类对蛋白质的需要，除了发展畜牧业提供一定数量的动物蛋白质外，还应该从种植业中直接生产植物蛋白质，以满足人类饮食需要。

以大豆为例，我国的大豆蛋白质含量一般在 40% 左右，有些品种可以达到 50% 以上。按 40% 计算，1kg 大豆的蛋白质含量相当于 2.3kg 猪瘦肉或 2kg 瘦牛肉的蛋白质含量，所

以，人们将大豆誉为“植物肉”。随着人们生活水平的提高，人们的膳食结构发生了很大的变化，人均蛋白质的摄取量有所提高，又因动物蛋白中含有胆固醇，长期食用易诱发心脑血管、肥胖等疾病，所以人们对植物蛋白更加重视。另外，由于植物蛋白具有经济性、营养性，尤其是具有乳化性、脂肪吸收性、吸水及水分保持性、组织化、黏着性、附着性、弹性、发泡性等功能特性，近几十年来，他已成为食品加工不可缺少的原料。根据我国粮食生产水平和消费水平，解决我国人民蛋白质不足的办法之一，应当是以发展植物蛋白为主，大力开发利用植物蛋白资源和发展植物蛋白工业，同时适当发展动物蛋白，这是适合我国国情的一种发展战略。

2. 大豆植物蛋白的利用现状

从 20 世纪 50 年代初开始，以脱脂大豆为原料的大豆蛋白制品以及全脂大豆制品为中心的新型大豆制品得到不断发展，新型大豆制品的研究首先是为了解决食物蛋白质供应不足和粮食短缺等问题。开展以大豆蛋白作为新蛋白质资源并将其广泛应用于各种食品之中的研究活动，随着此研究的深入，新型大豆制品工业便开始形成，并得到了迅速的发展。

在新型大豆制品工业领域中，美国和日本，无论在基础理论和应用研究，还是从生产和消费数量方面都处于领先地位。美国的新型大豆制品主要有大豆粉、大豆浓缩蛋白、大豆分离蛋白和大豆组织化蛋白，这些大豆制品广泛应用于各种食品的加工，如肉类制品、奶制品，焙烤制品等。美国是世界上最早进行大豆分离蛋白开发研究和实现工业化生产的国家。20 世纪 40 年代开始研究，50 年代就研究出大豆分离蛋白，60 年代开始生产，直到 70 年代其生产技术逐渐趋于完善和成熟。Ralston Purim 公司是一家专门生产分离蛋白的公司，在植物蛋白生产技术上处于领先地位，他们进行了开发大豆蛋白资源对于国民经济效益及植物蛋白生产的技术、营养、功能性等方面研究。目前，国际分离蛋白市场基本由美国来垄断和控制，另外日本、德国、巴西等国也在国际市场上占有一定的份额。1998 年世界大豆分离蛋白的产量约 70 万吨，美国就生产约 35 万吨，占 50%。美国的新型大豆制品基本品种仅有 5~6 个，而派生出来的品种却有 50~60 多个，这些制品在功能和营养方面各有特点。

日本的新型大豆制品发展仅次于美国。1964 年世界食品技术协会在日本召开了油脂蛋白食品国际会议，不久，日本就通过引进技术生产大豆分离蛋白。1970 年开始生产一种纤维状的新型大豆组织化蛋白，大豆浓缩蛋白加工工艺也很快得到了应用。1975 年成立了“日本蛋白食品协会”，深入开展大豆蛋白的研究与生产，并制定了大豆蛋白的国家标准(JAS)。大豆浓缩蛋白广泛应用于婴幼儿食品、烘焙食品、肉制品、乳制品和饲料等行业之中。浓缩蛋白因为他的蛋白含量高，且具有优越的功能性、经济性受到消费者的青睐，尤其是功能性浓缩蛋白的问世，在性能上达到分离蛋白的标准，而成本大大低于分离蛋白，他还可以改变食品的组织结构和功能性，增加食品的营养成分及物理性能。因此，大豆浓缩蛋白制品有着广阔的市场和良好的发展机遇，可代替大豆蛋白粉在蛋白

类添加剂方面得到应用。目前,在日本的食品加工中,已有 60%~70%产品不同程度利用了大豆蛋白,其应用范围包括面包、面条、糕点、水产品和肉制品的生产领域。

发展中国家也积极努力研制适合本国人民饮食习惯的植物蛋白食品。我国对新型大豆制品的开发,起步比较早,在 20 世纪 50 年代初,我国就有过这方面的探索,但由于饮食习惯和经济条件制约,发展极为缓慢。从 20 世纪 70 年代末期,随着人民饮食观念的改变,开发利用大豆蛋白资源的重要意义逐渐被人们所认识。许多科研单位、大专院校以及生产企业都积极开展了这方面的研究和生产,并在较短的时间内取得了一定的成效。目前我国生产大豆蛋白制品的企业已经形成了一定的规模,通过引进了德国、美国等发达国家 20 世纪 80 年代最先进的大豆综合加工技术与设备使生产的规模、工艺过程和设备自动化程度都达到了较高的水平。黑龙江省三江食品公司最先从欧洲引进先进的生产设备从事大豆加工,其主要蛋白质加工产品包括:脱脂白豆片(豆粉)、浓缩蛋白、分离蛋白、组织化蛋白等多种产品,是我国当时生产规模最大、生产工艺最先进、品种最全的大豆蛋白加工企业。

我国的大豆蛋白产品主要以分离蛋白为主,而国外生产量较大的成熟植物蛋白产品如浓缩蛋白、组织化蛋白的生产量较少,并且我国分离蛋白的生产还存在缺口。大豆分离蛋白在我国是从 80 年代初开始生产,这与食品工业,尤其是肉食品(例如西式火腿)等的迅速发展、需求量的大增密切相关。至 1998 年国内大豆蛋白的需求量近 3 万吨,但同年国内厂家合计生产并进入市场的大豆分离蛋白仅约 11 000 吨,近 2/3 的市场被美国保利来国际公司和 ADM 公司的产品所占据,这给国内大豆分离蛋白市场造成严重冲击,给企业带来很大压力。近年来,大豆蛋白在我国食品工业应用也迅速发展,特别是大豆分离蛋白在火腿肠系列产品中的应用,使我国大豆分离蛋白的年需求量达到 7 万吨以上。我国大豆分离蛋白生产主要集中在我国北方地区大豆种植的主要区域,如黑龙江、山东、河南等省。目前我国的大豆分离蛋白生产厂家近 30 家,生产量也达到 5 万吨左右。

功能性大豆浓缩蛋白最早开发的国家是美国,我国的研究与生产始于 20 世纪 90 年代。我国生产的大豆分离蛋白与浓缩蛋白不仅品种少,而且总产量远低于美国,每年需大量进口以满足国内市场的需要。全球大豆浓缩蛋白产品年需求量为数十万吨,并且正以 15%~20%的年增长率持续增长。大豆浓缩蛋白在肉制品加工业中,有逐步替代大豆分离蛋白之势,在许多食品中可替代昂贵的分离蛋白和乳蛋白。对他的开发利用不仅有利于解决我国植物蛋白资源的不足,而且还是个变废为宝、深加工、综合资源开发和再利用的重要途径之一。

目前我国大豆蛋白在食品中的应用领域主要集中在火腿肠类食品的加工中,其次是在一些婴儿配方食品加工中,例如米粉、麦圈等食品中用于增加蛋白质的营养价值。我国也曾经开展了利用大豆蛋白替代猪、牛肉来生产肉制品的工业化生产,所选择的肉制品包括灌肠、午餐肉以及肉糜制品,但是由于各种原因使得产品的市场最后萎缩,现在除一些肉糜制品中还有大豆分离蛋白的应用外(如肉馅制品),在肉品加工中使用大豆蛋

白的程度还是很低的。近年来在我国的南方地区，一些食品加工业开始利用组织化蛋白替代动物蛋白和谷物蛋白来改进传统的加工配方组成。例如，广东省生产商利用组织化蛋白替代猪、牛肉生产传统的广式腊肠和肉丸，产品品质保持不变并取得很好的经济效益；又如在汕头地区的小食品加工者利用组织化蛋白替代过去使用的面筋生产各种小食品，也取得不错的经济效益和使用效果。但是，我国大豆蛋白的应用现在还主要局限在肉制品中，在其他产品中虽然也有应用，但使用量很少。

3. 花生资源的利用

花生俗称香果、地果、落花生，为豆科植物花生的种子，主要生长在热带和亚热带，以及地中海沿岸，我国主要产地在黄河流域的中下游。历史研究表明，花生起源于约 3 500 年前的现在是巴西或秘鲁的位置。花生最早的用途是猪饲料，最早作为人类食用是美国国内战争为南北兵提供食品。乔治华盛顿·卡尔文博士被许多人尊称为花生之父，在 1903 年他开始研究花生，最终发现花生的 300 多种用途，包括用于制作奶酪、调味剂、干酱、漂白剂和冰淇淋等。

花生营养丰富而全面，根据科学分析花生含有优质的蛋白质，种仁中含油脂可高达 54%，稍低于芝麻，其脂肪酸组成也较合理，并具有怡人的香味；花生中还含有卵磷脂、嘌呤、花生碱、维生素 A、维生素 B、维生素 C、维生素 K、生育酚及钙、钾、铁、酶等多种元素；花生衣中提取的止血物质、花生壳中含有的降低胆固醇、抗氧化物质及大量的膳食纤维等都使花生的使用价值大增。花生还含义稀有元素 SE，具有防癌作用。民间将花生的医疗药用价值发挥极至。关于花生滋养补气、治疗内冷肚痛、脾胃失调等症《本草纲目》《滇南本草》《药性考》中都有专门论述。现代医学也证实，花生对各种出血性疾病、降低血清中胆固醇、延缓人体细胞衰老、增强记忆力等都有明显的作用。花生的真正发展是作为重要的油料作物，在世界油脂生产中具有举足轻重的地位。作为世界第三位的重要油料作物，花生产量最多的是印度、中国、美国。花生的研究已从制油逐步向食用花生制品方向发展。在美国，用于直接食用的花生占 58%，出口外销为 23%，榨油仅占 19%。今后若干年内世界食用花生比重将会迅速上升，制油将不再是花生生产的主要目的，花生将以高蛋白植物源服务于人类。

在植物蛋白质资源利用中，花生在数量和营养方面仅次于大豆蛋白质，是较理想的食用蛋白资源。如 1998 年我国大豆产量 1 515.2 万吨，花生产量 1 188 万吨。1999 年我国大豆产量为 1 425 万吨，花生产量为 1 263.9 万吨。花生中蛋白质含量为 22%~36%，大约有 10%是水溶性的蛋白质（乳清蛋白），其余的 90%为花生球蛋白和伴花生球蛋白，分别占有 63%和 33%。通过对不同地区的 8 个不同品种的花生研究表明，花生球蛋白的氨基酸质量分数为 31%~38%，伴花生球蛋白的氨基酸质量分数为 68%~82%。花生蛋白质的生物价（BV）为 58，蛋白效价（PER）为 1.7（酪蛋白为 2.5），真实消化率（TD）为 87%，易被人体消化和吸收。花生蛋白中含有大量人体必需氨基酸，谷氨酸和天门冬氨酸含量较高，赖氨酸含量比大米、面粉、玉米高，其有效利用率高达 98.94%。如表

1-1 所示，在人体必需氨基酸中，花生蛋白除蛋氨酸含量较低外，赖氨酸、色氨酸和苏氨酸含量接近世界粮农组织(FAO)规定标准，苯丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸含量超过 FAO 规定标准。此外，花生蛋白具有花生的天然香味，适口性好，易于接受，含有比大豆中更少的抗营养因子且在加工中易被去除，是一种优质的植物蛋白。

表1-1 花生蛋白的必需氨基酸成分（mg/gN）

氨基酸	含量	FAO推荐 模式值	氨基酸	含量	FAO推荐 模式值
蛋氨酸	60	144	异亮氨酸	260	270
色氨酸	90	126	亮氨酸	380	306
缬氨酸	310	270	苯丙氨酸	320	180
赖氨酸	220	270	苏氨酸	170	180

国外对花生蛋白的研究较早，20 世纪初就有大量关于花生蛋白的过敏问题以及在成熟、加工过程中蛋白质的变化对花生风味产生影响等报道。美国对花生科研十分重视，国家级别的花生科研机构有 4 个，即美国农业部国家花生委员会、美国国家花生研究实验室、美国花生学会和美国花生研究与教育协会；此外，许多著名大学的研究项目选择与花生相关的研究课题。发达国家已相继开发出各种花生高蛋白食品、减肥食品、保健食品等深加工产品。美国、日本生产出乳化、凝胶、分散、肉粉等 80 多种类型的花生蛋白产品，并广泛应用于肉制品、乳制品、焙烤食品等行业。

在我国花生只有 20%左右用于直接食用，约有 80%用于制油，花生蛋白制品主要是花生乳、花生酱等传统食品，市场上专用的功能花生蛋白近乎空白状态。由于传统的机榨、高温浸出等制油工艺，使其中的油脂提取率不足 80%，存留于饼粕中的大量蛋白质由于长时间处于高温条件下，受到严重破坏而不能分离提取，只得用做饲料或肥料，造成极大的浪费。如表 1-2 所示，以往的制油技术其饼粕难以再深加工利用。近年来，由于花生的食用价值和营养价值越来越引起人们的重视，食用花生的消费量迅速增长。另外，通过改变制油工艺、分离提取工艺和加工设备等，在油脂提取后可以获得低蛋白质变性的饼粕，花生蛋白的开发利用研究得到了迅速发展。

表1-2 不同制油方法的蛋白质变性情况（%）

	水分	脂肪	总蛋白质	水溶蛋白	NSI
机榨饼	6.67	6.12	46.11	11.42	24.8
冷榨饼	6.87	5.77	49.76	25.01	50.3
高温浸出饼	8 ~ 12	0.6 ~ 1	49.7 ~ 56	19.7 ~ 23	39.5 ~ 41.1
低温浸出饼	9.2	2.7	56	35	62.5

花生蛋白质的等电点是 4.5 左右。韦一能等采用聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)、醋酸纤维薄膜电泳、等电聚焦和等电聚焦后分别取不同等电点的蛋白质进行 PAGE 和 SDS-PAGE 分析，结果显示花生蛋白质有两种主要组分和一种次要组分。杨晓泉等通过

十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)分析显示花生的盐溶蛋白主要由花生贮藏性蛋白质组成,包括花生球蛋白(40.5kD, 37.5kD 及 19.5kD)、伴花生球蛋白(61kD)和 2S 蛋白(15.5kD, 17kD 及 18kD)。SDS-PAGE 分析显示花生球蛋白有两个酸性亚基和三个碱性亚基组成,伴花生球蛋白仅有一个亚基,而 2S 蛋白则由 6 个多肽组成;3 种花生蛋白组分的耐热能力不同:花生球蛋白的耐热能力较差,特别是其碱性亚基(19.5kD)几乎不具有耐热能力,伴花生球蛋白的耐热能力次之,2S 蛋白耐热性最强。林鹿等通过 SDS-PAGE 分析表明,花生的 2S 蛋白主要由 6 个亚基组成,相对分子质量分别为 12.5 kD, 13 kD, 14 kD, 15.5 kD, 16.5 kD 和 17kD。

由于花生球蛋白不含 Cys,不存在二硫键,这一点与大豆 11S 球蛋白的情况相反。花生球蛋白相当于大豆的 11S 球蛋白,但大豆 11S 球蛋白的二硫键较 7S 球蛋白多,因而其热稳定性、凝胶性较 7S 球蛋白好;花生 2S 蛋白具有很强的耐热性,这与其富含 Met 及 Cys 等含硫氨基酸有关。Cys 可在蛋白亚基间及亚基内形成多个二硫键,而二硫键在维持蛋白质构象的稳定性方面起十分重要的作用。由于二硫键的多寡与植物蛋白的发泡性、凝胶性及乳化性有密切的关系,因此富含 2S 组分的花生分离蛋白在发泡性和凝胶性上优于大豆分离蛋白。此外,还发现花生 2S 蛋白是一种高度亲水的蛋白质,吸湿性和保湿性很强。等量的花生 2S 蛋白要比花生球蛋白多吸附 3~4 倍的水分。花生球蛋白的吸湿性较差,溶解性也明显低于 2S 蛋白。这与花生球蛋白碱性亚基具有很强的疏水结构有关。

蛋白质分子结构取决于分子内氨基酸的种类、数量和排列方式,而这些因素又都受遗传因素的控制。换言之,遗传基因决定了蛋白质的天然结构,天然蛋白质中,有的呈球状,有的呈椭球状,还有的呈条状或纤维状。挤压组织化就是有目的地、可控制地使这些由遗传因素决定的球状蛋白质改性,使之成为一种构造性纤维状蛋白质,从而赋予其优良的功能特性。

二、组织化蛋白及其基本理论

组织化蛋白又称为人造肉,他的制取是采用机械或化学的方法,在特殊的专用设备里改变油料饼粕中蛋白质的组织状态。一般,组织化蛋白的生产是在脱脂大豆粉、浓缩蛋白或分离蛋白中,加入一定量的水分及添加物,搅拌使其混合均匀,强行加温、加压,使物料在水分、压力、热和机械剪切力的联合作用下,使蛋白质分子之间排列整齐且具有同方向的组织结构,再经发热膨化并凝固,形成具有空洞的纤维状蛋白的过程。组织化蛋白具有较高的营养价值,食用时具有与肉类相似的咀嚼感觉。含蛋白质的原料在组织化处理的过程中,破坏或抑制了油料粕中影响消化和吸收的有害成分,如胰蛋白酶抑制素、尿素酶、皂素和凝血素等,从而提高了蛋白质的消化吸收能力,改善了组织化蛋白的营养价值。

1. 国内外组织化蛋白的生产

早在 20 世纪 30 年代后期,美国化学家波耶在研究汽车坐座垫套皮革的代用品时发现,榨油和制造人造黄油后的大豆残渣中,蛋白质含量丰富,并可缠绕成股。直到 1953 年,他取得“人造肉”的发明专利,用这类物质制造出清淡而又易消化的“肉类”:将大豆残渣制成细粉,与黏合液混合,直至混合物变成黏胶状,然后像制造尼龙丝一样用喷丝器喷出,经酸和盐类淋洗,使丝凝固。再与调味剂混合,缠绕成股,可切片、切丁、绞碎。

这实际就是现代组织化蛋白生产方法中纺丝黏结法的应用。到 60 年代末期,美国通用制粉公司欧代尔领导的研究小组,研制出纤维状蛋白及其仿肉制品,获得美国化学工业学会大奖。此后,一些用组织化大豆蛋白纤维经着色、成型,加工成类似牛肉、鸡肉、猪肉、火腿、腊肉、鱼肉类的仿制品开始进入消费市场。美国政府非常重视组织化大豆蛋白的利用。70 年代初,就批准学校伙食可用肉样大豆蛋白(含水组织化大豆蛋白)取代食谱中 30% 的肉类,因为他们不损坏食品的营养性和适口性,而且有利于降低成本。1968 年日本也出现了组织化大豆蛋白纤维仿肉制品,1975 年开始生产并进入市场。这种产品主要采用纺丝黏结法制得,无论从形态方面还是触感方面都是最佳的,其咀嚼性与优质肉制品或鱼贝类相比毫不逊色,但他工艺复杂、成本过高。

目前,蛋白组织化处理包括蒸汽组织化、挤压组织化、纺丝纤维组织化等方法,兼顾到生产成本和产品组织化效果,现在广泛采用的是挤压方法生产组织化蛋白制品。挤压法是适于工业化、连续化大生产,高效、节能的质构重组核心技术。他能够将输送、压缩、混合、蒸煮、变性、脱水、杀菌、膨化、成型等多种操作单元同时完成,具有连续的高温高压加工、短时低损处理、高效的生化反应器特性、高质量和高效率的杀菌效果、挤压产品清洁卫生、品种多样等优点,因此挤压技术被认为是食品工业中一种新的集约化单元操作形式,应用领域广阔。

由挤压法生产的组织化大豆蛋白是现代大豆蛋白工业的重要组成部分。美国年生产组织化大豆蛋白超过 50 万吨,产量超过大豆浓缩蛋白和大豆分离蛋白的总和。已有 500 种食品添加了大豆组织化蛋白,广泛用于生产各种素肉、仿肉制品,以及作为营养增强剂、保水剂、吸油剂等,用于肉制品和冷冻面制品的加工。日本每年消耗的 60 多万吨大豆蛋白制品中,组织化大豆蛋白在肉糜制品中应用最为广泛。我国从 20 世纪 80 年代开始引进国际上成套生产线,进行组织化大豆蛋白的生产,到如今年产量不足 8 万吨。我国组织化大豆蛋白工业发展缓慢的主要制约因素是缺乏基础性研究,产品品种单一,更新换代慢,质量较低。

美国于 1965 年研制成功脱脂花生粉后,就开始花生蛋白食品制作的研究,其中包括组织化花生蛋白产品的研究开发。最初,主要是将脱脂或部分脱脂的花生粉与一些谷物、淀粉等原料复配,用来生产各种高蛋白挤压小食品,可以改善食品的营养价值。Ayres、Hagan R.C 和李超等在上世纪 70 ~ 80 年代对脱脂花生粉的低水分挤压组织化及其挤压产

品的营养和功能性质做过许多研究。研究结果表明,在同样的挤压参数下,脱脂花生粉的挤压产品显示出较大的膨胀性,复水后,其质地和组织化程度欠佳。而将脱脂花生粉与脱脂大豆粉复配,所得挤压产品的组织化程度就比较理想。这可能是由于脱脂花生粉含有较多的淀粉(18.2%),且支链淀粉含量较高(71.8%)。在挤压过程中,高支链淀粉会促使产品松胀,质地轻而松脆。

Aguilera J.M 等研究发现,在原料中添加表面活性剂(0.44%的2-丙酰硬脂酸钠或硬脂酸单甘酯)和0.44%的偏磷酸钠、0.87%的食盐,在140℃下挤压,所得挤压产品具有质地均一、无膨胀的纤维状结构。因为2-丙酰-硬脂酸钠可与淀粉颗粒形成一种不溶性的复合物,并包裹在淀粉颗粒的表面,阻止水分进入,以避免淀粉发生糊化,对于抑制挤压产品膨胀和改善组织化结构的效果显著,其机理可能是延迟了淀粉颗粒的膨胀或是破坏了淀粉颗粒的结构。Allid G 等研究认为,影响脱脂花生粉挤压组织化的不利因素是其中所含的淀粉(8%~20%),淀粉限制了挤压过程中生物大分子的挤压凝聚,并干扰蛋白质基质产品所必需的纤维状结构的形成。

应用挤压法生产的组织化蛋白产品,按产品形态及工艺的不同可分为两类:一类为膨化制品,粒状或块状,水分含量低,主要用于肉制品添加物;低水分挤压组织化的研究较早,技术相对比较成熟,其产品表现膨胀、易干燥,具有海绵状的组织结构,从外观和口感方面与动物肉存在较大差异。另一类为模拟肉制品,带状或丝状,产品质地致密,口感细腻,具有类似于动物肌肉的纤维状组织结构,水分含量高,可直接食用。其相应的生产工艺分别称为干法挤压(又称膨化挤压和低水分挤压,物料水分含量为20%~35%)和湿法挤压(又称高水分挤压,物料水分含量为40%~70%)。

高水分的湿法挤压组织化是国际上新兴的植物蛋白重组技术。高水分挤压使用带冷却模头的双螺杆挤压机,其产品纤维化程度高,质地均匀一致,富有弹性和韧性,可直接加工成为蛋白面、素鸡、素虾、工程肉等形态和风味多样的食品;产品不需复水即可直接食用,具有即食即用的特点;加工温度较低,营养成分和生理活性成分损失少;可作为烹饪主菜进行炒、煮、炖、烤、炸等多种形式的加工,极大地丰富了人们的餐桌。美国近年来以大豆分离蛋白为主要原料,添加部分小麦淀粉,生产出高水分的组织化大豆蛋白产品。日本在20世纪90年代中期,曾对全脂大豆的高水分挤压进行了较为系统的研究。国内王洪武等以大豆蛋白、猪肉和淀粉等为原料,进行复合组织化蛋白的共混挤压工艺研究。康立宁研究了大豆蛋白高水分挤压组织化技术和机理。张余研究了花生蛋白高水分挤压组织化技术和机理。这些研究极大地丰富了植物组织化蛋白生产的理论。

2. 组织化蛋白生产的基本理论

目前有关大豆的组织化过程研究较多,脱脂大豆蛋白粉或浓缩蛋白加入一定量的水分,在挤压膨化机里强行加温加压,在热和机械剪切力的联合作用下,蛋白质变性,结果使大豆蛋白质分子定向排列并致密起来,在物料挤出瞬间,压力降为常压,水分子迅速蒸发逸出,使大豆组织化蛋白呈现层状多孔而疏松的结构,外观显示出肉丝状。

低水分的组织化植物蛋白产品的生产已有近 60 年的历史,前人对于植物蛋白低水分(40%)挤压组织化产品纤维状结构的形成机理做过许多研究,挤压原料主要以大豆蛋白为主,此外包括:小麦蛋白、豆类蛋白和菜籽蛋白,研究焦点集中在蛋白质流变学特性变化、化学键变化、蛋白质相对分子质量变化和微观结构的变化等方面,研究方法包括:产品质构分析、蛋白质溶解度变化、巯基和二硫键含量分析、蛋白质酶解挤压、蛋白质酰化改性挤压以及扫描电镜和透射电镜观察等。

脱脂大豆蛋白粉产生组织化结构的重要原因是由于蛋白质本身结构发生变化。大豆蛋白质分子直径在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 空隙,分子只能在平衡位置附近振动。当脱脂豆粉进入挤压膨化机膛内,在螺杆的强力推动及机膛外面加热作用下,蛋白质获得很大的能量,使蛋白质分子在自身位置附近做强烈的振动,并具有一定的动能,使本不连续的分子开始自空隙外互相串动,使其分子趋于定向排列,同时在螺杆的强力推动下,物料向前移动并被逐渐压缩,机膛内压力逐渐升高,蛋白质分子中的碳、氢、氧、氮原子获得更大的能量,由 β 折叠层而变为 α 螺旋结构,在定向挤压与蛋白质分子定向移动下,分子排列也更加致密。

物料中的水,在蛋白质组织化过程中起了很重要的作用。由于蛋白质本身含有水及配料时加有水,蛋白质分子细胞由于水分子的渗透而润湿膨胀,其细胞壁显示出互相聚集的胶粒性,大豆蛋白质分子之间出现黏结。当物料在螺杆的推动下,温度逐渐升高,当物料温度达到 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 时,由于机膛压力大,此时过热液态水分子异常活泼,大水分子串动过程中,一部分能量供给大豆蛋白质分子互相排正而进行串移。当物料温度达到 $150 \sim 190^\circ\text{C}$,此时水分子串动更为激烈,结果进一步导致大豆蛋白质分子定向排列并致密起来,物料挤出瞬间,压力突然降为常压,则水分子急骤蒸发,使大豆组织化蛋白呈现多孔而疏松的组织状态。

由于挤压过程中,要发生包括蛋白质变性在内的各种复杂反应,植物蛋白挤压组织化技术是食品挤压领域中的一个难点。多数的学者都集中于蛋白组织化过程中原料组成、操作参数与产品品质间关系的研究,对于蛋白质结构的变化却较少关注。目前普遍认同的结论是:蛋白质正常条件下在挤压机内剪切力场中,沿物料流动方向成为线性结构;在此期间蛋白质三、四级结合力变弱,由折叠状变为了直线状,旧的化学键和相互作用力破坏,新的化学键和相互作用力形成,原封闭在分子内的氨基酸残基可与还原糖、脂肪等反应,暴露在外的疏水基团则降低了蛋白质的溶解性。然而在蛋白质挤压过程中,上述过程进行到何种程度才能形成组织化、蛋白质亚基间的相互作用方式和大分子间的交联反应的变化等却没有直接的实验证据来说明。

总结国外学者的研究成果,一般认为大豆蛋白质在挤压过程中的结构变化如图 1-1 所示。这一结构转变过程中,共价键、二硫键、疏水键、氢键和分子间作用力有着不同的作用。Burgess 和 Stanley 研究认为,二硫键对产品的最终组织化只起到很小的作用,高温下(约 180°C)形成的新肽键联结,是组织化的原因。但是, Hager 从组织化大豆蛋白