

大豆浓缩蛋白改性及应用前景分析

许 慧¹, 郑环宇^{1,2}, 朱秀清^{1,2}, 孙树坤¹, 江连洲^{1,2,*}, 黄艳玲¹, 董雅丽²
(1.国家大豆工程技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2.东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘 要: 本文综述大豆浓缩蛋白(soy protein concentrate, SPC)的研究现状, 展望 SPC 改性后的应用前景。SPC 的生产方法主要有传统的稀酸洗涤法、环保型醇提法和新工艺超滤膜法 3 种。SPC 改性方法主要有热、微波、超声波、生物酶等 8 种方法来提高其功能特性和生物特性。改性后的功能性 SPC 可作为食品工业和饲料工业中最重要的营养物质, 其应用前景十分广泛。

关键词: 大豆浓缩蛋白; 功能性大豆浓缩蛋白; 改性

Modification and Application Potential of Soybean Protein Concentrate

XU Hui¹, ZHENG Huan-yu^{1,2}, ZHU Xiu-qing^{1,2}, SUN Shu-kun¹, JIANG Lian-zhou^{1,2,*},
HUANG Yan-ling¹, DONG Ya-li²

(1. National Research Center of Soybean Engineering and Technology, Harbin 150030, China;
2. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In this paper, the current research and development status of soybean protein concentrate (SPC) is summarized. SPC can be prepared by three methods including dilute acid washing, alcohol extraction and ultra-filtration membrane separation. SPC can be modified by eight methods such as heat treatment, microwave treatment, ultrasound treatment and enzyme treatment to improve its functional and biological properties. Modified SPC as the most important nutritional substrate used in the food industry and feed industry holds promise for a wide range of applications.

Key words: soy protein concentrate; functional soybean protein concentrate; modification

中图分类号: TQ936

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)09-0331-04

大豆是一种世界性的产品, 为弥补动物蛋白质供应不足, 许多国家积极开展了以大豆作为新资源, 并将其广泛应用于各种食品中的研究。

1960 年, 美国开发出的第一代大豆浓缩蛋白(soy protein concentrate, SPC)是用高质量的豆粕除去水溶性或醇溶性的非蛋白部分后, 所制得的含有 65%(以干基计)以上蛋白质($N \times 6.25$)的大豆产品。由于其在加工过程中去除了呈色呈味物质, 且价格介于大豆粉和大豆分离蛋白之间, 因此在食品中的添加得到了初步的应用。然而, SPC 在制备过程中会导致天然大分子变性从而降低其乳化和凝胶性能, 因此 SPC 的性能还需要进一步提升来消除其在食品中应用的限制。

20 世纪 80 年代, 美国中央大豆公司成功地研制出一种功能性大豆浓缩蛋白(functional soy protein

concentrate, FSPC)。FSPC 是以 SPC 为原料, 通过加热和均质等物理过程而生产的一种豆腥味低、蛋白质含量 68% 以上并具有高凝胶性、高乳化性和高分散性的固体粉状产品。FSPC 以其高营养性和低廉的价格, 广泛应用于食品加工的多个领域。

1 大豆浓缩蛋白的制备生产工艺

SPC 常用的制备工艺有 3 种: 稀酸洗涤法^[1]、超滤膜法^[2]和醇提法^[3]。

1.1 酸洗涤法

酸洗涤法是根据大豆蛋白质溶解度曲线, 利用蛋白质在等电点时溶解度最低的特性, 将脱脂大豆中的低分子可溶性非蛋白质成分去除, 使大豆蛋白质浓缩的方法^[4]。酸法 SPC 产率相对较低, 且酸碱消耗量较大, 同时排

收稿日期: 2011-05-12

基金项目: 黑龙江省科技攻关计划项目(GA09B401-1)

作者简介: 许慧(1979—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为大豆深加工。E-mail: xuwuyou@yahoo.com.cn

* 通信作者: 江连洲(1960—), 男, 教授, 博士, 研究方向为大豆深加工。E-mail: jlzname@163.com

出大量含糖废水,造成后处理困难;另外由于酸洗涤后料液黏度大,如操作不当,则不易分离。

1.2 超滤膜法

超滤膜法是新出现的一种加工工艺,它用超滤膜去除可溶性非蛋白组分而获得浓缩蛋白。超滤膜法能够保持天然蛋白质的物理化学特性,产品氮溶解指数(NSI)高;传统生产工艺中流失的清蛋白能够被截留,蛋白质回收率高;由于它通过反渗透膜脱水回收水溶性低分子蛋白质与糖类,生产中不需要废水处理工程,因此是一种有前途的方法^[5]。

1.3 乙醇浸提法

乙醇浸提法是根据大豆蛋白质难溶于乙醇的特性,用含水乙醇将大豆中可溶性糖、灰分、醇溶蛋白和各种气味物质等非蛋白可溶性物质浸出,将余下的不溶物在流化床中进行脱溶、干燥而获得浓缩蛋白的方法。其工艺流程为:脱脂大豆→乙醇浸提→分离→洗涤→干燥→SPC。醇法大豆浓缩蛋白(ALSPC)是20世纪60年代初开始商业应用的。当时美国中央大豆公司开发了一种沉淀醇提系统,之后以色列Hays公司的Chajuss又研发了一种连续逆流醇提系统。乙醇浸提法制备的ALSPC营养价值高,口味清淡,色泽浅,应用于食品中可保持原食品的风味和颜色不变;产品得率高,生产过程中无污水排放,可避免分离蛋白和酸法浓缩蛋白生产过程中酸碱排放带来的环境污染问题;生产过程中的副产物大豆糖蜜是提取大豆皂苷、低聚糖的最佳原料,更有利于副产品的综合利用。此方法已经成为大豆蛋白主要的发展方向 and 企业的关注热点。

2 大豆浓缩蛋白的改性方法

改变SPC的功能性质可以通过物理改性、化学改性、生物工程改性和酶改性等方法^[6]。在众多对SPC功能性加以改善的方法中,利用热、微波、超声波、均质等物理改性方法只改变蛋白质的高级结构和分子间的聚集方式,具有加工成本低、无毒副作用、安全性好、作用时间短及对产品营养性能影响较小等优点,是最适合工业化生产的改性方法。

2.1 加热改性

热处理能够使蛋白质的结构发生变化、肽键水解、氨基酸侧链改性和蛋白质分子与其他分子缩合等,这些变化受加热强度和时间、水分活度、pH值、盐含量、其他活性分子种类和浓度等因素的影响,而温和的热处理造成的结构变化和肽键水解并不影响营养风味但有可能显著影响蛋白质的功能性质^[7]。

醇变性的大豆蛋白在碱性pH值、较低蛋白浓度、较低的离子强度条件下,通过蒸汽加热和高压均质,能

够有效使其可溶,形成可溶性聚集体。可溶的蛋白聚集体在2min内温和的加热处理后可以比高温长时间加热有更好的功能性,因为它有较高的表面疏水性。

对于工业化生产,热处理通常采用注入热蒸汽的方式,再经减压迅速降温,其优势在于使物料迅速达到预期温度,加热时间短,可控程度强,在达到改善蛋白质性质的条件下,能较好的保持产品原有性状。

孟小波^[8]经过正交试验发现在加热温度140℃、蛋白质量分数8%、加碱量0.5%条件下制备的ALSPC的凝胶值达到400.068g,与市售的功能性ALSPC的凝胶强度相接近。可见加热改性对ALSPC的凝胶性的改善最为显著。

2.2 酸碱作用下的改性

通过加入少量的酸或碱可以使蛋白偏离等电点,大豆蛋白聚集体内静电作用被破坏,有利于蛋白质微粒解体,同时增加了蛋白质所带的静电荷。pH值对蛋白结合风味物质的影响一般与pH值诱导的蛋白质构象变化有关。化学改性会改变蛋白质结合风味物质的性质^[9]。

王娟等^[10]将SPC配成一定浓度溶液→碱性条件(NaOH)下搅拌→调pH值中性→高压均质→闪蒸→喷雾干燥。研究发现碱性条件下改性后SPC的乳化性提高,加碱量为3%和4%时,乳化性和乳化稳定性都明显增加。

张彩猛^[11]通过不同条件酸处理对ALSPC进行改性,考察在30℃条件下将一定浓度SPC溶液pH值调至3、4、5,并保持60min后对其溶解特征影响,结果表明:随酸处理pH值降低,对应温度条件下溶解度逐步降低,且温度对溶解度所带来的影响逐渐变弱,常温条件下溶出物中蛋白聚集体量逐步递减,当pH值达到3时,聚集体溶出量基本为0,溶出活化能值先增加后下降。

实验证明SPC在大量的酸或碱作用下会发生水解,酸、碱水解对设备要求较高,且反应条件不易控制,易发生美拉德反应等影响产品的质量。

2.3 高压均质改性

料液在高压的作用下通过非常狭窄的间隙,造成高速流,使料液受到强大的剪切力,同时,由于料液中的微粒同机器发生高速撞击以及因静压力突降与突升而产生的空穴爆炸力等综合作用,使微粒碎裂,粒径变小,表面积增大,一些基团进一步暴露出来。并且随着均质时间的延长和料液温度的升高,活化能增大,有助于功能基团的进一步暴露。Wang Xiansheng等^[12]研究表明,经200~600MPa压力处理后,大豆分离蛋白的热诱导凝胶性能降低。Molina等^[13]研究发现大豆蛋白7S经过400MPa压力处理后可达到最高的乳化性和表面疏水性,而11S经过200MPa压力处理后便可达到最高的乳化性和表面疏水性。

2.4 高速剪切改性

机械力使 SPC 在高速运动的条件下受到剪切、碰撞等外力的作用,蛋白质的次级键断裂,再经高温作用,使蛋白质分子重组,转变为大分子结构,类似于天然蛋白质结构,恢复了蛋白质原有的一些功能特性,但该结构与未经加工的蛋白质结构仍有一定区别,各种功能性也有所不同。采用均质技术,可以使 SPC 的功能特性有了不同程度的改善。张彩猛等^[14]等考察了 30℃ 高速剪切处理 5、10、15min 对 ALSPC 溶液溶解特征的影响。结果表明,ALSPC 经高速剪切处理后溶解度增加;在相同的溶出温度下,蛋白聚集的溶出量逐步减少,溶出的主要蛋白质分子的相对分子质量逐步增加,溶活化能降低。

2.5 超声波改性

超声波改性主要利用超声波的空化作用使溶液中悬浮的大豆蛋白颗粒产生强烈振荡、膨胀及崩溃,打断蛋白质的四级结构,释放小分子亚基或肽,提高大豆蛋白的溶解性。超声波改性可以增强 SPC 乳化活力及乳化稳定性,这为 SPC 生产企业提供了改性的新思路。研究显示超声波处理对大豆分离蛋白凝胶质构有显著影响,孙冰玉等^[15]发现在固液比 1:9(m/V)、功率密度 0.5W/cm³、时间 3min 条件下,ALSPC 的乳化能力提高了 127.9%,乳化稳定性提高了 29.9%。

2.6 微波改性

大豆蛋白在微波电磁场的作用下被极化成有序分子,蛋白质分子极性取向随着电磁场的变化而变,使其产生剧烈转动,可以提高 ALSPC 的乳化性、吸油性和吸水性等功能性质^[16],但当微波功率过小或过大都会降低蛋白质的乳化性和溶解性。

张春红等^[17]发现在 pH11、改性时间 80s、功率 630W、料液比 1:8(m/V)的条件下,改性 SPC 的乳化性、吸油性和吸水性分别比对照提高了 56.55%、17.7% 和 50.53%。

2.7 酶法改性

蛋白酶的酶解作用具有条件温和,专一性强和反应速度快的特点。赵欣等^[18]发现碱性蛋白酶在酶用量 6%、底物质量浓度 8g/100mL、酶解时间 2h、酶解温度 50℃ 的条件下作用 SPC,其起泡能力为 113.3%,起泡稳定性为 56.7%,分别提高到改性前的 2.5、3.6 倍。酶法改性通过改变植物蛋白质的结构和功能性来实现植物蛋白功能性提高的目的,其中水解作用是食品中应用最为广泛的一种功能特性。刘洁等^[19]采用 Protamex 蛋白酶对 ALSPC 进行酶法改性,最佳工艺条件为 pH6.6、温度 54℃、底物质量分数 6%、酶用量 5.5%,此条件下酶解 5h,NSI 可达 84.45%。

蛋白质酶改性的缺点在于苦味肽的存在,使得产品

的口感和风味较差,另外酶改性大豆蛋白的成本较高,这也是酶制剂在大豆蛋白应用中受限制的首要原因^[20]。

2.8 复配改性

添加表面活性剂可以得到一种“伪”FSPC,添加乳化剂可以提高蛋白的溶解性,添加不同胶体物质可以提高蛋白的部分质构特性^[21]。刘珊等^[22]研究表明添加 0.5% 的卡拉胶可以显著增加大豆分离蛋白凝胶的硬度、破裂强度、内聚性、弹性。添加角叉藻胶使大豆蛋白凝胶的形成速率及黏弹性得到提高^[23]。魔芋胶与大豆分离蛋白复配具有明显的协同增稠作用,复配后的大豆凝胶黏稠度增加^[24]。而将大豆蛋白和玉米淀粉混和,在淀粉糊化温度前(70.5℃)凝胶的黏弹性不断增强,但随着温度的升高,凝胶特性降低^[25]。

3 功能性大豆浓缩蛋白的应用

大约 70% 的 SPC 作为食品加工原料而添加到各种食品中,其余的作为幼畜代乳品和宠物饲料,另有少量用于除食品或饲料以外的其他领域。在欧美,SPC 的年销售量达 8~10 万 t,其中杜邦(DuPont)与邦基(Bunge)合资设立的 Solae 公司占大约 15% 的市场份额,美国中央大豆公司占大约 30%,余下的市场份额归美国阿丹米公司(ADM)占有。在饲料领域,ADM 生产的 SPC 所占的比例较大。

SPC 的产品形式有很多种,最普通的 SPC 是将酒精浸出豆粕通过机械粉碎加工成颗粒状和粉状产品^[26]。欧美国家一般将粒度较大的浓缩蛋白应用于肉类食品加工中,粉碎得很细的浓缩蛋白几乎没有颗粒感,可以用在焙烤食品中。虽然常温条件下 ALSPC 的溶解度很低,但是它能在热水中溶胀。水化后的蛋白质颗粒在一定条件下可以形成稳定的悬浮液。因此,国外一些厂家甚至将 ALSPC 用在蛋白质饮料中。

ALSPC 在肉制品加工中的功能作用越来越受到肉制品加工业的关注,大豆蛋白能够保留乳化肉制品中的脂肪,结合水分,并改进组织,主要的功能作用包括乳化、持水、持油、黏结、凝胶等。ALSPC 既可作为非功能性填充料,也可作为添加剂用于改善肉制品的质构特性和增强风味。在肉制品中使用的 FSPC 保水保油性良好,且没有特殊气味^[27]。在火腿罐头工艺流程不变的情况下,添加 1% 的 SPC 粉,成品感官、理化等技术指标均达到很高标准,而且弹性、持水性、吸油性、切片性更佳^[28]。FSPC 虽然蛋白质含量比分离蛋白略低,然而其功能性比较接近分离蛋白,且可以根据不同肉制产品来选用,但由于其价格比分离蛋白低很多,因此在肉制品领域得到了广泛的应用。

4 结 语

近年来,乳制品蛋白和肉类价格的攀升,导致了

市场对植物蛋白,尤其是对SPC需求的增长。目前,我国ALSPC的开发应用还处于初期阶段,对于它的生产工艺,改性方法以及它在食品工业和饲料工业中的应用有了初步研究,但相关理论与产业化研究还不够深入。据了解,虽然国内有几家企业可以生产功能性大豆蛋白,然而由于美国、以色列等国封锁关键技术^[29],因此在工艺、主机设备和应用范围上还有很大的空间可以进步。

要使SPC产品深入主流食品领域,将其深入特殊膳食(大豆基婴儿食品、大豆基休闲食品)、膳食补充剂等面对特殊消费群的领域。今后应加大对SPC的研究力度,主要表现为加工的关键技术,后改性的关键技术参数以及规模化生产的工艺和装备,形成自主知识产权,从而转变我国在功能性浓缩关键技术装备方面中纯依赖进口的被动局面。

大豆制品的功能特性及应用直接与产品加工工艺有关,不同工艺加工的产品有不同的功能特性,所以要致力于开发多品种、多功能、系列化的FSPC产品,以充分体现其高营养及高附加值。要加大基础研究的力度,研究FSPC各种功能特性的机理,剖析各种理化及生物因素对其结构和功能变化的影响,才能开发出更多更好的大豆产品,使其应用于更广阔的市场领域。

参考文献:

- [1] KITCHEL, MCANELLY J. Method for producing a soybean protein product and the resulting product: US, 3142571[P]. 1964-07-28.
- [2] MUSTAKAS C, KIRK L D, GRIFFIN E L. Flash desolventizing defatted soybean meals washed with aqueous alcohol to yield a high-protein product[J]. Journal of The American Oil Chemists Society, 1962, 39(4): 222-226.
- [3] SAIR L. Proteineous soy composition and method of prearing: US, 2881076[P]. 1959-04-28.
- [4] 易中华. 大豆浓缩蛋白的生产及其在饲料工业中的应用[J]. 江西饲料, 2008(4): 1-6.
- [5] 杨国龙, 赵谋明, 杨晓泉, 等. 超滤法生产大豆浓缩蛋白[J]. 食品与发酵工业, 2004, 24(8): 120-124.
- [6] 袁道强, 梁丽琴, 王振锋, 等. 改性植物蛋白的研究及应用[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(6): 13-15.
- [7] 孟小波, 华欲飞, 孔祥珍. 加热改性醇法大豆浓缩蛋白凝胶性的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 25-28.
- [8] 孟小波. 控制条件下加热改性醇法大豆浓缩蛋白的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [9] 樊永华, 华欲飞. 改性醇法大豆浓缩蛋白的风味物质分析[J]. 中国油脂, 2009, 34(2): 24-27.
- [10] 王娟, 华欲飞, 湛卉, 等. 醇法大豆浓缩蛋白碱性后乳化性的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(6): 78-81.
- [11] 张彩猛. 酸处理对醇法大豆浓缩蛋白溶解特征影响[J]. 粮食与油脂, 2010(7): 12-14.
- [12] WANG Xiansheng, TANG Chuanhe, LI Biansheng, et al. Effects of high-pressure treatment on some physicochemical and functional properties of soy protein isolates[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(4): 560-567.
- [13] MOLINA E, PAPADOPOULOU A, LEDWARD D A. Emulsifying properties of high pressure treated soy protein isolate and 7S and 11S globulins [J]. Food Hydrocolloids, 2001, 15(3): 263-269.
- [14] 张彩猛, 华欲飞, 孔祥珍. 高速剪切对醇法大豆浓缩蛋白溶解特征的影响[J]. 大豆科学, 2010, 10(5): 853-858.
- [15] 孙冰玉, 石彦国, 马永强. 超声波技术对醇浸出法大豆浓缩蛋白乳化性的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(2): 145-148.
- [16] 王丽娟, 王贺. 微波处理对醇提大豆浓缩蛋白吸油性的改善[J]. 粮油加工, 2008(2): 73-74.
- [17] 张春红, 卢俊香. 微波处理对醇法大豆浓缩蛋白功能性的影响[J]. 食品科技, 2007, 32(11): 55-58.
- [18] 赵欣, 孔庆伟. 碱性蛋白酶对大豆浓缩蛋白起泡性的影响[J]. 大豆科技, 2010(3): 24-27.
- [19] 刘洁, 江连洲, 张景亮. 响应面法对 Protamex 酶解醇法大豆浓缩蛋白的优化[J]. 食品科学, 2009, 30(13): 163-167.
- [20] ADLER-NISSEN J. Enzymic hydrolysis of food proteins[M]. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
- [21] 张钊, 张效伟, 张文敬. 复配型大豆浓缩蛋白功能特性的应用研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(2): 12-14.
- [22] 刘珊, 赵谋明, 胡坤等. κ -卡拉胶对大豆分离蛋白乳浊凝胶特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(11): 10-13.
- [23] MOLINA O S E, PUPPO M C, WAGNER J R. Relationship between structural changes and functional properties of soy protein isolates-carrageenan systems[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(6): 1045-1053.
- [24] 丁金龙, 孙远明, 乐学义, 等. 魔芋胶与大豆分离蛋白相互作用研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(3): 65-70.
- [25] LI J Y, YEH A I, FAN K L. Gelation characteristics and morphology of corn starch/soy protein concentrate composites during heating[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(4): 1240-1247.
- [26] 魏冰, 曹万新, 石珊珊, 等. 醇法浓缩蛋白的生产实践[J]. 中国油脂, 2008, 33(7): 31-34.
- [27] 徐吉祥, 何仲雯. 添加大豆蛋白改善香肠品质的研究[J]. 食品工业, 2010(3): 34-35.
- [28] 王刘刘. 西式火腿罐头中添加浓缩大豆蛋白工艺技术研究[J]. 肉类研究, 2006, 20(3): 37-41.
- [29] 赵琼, 王祥河, 赵健, 等. 功能性大豆浓缩蛋白生产现状及前景展望[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(4): 174-177.