

# 大豆蛋白质的变性及其在豆制品生产中的实践

戴行钧

## 前言

大豆是一种比较好的植物性食料。它的蛋白质含量较高，氨基酸组成也比较齐全，我国在一二千年前已把它作为人们的主要食物之一，以大豆为原料做食品，我国人民积累了丰富的经验，并有许多创造和发明。现在大豆食品的品种丰富多彩，其中不少已成为我国的独特产品，

人们食用大豆，主要利用它的蛋白质。我国不少人是以前大豆蛋白质作为维持生命的一个重要来源之一，例如我国过去的素食者基本上就是离不开大豆制品。大豆食品一般都是价廉物美，因而一直成为我国人民喜欢的大众化食品。

食用大豆，无论是大豆本身或是大豆加工食品都必须经过加热。这一方面是由于大豆加工工艺上需要，另一方面也是主要方面，乃是为了提高蛋白质的消化性，可以消除和破坏一些对人体有不良影响的生物活性成分，如胰蛋白酶抑制素、血球凝集素、皂角素等等，此外还可能增加游离氨基酸的量，提高有些必需氨基酸的有效性，有助于大豆蛋白质的被人体吸收和利用。当然，加热有一定限度，过分加热也会有不利后果。

从食品加工工艺来说，对大豆及其加工品的热处理要求有一定程度。对不同的大豆食品的加热要求各不相同，这主要根据不同加热程度对大豆蛋白质产生的影响和大豆食品的规格需要。此外，由于大豆食品在加工中，还有其它的因素对大豆蛋白质起作用，因此在大豆食

品加工过程中，其内在反应变化多端。而主要是牵涉大豆蛋白质的一些化学、物理和生化等方面性质。

## 蛋白质变性的一些问题

大豆蛋白质有各种性质，而其中一个重要的性质就是蛋白质变性。在大豆加工做食品中，很多反应与蛋白质变性这个性质有联系。能掌握蛋白质变性就能提高大豆蛋白质食品的质量。也能改进大豆食品的加工工艺。引起大豆蛋白质变性的因素有多方面。因此要使大豆蛋白质的变性能适合生产需要，就必须控制有关因素。

蛋白质变性是蛋白质分子结构上有变动，而对蛋白质中氨基酸联结顺序上没有更动，也没有使蛋白质发生分解。大豆蛋白质在一般条件下是比较敏感的，也就是比较容易变性，它的变性类型有下列几种。

大豆蛋白质的热变性是大豆和大豆制品在加工中遇到最多的一种变性形式，因为在加工工艺上都要经过加热，大豆蛋白质在有水分的情况下加热就引起程度不同的变化，这种变化的机理目前仍在继续探索和深入研究中，还不能有确切和完整的理论解释。但有一种明显的现象是大豆蛋白质的热变性引起了分子结构上的变化，从而影响大豆蛋白质的水溶性。所以通常衡量蛋白质变性程度的，就用其水溶性的降低来表示，即大豆蛋白质变性后可溶解蛋白质减少了多少。大豆蛋白质分子量比较高而且分子也比较大，大豆蛋白质在水溶液中，蛋白质分子实际上成胶粒状态存在，所以大豆蛋白

质在水中的溶解性也可以称为分散性，而大豆蛋白质的溶液也称为溶胶。据报道，在一定浓度下的大豆蛋白质溶液加热煮沸时，短时间内水溶性蛋白质含量因蛋白质变性而降至最低，但继续加热则可溶性蛋白质含量又会增高。所以认为用大豆蛋白质的水溶性的量的多少作为变性程度高低的指标是并不最可靠的。

和其它动植物体内的蛋白质一样，大豆蛋白质本身是一个各种单一蛋白质的混合物，这些蛋白质的分子量大小不一。大豆蛋白质加热而引起变性，在加热过程，有些蛋白质分子或称蛋白质胶粒会相互结合而形成蛋白质的凝聚现象。另有一些情况，例如蛋白质溶液加热时间长，有的高分子量的蛋白质会分裂成分子量较小的蛋白质单元。后者情况在蛋白质溶液较稀或加热过甚时表现得比较突出。所以在蛋白质变性中变化是复杂的。

大豆蛋白质凝聚也就是蛋白质溶液从溶胶转变为凝胶的过程。大豆蛋白质分子原来是呈一种卷曲较紧的结构，通过加热，蛋白质分子就从卷曲状舒展开来，原来包在卷曲结构内部的疏水性基团就暴露在外边，而原来在蛋白质分子卷曲结构外部的亲水性基团都相应减少，所以大豆蛋白质变性后，其水溶性就降低，与此同时，蛋白质分子间又发生交联作用，如通过一些双硫键的键链结合。组成中间留有空隙的立体网络结构，也就是蛋白质分子或称蛋白质胶粒间的彼此联接起来形成了网络，随着继续加热，网络又不断扩大、加热变性程度越高则胶粒间联接力越强，也即网络更趋稳定。这就是凝胶态，也是大豆蛋白质的固体相包围水（以及其中一些可溶性物质）的液体相的一种胶体形式。要使大豆蛋白质溶胶成为凝胶，溶液中蛋白质的浓度要达到一定程度。低浓度的这种交联作用范围很小，甚至不发生这种作用，因此也不能形成凝胶。一般浓度低的豆浆，即大豆蛋白质溶液在加热煮沸后，虽然蛋白质已变性，但流动性仍然很好。在大豆蛋白质溶液加热形成凝胶后，再继续加温或用别的方法

使温度提高时，大豆蛋白质分子间的结合力能降低并彼此分散。因此，这时的凝胶就比较柔软容易晃动，凝胶容易被分散。但也容易在压力下再粘合，蛋白质再次凝聚。温度降低时凝胶可恢复正常，表现凝胶特殊性质，假如没有其他因素影响，大豆蛋白质凝胶是比较稳定的，并且是不可逆的。特别是在冷却后，凝胶组织更为稳定。

在没有其它的外因对大豆蛋白质凝胶起干扰，或者即使有外因，而这外因在一定条件下其作用已固定，则加热的程度就影响凝胶的性质。温度低者凝胶柔弱、弹性差，网络结构脆弱、拉力松，反之则强。大豆蛋白质溶液浓度很高者，稍加热也会凝成不易流动的凝胶。

pH对蛋白质变性会产生影响。在很高的或很低的pH下，大豆蛋白质会变性，而且通常是大分子蛋白质分裂为较低分子量的蛋白质，在这两种极端的情况下，即使加热也不会使大豆蛋白质发生不溶解。在大豆蛋白质等电点的pH范围内，大豆蛋白质会沉淀（指蛋白质溶液浓度较低条件下，否则成为凝胶）。大豆蛋白质的等电点各报道不一，有认为是pH4.5或是在pH4.2~5.2范围。由于大豆蛋白质是有各不同的单一蛋白质组合而成，所以其等电点不会在一个点上，而在一个范围内。不同的pH下沉淀的蛋白质成分不尽相同，等电点还会由于其它因素干扰而使发生漂移。在碱性pH情况下，大豆蛋白质粘度会增加，而且随着溶液中蛋白质浓度的增高粘度也增大，甚至使大豆蛋白质溶液逐渐转变成凝胶。

盐能使大豆蛋白质溶液的溶解度降低，是一种使蛋白质沉淀的盐析作用。这也是一种变性现象。大豆蛋白质之所以能成为胶体而在水中均匀分散，一个原因是由于蛋白质分子与水分子的水合作用，也即在蛋白质胶粒的表面吸住了一层水膜，使蛋白质胶粒彼此隔离而悬浮于水中；另一个原因由于蛋白质带有一定电荷，电性相同故而使蛋白质胶粒彼此排斥，不能合成大颗粒而沉降，加入盐类可以破坏蛋白

质胶粒的水合膜，也能中和胶粒表面的一部分电荷，所以使蛋白质凝聚沉淀。

各种盐类的作用不一样。据报道，二价的阳离子比一价阳离子更能使蛋白质沉淀。而阴离子中以硫酸根离子盐析作用最强，氯离子等阴离子挨次而下。而盐类的阴离子比阳离子对大豆蛋白质的变性影响较大，在各种盐类中有些是可溶性的，有些是微溶性的，微溶性的盐类在溶液中离解出离子慢而少，因而对大豆蛋白质的盐析作用也就显然差些。微溶性盐类由于对溶液中大豆蛋白质的作用缓慢，对大豆蛋白质变性凝聚成凝胶的过程有它一定的用处。可使所形成的凝胶的网络结构更细微些，于是保水性也好些。

大豆蛋白质因加热变性，由溶胶逐渐变成凝胶的过程，盐类可促使凝胶的形成。由于盐类的盐析作用使变了性的大豆蛋白质更不溶解，从而可使大豆蛋白质的网络结构更稳定，这就是对大豆蛋白质溶液经加热和加盐的协同作用，使大豆蛋白质能达到某种变性程度，以适应某种要求的特征。

成凝胶态的大豆蛋白质再经冷冻的情况下，可以使大豆蛋白质进一步变性，是冷冻变性。就是使蛋白质更不易溶解，即疏水性更强，能和吸附在蛋白质表面的水合层的水分进一步分离，使水分容易析出。大豆蛋白质胶粒的结合更牢固，从而增加蛋白质凝胶的韧性。蛋白质凝胶如很快冷却至较低温度，可以防止大豆蛋白质的冷冻变性，蛋白质可保持其一定的亲水性，这也是冷冻升华干燥食品在加水后能很快复水的依据。

#### 豆制品生产实践中的机理：

我国豆制品的生产技术来自长期的生产实践。现在实用的一些加工工艺基本上符合客观规律，豆制品加工的各过程及加工中的变化可以用大豆蛋白质的性质，特别是变性的性质予以阐明。举几个例子说明。

豆制品生产中基本上都是从大豆中分离和提取蛋白质，制成豆浆后再分别加工成各种产

品。豆浆中除蛋白质外还有油脂和其它可溶性成分，但主要是蛋白质的作用。在生产工艺上是通过豆浆加热使蛋白质变性，并由凝固剂的共同作用使大豆蛋白质凝固而成型。凝固剂多用的是二价金属盐类。由于是加热和凝固剂的共同作用，所以两者必须配合适量。如加凝固剂时，即所谓点浆时豆浆温度高，凝固剂用量就可减少；反之，豆浆温度低时，要得到同样的凝固物就需要多用些凝固剂。但这种增减并不完全成比例的相关，其中原因之一是所使用凝固剂的作用的快慢会产生影响，点浆后的反应是豆浆中蛋白质凝固成凝胶，即所谓成豆腐脑的过程。在一定温度下，如添加的凝固剂与大豆蛋白质作用快的，凝固剂的添加量就该相应减少。点浆时豆浆品温高，凝固剂作用又快，其所形成的豆腐脑必然质地粗糙、保水性差，在大豆制成豆浆过程中已经过加高热，这对去除大豆中不良成分和改进制品风味是必要的，但在点浆时，豆浆温度就需要降低。根据制品的工艺要求再确定点浆时豆浆品温。从大豆中制备豆浆，如从大豆蛋白质的抽提率考虑，就应该提高加水量。但在具体加工作豆制品时，豆浆浓度就不能太低，否则豆浆中大豆蛋白质太分散，蛋白质变性凝聚时也分散，网络结构难以形成。虽然分散的凝胶转入型箱由于外加的压力使分散物靠拢，但由于网络结构不是蛋白质变性凝聚时形成，而且在形箱中粘压而成，所以网络结构不能细致均匀，同时在蛋白质固相中也不能及时包住较多液相的水分，因而制品粗糙、保水性差、弹性不好、体积小、得率低。反之，豆浆浓度太大，加热时可能还来不及加凝固剂，本身就已因蛋白质热变性，迅速凝聚成为凝胶，这样不但使操作难以掌握，而且由于凝固物中各部分变性不一致，和保水性内外差异使包水不均匀，因而凝固物性质厚实，缺乏弹性，口味也发粘，体积小。所以作豆制品，特别是发展袋装豆腐类制品，必须根据豆浆中要求的蛋白质含量，选定合理的加水量，使蛋白质变性凝固合乎加工工

艺的要求。

在**嫩豆腐**（南豆腐）及**老豆腐**（北豆腐）的生产过程中，根据各方面介绍豆浆的浓度没有很大差别（实际上生产嫩豆腐或袋装豆腐的豆浆浓度要求稍高些），而可以由于点浆操作的工艺有所不同，也就出现不同规格的豆制品。嫩豆腐加工工艺上要求豆浆中蛋白质溶胶全部并比较完整地转变为凝胶，即直接到成品阶段。因而要求转变过程慢，使蛋白质凝聚过程比较细致，逐渐凝聚成一个整体，通常使用以硫酸钙为主的凝固剂，操作方法有的采用豆浆与硫酸钙悬浮液一起冲入容器中的方式，使硫酸钙能与豆浆蛋白质在共同翻动中充分混合。硫酸钙这种凝固剂反应比较缓和，在豆浆翻动逐渐减弱中完成了使蛋白质完全凝成整体。由于这种方式可以使凝固剂充分与蛋白质接触，因此，加凝固剂的量可以减少，这样制成的制品其质地细腻、弹性好，含水量高。

老豆腐是另一种作法。点浆时豆浆温度稍高，凝固剂的作用比较急剧，所以使蛋白质分子凝聚成较大胶粒，并通过交联作用形成比较粗而疏的网络结构，由豆浆转变成的豆腐脑外观粗糙、松散、有豆清水析出。趁豆腐脑还有一定温度时就上箱压紧成型，由于这种凝胶是通过压紧而连成的整体，组织不均匀，也包不住较多的水分，因而其切面就不细致、得率低，但比较结实、韧性稍强。反应快的凝固剂一般用的是卤水，所含主要成分是氯化镁和氯化钙。

**豆干**一类制品含水分比老豆腐更少，凝胶的网络结构比较紧缩，网络内存住的水分就少。在加工中豆浆浓度较稀，有意使豆浆中的蛋白质比较分散，因而凝聚时豆腐脑比较松散，便于在成型时容易使豆清水析出，有时还对松散的豆腐脑进一步破碎，使析出更多豆清水。在点浆中由于凝固作用又快又强，所以蛋白质凝聚成的胶粒粗、网络紧密。再在上箱成型时，加压比较重，析出较多水分，所以制品硬实、韧劲足。

豆制品在成型时，必须保存一定温度，因为蛋白质所形成的凝胶温度高则可塑性好，但凝胶品温太高就比较软弱，极易碎裂，也容易粘合。凝胶品温太低，分散的就不能再凝聚交联在一起，即豆腐脑成不了制品。又在成型后必须冷却，使凝胶组织稳定、制品保持定型。

**油豆腐**加工是由与豆干类似的胚子油炸而成。其区别在于点浆时豆浆的温度稍低，使蛋白质凝聚的网络结构的结合力较弱，易于抻拉延伸。油炸时由于温度高于摄氏一百度，使网络结构间的水分因热汽化而体积膨胀，将网络结构充分撑开扩大，但水分汽化不能太剧烈，体积膨胀不能太快，否则一下子超过网络结构的延伸应力，网络结构就被破坏。其次，油炸还有一个作用是使豆干胚子表面形成一层有弹性的硬膜，是高温下驱赶表面凝胶中一部分水分，使凝胶进一步变性和紧缩而成。硬膜可以防止胚子膨胀时表面开裂，另一方面也可阻止油渗入豆干胚子内。但硬膜不能太硬，否则油炸时胚子膨胀阻力太大而胀不起来，或者就冲破表皮。由于上述两原因，所以油炸第一阶段油温较低，到第二阶段油温较高，使表面水分尽量挥发，皮膜坚硬而使制品定型。

**冻豆腐**的加工是利用蛋白质因冷冻而进一步变性，可使蛋白质具有更不溶解的性质。因而冻豆腐的网络结构中蛋白质与水分更容易分离。冷冻可使蛋白质不可逆的变性，因而性质更稳定。通过挤压及烘干等把冻豆腐内部水分排出而成海绵状的成品。冷冻温度不能太低但时间可延长，使蛋白质充分变性，并且在蛋白质网络结构中水分的成冰过程，通过冰晶逐渐扩大而改变网络结构组织，从而出现蜂窝状的较大的孔隙。为了使蛋白质的网络结构组织在冷冻中能够改造，需要原来豆腐胚子的网络结构的接合力不能太强，因而在加工中点浆制豆腐胚时，豆浆品温要较低，即适当控制蛋白质变性程度，凝聚作用稍弱。

豆浆的pH降低到大豆蛋白质的等电点范围时，蛋白质就变性，此时如豆浆浓度较低，

蛋白质就因变性而沉淀,豆浆达到一定浓度时,因等电点影响的变性蛋白质就凝聚而成豆腐,所以豆腐生产的另一个方法,就是用酸作凝固剂。我国民间有用醋来凝固豆腐的做法。日本介绍作袋装豆腐中使用葡萄糖酸内酯作凝固剂,就是由于豆浆加热时葡萄糖酸内酯转变为葡萄糖酸使豆浆凝固。其它如柠檬酸、琥珀酸等均可使豆浆凝固。豆浆放置时间长后会自行凝固,也由于豆浆中污染繁殖的细菌产酸后使蛋白质凝固,但这种生成物不能食用,因其中污染有致病菌对人体有害,但如果有意接种产酸菌,经发酵产酸而使蛋白质变性凝固的,由于各环节均严格控制卫生质量,这种产品就安全可靠。酸豆乳的生产就是根据这一原则,在豆浆中接种培养乳酸菌,在无杂菌环境下产生乳酸使豆浆蛋白质凝固而成酪状的酸豆乳。

人们喝咸豆浆时会发现,在热豆浆中加入食盐时,豆浆就会起花出现凝絮,这是盐类引起蛋白质变性的又一例子,但食盐是一价盐类,促使大豆蛋白质变性的能力较弱,故豆浆中所成凝絮比较松软。

## 结语

豆制品生产中,由于各种制品的规格性状不一,和生产中所遇到的因素又各有异,因而引起大豆蛋白质变性的生化的过程也错综复杂,对于各制品生产过程中工艺特点和发生的特殊反应,实际上都可通过大豆蛋白质的性质,特别是它的变性的特征作出解释,并可更深入地进行探讨,本文仅就一般性问题作概括的阐述。

豆制品生产在我国已有一二千年以上历史,通过历代人民不断创造改进,在生产工艺上很多是基本上符合客观规律,本来在现代科学技术发展的基础上,可以通过生产总结再予以提高,并使产品在生产上质量上达到标准化,以及根据合理工艺要求作到生产连续化。但多年来豆制品生产未被重视,追求产量而忽视质量,表现在产品的内在组织低下,外观没有固定形状,口感不理想,技术上历年来虽有所改进,但着重在提高劳动生产率和减轻劳动强度,甚至有的为机械化而机械化,机械化生产结果使某些产品失去原有特点和品质,希望改变现状,使豆制品行业能早日实现现代化。

## 《饲料研究》杂志1981年扩大征订

经国家科委正式批准,《饲料研究》杂志(双月刊)1981年向全国公开发刊。根据工作需要和广大读者意见,确定本刊的宗旨为:结合我国国情,从实际出发,普及为主,在普及中提高;科技、政策宣传、实际工作兼有,以科技为主;国内国外相结合,以国内为主。其主要任务是,汇集和报道国内外饲料(包括饲养)科技成果、经验和动态,介绍饲料科技基本知识,宣传国家的饲料方针、政策,探讨解决我国饲料问题的方法和道路,促进饲料科研的开展,为畜牧业现代化服务。

读者对象,主要是从事饲料、畜牧生产及科研方面的广大科技和生产管理人员,以及有关大专院校师生;也可供粮食、农业、商业、食品、水产、化工、医药等有关专业人员参考。

《饲料研究》杂志每逢双月底出版,16开本、64页,每期定价0.40元(包括邮费、包装费),全年六期,定价2.40元,由《饲料研究》编辑部发行。需订阅者,请直接联系,订款由银行汇或邮局汇均可。

地址:北京市宣武区长椿街18号

开户银行:北京市宣武区中国人民银行樱桃园分理处

帐号8902~230

邮局:北京市广安门大街邮局

北京市饲料科学研究所《饲料研究》编辑部

## 《食品科技》增刊征订启事

本书是北京市食品研究所建所以来的部分科研成果资料汇编,主要内容有:动物蛋白、植物蛋白、微生物蛋白以及食品化学分析、食品毒理、自动售货机、畜牧水产等方面的45篇科研论文和实验报告,全书共27万字,可供食品行业研究所、教学单位、管理单位、加工厂、仓库等技术人员参考。每册1.10元。订购办法如下:

单位订购:由银行汇款,开户银行:北京东四分理处,帐号8902-138

个人订购:订费请由邮局汇款,应把订购书名写在附言栏内

收款单位:北京市东单东总布胡同弘通巷3号北京市食品研究所