

从低温脱脂大豆中提取 分离蛋白质的研究

王兆卿

(哈尔滨市粮食研究所)

一、前言

人们为了维持生命与健康,每天必须摄入一定数量的食物。成人每天蛋白质平均需要量为70~75克^[1]。由于人类大多采用混食方式,食物中蛋白质一部分为动物性的,一部分为植物性的。我国人民在食物中的蛋白质摄取量只有60克左右,这就需要对植物和动物性食物的深加工研究,扩大蛋白质来源。

植物蛋白的营养价值很高。目前很多国家都在积极从事大豆蛋白质的研究。在我国,大豆的利用只限于提取油脂。豆饼(粕)则用作饲料,近几年虽把大豆粕作为获取食用蛋白质的一项重要资源,但是对大豆蛋白质进行研究并不多,究其原因主要是没有低温脱脂大豆粕,生产大豆分离蛋白质得率低,经济效益差。

为了充分开发与合理利用大豆资源,哈尔滨市粮食研究所于1984年对无锡轻工业学院研制的低温脱脂大豆进行了提取大豆分离蛋白质和蛋白发泡粉的研究,获得了适合工艺要求的技术参数。为了确保食用者的健康,委托哈尔滨医科大学卫生系进行了营养学与食品卫生学的分析。

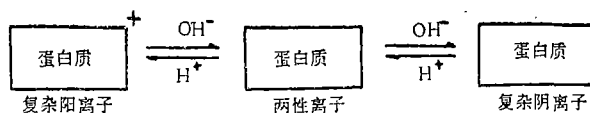
二、大豆分离蛋白质提取原理

大豆化学成份的特点为蛋白质和脂肪含量多,我国北方所产大豆一般成份如下:水分8.89%;粗蛋白质39.27%;粗脂肪17.24%;可溶性无氮物23.78%;粗纤维4.99%;灰分5.83%。大豆中的蛋白质大部分存在于细胞被称为胚体的约为5~10微米(μ)的小体中。脱脂大豆一般含有50%左右的蛋白质,其中大部分可溶于稀碱(NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)溶液,用稀碱溶液提取大豆蛋白多系在破坏小胚体后而从中溶解出来的,因为蛋白胚体易受机械的破坏,同时遇水膨胀而破裂,因此蛋白质很容易溶解出来。但溶解出来的蛋白质和存在于蛋白胚体内的蛋白的形状可能有所不同;另外溶解出来的蛋白质可能和蛋白胚体外的蛋白质,或与这种蛋白质的反应生成物混合存在^[2,3]。用稀碱溶液溶出的蛋白质中含球蛋白84%,清蛋白5%,胚及非蛋白质10%左右。

蛋白质是氨基酸通过肽链连接成的高分子化合物,对于一条多肽链,仅含有一个游离的羧基端和一个游离的氨基端,但构成蛋白质的氨基酸除了已构成肽键的羧基和氨基以外,还有许多可离子化的基团,有的能结合氢离子成为带正电荷的基团,有的能离解出氢离子成为带负电荷的基团,所有这些基团都影响着蛋白质的电化学性质。蛋白质在酸性介质中以复杂

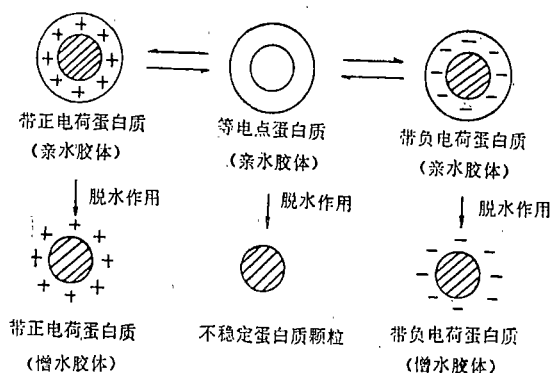
本文1984年9月14日收到。

的阳离子态存在；在碱性介质中以复杂的阴离子态存在；在等电点时以两性(偶极)离子态存在。蛋白质的两性电解质性质可用下列平衡通式表示：

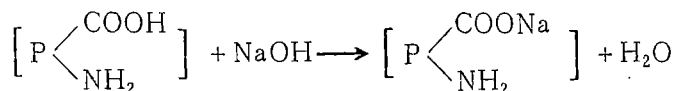


(上式中并没有指出蛋白质所带电荷数和得失氢离子数)

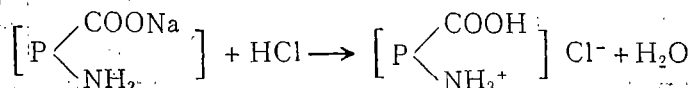
蛋白质的许多性质与等电点有关。在等电点 pH 值下整个蛋白质分子呈电中性，分子间相同电荷的排斥作用消失，水化作用最弱，蛋白质的渗透压、溶胀能力，粘度和溶解度都降到最低点，因而发生凝聚而析出沉淀。因为大豆蛋白质中所含酸性氨基酸比碱性氨基酸多，其等电点 pH=4.3 左右。沉淀作用发生时必须是在除去蛋白质分子表面的水化层，除去电荷(如图所示)情况下。



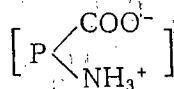
用碱(NaOH)性溶液提取时，蛋白质结构上的羧基和 NaOH 的钠离子发生反应生成蛋白质的钠盐，并且溶液中还有过量的 NaOH。



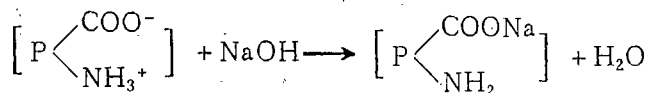
提取液经过分离除渣，再加入 HCl 溶液成为酸性时，蛋白质的钠盐则生成蛋白质的盐酸盐。



当溶液达到等电点时，蛋白质结构为：



回调时，加入 NaOH 又会生成钠盐。



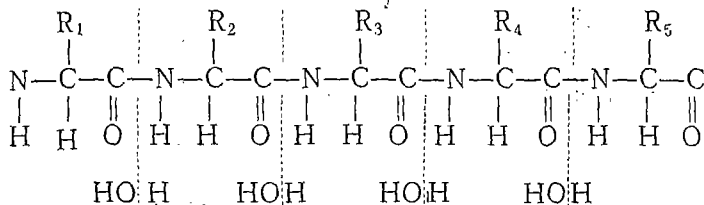
此时浓缩的溶液会变得稀些。

利用大豆蛋白质等电点这一性质，可将蛋白质提取液中的水、可溶性糖、脂类及色素等有色有味物质分开，从而获得纯度较高的大豆蛋白质。

蛋白质和氨基酸的分子中含有的羧基和氨基是酸、碱两性化合物，能溶于酸、碱溶液和水、盐溶液。当提取液的 pH 值为 9.0~10 时，为增加蛋白质的溶解度采用了有增溶作用的 NaHSO₃ 作为助提剂，在加热情况下可使蛋白质粘度降低，防止发生凝聚作用，并对二

硫化物交链蛋白质有解聚作用,还具有漂白、防腐作用。

蛋白质溶液是很好的起泡剂。若欲获得泡沫稳定、性能良好的蛋白发泡粉,必须使蛋白质分子多具长链形。碳氢链愈长,链间引力愈大,膜的机械强度也愈高。当蛋白质大分子部分水解成较小的分子,而水解液中含有5~40%的多肽时,就具有了发泡性能。而分解度(氨基酸态氮占总氮的百分比)在20%左右时发泡性能为最好。由于蛋白质溶液在酸、碱、酶的催化作用下,其大分子逐渐会水解为分子量较小的胨、肽、肽,最终生成 α -氨基酸。如果控制水解程度,可得到它们的混合物。但用酸水解有可能破坏色氨酸;用碱水解可能使组成蛋白质的L-型氨基酸部分地转变为D-型和L-型的混合物。酶法水解可避免上述缺点,采用经提纯处理的A. S₁₃₉₈中性蛋白酶进行水解,而且作用条件又比较温和,它主要是使蛋白质中肽键部分断裂:



在这种条件下提取的大豆蛋白发泡粉,其发泡性能(水:粉=2.5:1):泡沫(用打泡机打泡15~20分钟)体积高度是没打泡原液体积高度的3~4倍,放置24小时后泡沫失水率小于10%。

三、工艺流程与工艺条件

1. 工艺流程见图1

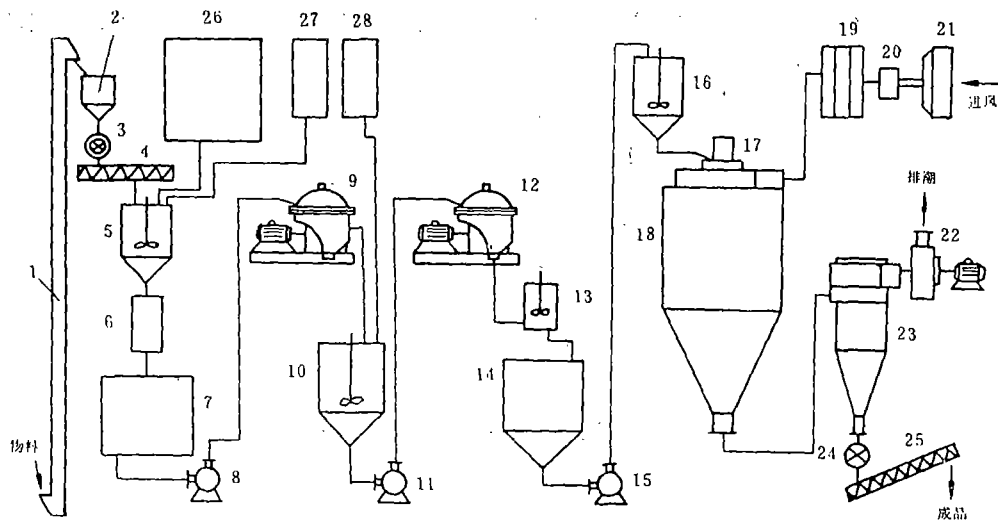


图1 工艺流程图

1.提升机 2.储料罐 3.容积秤 4.分配绞龙 5.提取罐 6.过滤筒 7.中间罐 8.离心泵 9.分离机 10.水沉罐 11.离心泵 12.分离机 13.打浆罐 14.储罐 15.离心泵 16.回调罐 17.喷雾机 18.干燥塔 19.空气加热器 20.风机 21.空气过滤器 22.排潮风机 23.旋风分离器 24.闭风器 25.斜绞龙 26.水箱 27.碱罐 28.酸罐

2. 主要工艺条件

1) 提取大豆蛋白质 一次提取: ①料(低温脱脂大豆粕): 水 = 1:16 ②提取温度: 45~50℃ ③加 NaOH 溶液调 pH 值至 9.0~9.5 ④搅拌转数: $n = 33$ 转/分 ⑤提取时间: 约 2 小时。二次提取: ①料(低温脱脂大豆粕): 水 = 1:14 ②加 NaOH 溶液调 pH 值至 8.5~9.0 ③提取时间: 约 1.5 小时 其它同第一次提取。

2) 过滤 将提取液中大量豆渣滤除 ①过滤时间: 10~15 分钟 ②滤渣含水 80% 左右, 滤液含渣量 0.5% 以下。

3) 一次离心分离 粗过滤的提取液中含有细豆渣及其它杂质, 经高速离心机(DZY—50) 分离, 获取纯净液。①分离时间为 30 分钟 ②纯净液中含杂量在 0.02% 以下。

4) 等电点沉淀 ①加 HCl 溶液调 pH 值至 4.2~4.5 ②搅拌转数为 33 转/分 ③搅拌时间为 10 分钟 停止搅拌后, 蛋白质应沉淀快且蛋白凝聚的颗粒大。

5) 二次离心分离(蛋白质液体浓缩) 将等电点沉淀后的蛋白质用高速离心分离机(DZY—50) 分离去大部水以尽量获得浓度高的蛋白质液体, 但浓度超过 14% 时流动性较差, 管路输送有困难。①蛋白质液体浓度为 12~14% ②分离速度(按 13% 浓度蛋白液) 为 300 公斤/小时。

6) 喷雾干燥 ①热风温度为 160~170℃ ②排潮温度为 85~95℃。

四、产品质量分析与得率

质量分析: 化验室(常规方法)^[4] 分析结果见表 1。

表 1 大豆分离蛋白质质量指标

蛋 白 质(干基) (%)	89.6	卫生指标: P _b 残留量 PPM 计 A _s 残留量 PPM 计	2.07 0.057
乙醚浸出物(干基) (%)	0.13		
粗 纤 维(干基) (%)	0.86		
灰 分(干基) (%)	4.36		
水 分 (%)	7.20		
1:10 分散系 pH 值	6.8		
白 度	50		/

表 2 各种必需氨基酸测定结果*(mg/16gN)

测 定 物 \ 氨基酸	TrP (色)	Thr (苏)	Val (缬)	Met (蛋)	ILe (异亮)	Leu (亮)	Phe (苯丙)	Lys (赖)
酪 蛋 白	1343	4543	6960	3369	3519	10125	5734	8280
大 豆 粉	930	4405	4956	1611	4557	7861	6346	6333
分 离 蛋 白	998	4090	4707	1895	4707	8232	6330	6285

* 非必需氨基酸测定结果从略, 色氨酸用碱解呈色法测定^[5]。

评价分离大豆蛋白质的营养价值, 首先是看它的蛋白质含量和必需氨基酸的组成, 其它

营养成分无须苛求, 根据文献^[5,6]报告, 国外分离大豆蛋白质产品, 按干物质计蛋白质含量一般在 90~97.7%, 八种必需氨基酸含量(g/16gN)分别为:

赖	苏	缬	蛋	异亮	亮	苯丙	色
6.0	3.7	4.8	1.0	4.8	7.8	5.5	1.3
5.4~5.7	3.0~3.5	4.2~5.0	0.9~1.2	4.3~4.6	7.3~7.8	4.9~5.2	—

本文的蛋白质含量按干物质计为 89.6%, 必需氨基酸组成见表 2, 蛋白质含量接近国外产品, 各种必需氨基酸含量亦基本与国外产品相似。其营养价值低于酪蛋白, 这是由于大豆蛋白中的必需氨基酸不够平衡, 主要是蛋氨酸不足(第一限制氨基酸)所致, 这早已为前人所肯定^[7,8]。

表 3 大豆分离蛋白质提取得率表

次 数	投 料 量(kg)	I 次 提 取			II 次 提 取		
		加 水 倍 数	温 度 (°C)	pH	加 水 倍 数	温 度 (°C)	pH
1	50×2	16	36	9.5	14	32	8.5
2	80×4	16	42	9.5	14	40	8.5
3	80×4	16	47	9.5	14	46	8.5
4	80×4	16	45	9.5	14	44	8.5
5	80×4	16	45	9.5	14	44	8.5
6	80×4	16	45	9.5	14	44	8.5
7	80×4	16	45	9.5	14	44	8.5
8	80×4	16	45	9.5	14	44	8.5
9	85×4	16	45	9.5	14	44	8.5

次 数	酸 沉		浓 缩 (%)	回 调		喷 雾 干 燥		得 粉 (kg)
	温 度 (°C)	pH		温 度 (°C)	pH	进 风 (°C)	排 潮 (°C)	
1	28	4.5	10	26	7	165	90	25.6
2	37	4.5	12	36	7	170	95	83.4
3	41	4.5	13	40	7	170	95	85.3
4	41	4.5	13	40	7	165	90	84.0
5	41	4.5	13	40	7	170	95	84.8
6	41	4.5	13	40	7	170	95	85.4
7	41	4.5	13	40	7	170	95	85.4
8	41	4.5	13	40	7	170	95	83.1
9	41	4.5	13	40	7	170	95	84.8

大豆分离蛋白质最高得率 26.68%, 最低得率 25.6%, 低于国外最高得率(30%)。

表4 大豆蛋白发泡粉质量(常规分析)表

蛋 白 质(干基) (%)	79.32	卫生指标: P ₆ 残留量 PPM 计 A ₆ 残留量 PPM 计	3.1 0.084
乙醚浸出物(干基) (%)	0.22		
粗 纤 维(干基) (%)	1.01		
灰 分(干基) (%)	7.76		
水 分 (%)	5.30		
1:10 分散系 pH 值	6.8		
发 泡 粉 白 度	50		

表5 发泡粉起(消)泡分析表

发 泡 粉 (g)	加 水 量 (ml)	pH 值	起 泡 时 间 (min)	泡 沫 高 度 (用 1500ml 量杯 测 量)	泡 沫 失 水 率 (24 小时后)
100	250	10.5	20	850~900	10%

表6 发泡粉与法(粉)蛋白胶质量比较表

品 名 \ 质 量	打 擦 度	色 泽	气 味	水 溶 物	水 份
片 蛋 白 胶	14.6 厘米	淡 黄	正 常	79.0%	16.0%
发 泡 粉	16.5 厘米	微 黄	正 常	83.2%	5.30%
粉 蛋 白 胶	18.0 厘米	洁 白	芳 香	90.0%	7.13%

本文中的发泡粉蛋白质含量低于粉(片)蛋白胶(100%),高于国产米蛋白发泡(蛋白质含量65%左右),而对大豆蛋白发泡粉的评价首先是研究它的起泡(打擦度)性,至于蛋白质含量和其它营养成分无须苛求。在打擦度上比粉蛋白胶稍低^[9]。粉蛋白胶是将已经发酵并需氨水等处理后的蛋白液,用喷雾法喷成细雾,在低温下迅速干燥而成的细粉。粉蛋白胶复水后,一经打擦即需使用,放置稍长时间后,打擦将不复起泡,而蛋白发泡粉重复打擦仍可起泡,继续使用。大豆蛋白发泡粉的蛋白质区分分析如下:

高分子氮(蛋白质和蛋白胨)占总氮 78.6%

中分子氮(蛋白胨和多缩氨基酸)占总氮 8.5%

低分子氮占总氮的 12.9%

为降低蛋白发泡粉复水后打擦起泡时的失水率,又在提取过程中加入一种本身就有发泡性能的无毒中草药作为泡沫稳定剂,提高了发泡稳定性。

大豆蛋白发泡粉最高得率 29.84%,最低得率 24.25%,差别如此之大,主要原因是连续生产,物料在设备中占位造成了提取液的部分损失。

表7 大豆蛋白发泡粉提取得率表

次 数	投 料 量 (kg)	I 次 提 取			II 次 提 取		
		加 倍 水 数	温 度 (°C)	pH	加 倍 水 数	温 度 (°C)	pH
1	80×8	16	47	7.4	14	46	7.5
2	80×8	16	46	7.4	14	46	7.5
3	80×8	16	45	7.5	14	45	7.5
4	80×5	16	47	7.5	14	46	7.5
5	80×5	16	45	7.5	14	46	7.5
6	80×5	16	47	7.5	14	46	7.5

次 数	等 电 点 沉 淀		浓 缩 (%)	回 调 pH	酶 解 (As ₁₃₉₇)		喷 雾 干 燥		得 粉 (kg)
	温 度 (°C)	pH			温 度 (°C)	时 间 (min)	进 风 (°C)	排 潮 (°C)	
1	37	4.4	13	7.5	35	30	170	90	184.0
2	37	4.4	13	7.5	35	30	165	90	178.0
3	35	4.4	13	7.5	35	30	165	90	191.0
4	37	4.4	13	7.5	35	30	170	90	97.0
5	35	4.4	13	7.5	35	30	165	90	102.5
6	35	4.4	13	7.5	35	30	170	90	98.0

五、大豆分离蛋白质在食品(添加)上的应用

蛋白发泡粉适于做花生蛋白糖、桔味蛋白糖等充气糖果,还可用于制做糕点的蛋白花等,因其发泡性能好而受到生产厂家和消费者所赏识。

表8 花生蛋白糖与桔味蛋白糖感官比较*

	花 生 蛋 白 糖		桔 味 蛋 白 糖	
原 料	砂糖36,淀粉糖浆34,花生仁20,粉末蛋白胶1.5,其他8.5	砂糖36,淀粉糖浆34,花生仁20,大豆蛋白发泡粉2.0,其他8.0	砂糖44,淀粉糖浆54,粉末蛋白胶0.5~0.6,其他1.4~1.5	砂糖44,淀粉糖浆54,大豆蛋白发泡粉0.5~1.0,其他1.0~1.5
色 泽	乳白色或乳黄色	乳白色稍暗些发亮	乳白色或乳黄色	乳白色稍暗些发亮
组 织	疏松,内有均匀微孔,口感软不沾牙	同 左	同 左	同 左
口 味	甜度适中,无异味,口感细腻。	同 左	同 左	同 左
杂 质	无肉眼可见杂质	同 左	同 左	同 左

* 指每百公斤下料。

大豆分离蛋白质可用于食品添加,改善食品的营养构成,使其色、香、味俱佳。如高蛋白面包和强化饼干等。按3%添加到挂面中可生产出强化挂面。添加在冰淇淋、棒冰中可代替部份牛奶和鸡蛋。

六、结 论

为促进我国大豆蛋白食物资源的开发、利用,我们比较系统的研究了无锡轻工业学院研制的低温脱脂大豆,从中提取出两种大豆分离蛋白质。研究表明,低温脱脂大豆和高温脱脂大豆相比,不论在色泽、蛋白质变性程度上都远优于高温脱脂大豆。从分离蛋白质得率分析,低温脱脂大豆比高温脱脂大豆多得蛋白质30%以上。其分离的蛋白质符合食品卫生要求,符合用于糕点、饼干、面包、挂面、糖果和冷饮等食品生产的工艺要求。本文所述的大豆分离蛋白质,不论从蛋白质含量、营养价值都和国际上的同类产品相接近。食用也是安全的。

参 考 文 献

- [1] 商业部科学技术情报研究所,《主要油料蛋白的制取和利用》
- [2] 渡边笃二,《植物性タンパクの制造与利用》
- [3] 渡边笃二,海老根英雄、大田辉夫合著,《大豆食品》
- [4] 中国医学科学院营养系,《食品营养成分测定法》
- [5] 陕西油脂科学研究所,《油脂科技》1981年第1~2期
- [6] E. W. Meyer, "J. Am. Oil chem soc", 43, 484, 1971
- [7] R. J. Block. et al "The amino acid composition of protein and foods" p300, 1947
- [8] 杨光折等,《营养学报》(2), 141, 1956.
- [9] 吴孟、张宝钦编著,《糖果生产技术》