

大豆化学与工艺学

1. 历史背景

虽然大豆在东方可以上溯到古代,但在美国只是近代的事。美国在认识到大豆中油和蛋白质作为食品和饲料的价值以前,曾用作干草和青储饲料,直到1922年才开始建立商业加工。1922年农业生产的大豆量还不到10.9万吨,到1971年已超过3180万吨,平均每年增长68万吨。大豆现在是美国领先的经济作物,1970年使农民得到26亿美元,也是出口市场占第一位的农产品,经过50年的商业经营,美国现生产世界大豆供应量的75%。大豆所以成功,主要是有高质量的蛋白质和油,同时成本低。美国直到1960年才有几种大豆蛋白质的浓缩物在市场上出现。美国1972年大豆约加工出1300万吨蛋白质和590万吨豆油。平均国内每人每年消费大豆约147公斤,其中98公斤加工成油和豆粕,出口的油、豆粕和大豆约占农业产量的一半。日本消费的大豆主要是依靠进口,约合平均每人每年消费20.4公斤。美国估计,中国的平均年消费量是每人大豆8.98公斤。美国所以消费量大,主要是把豆粕广泛地用在各种动物饲料中。1970年估计农业单产今后几年将大大超过已有的平均产量,每亩116.6公斤。从许多试验地来看,生产量在每亩269公斤至448公斤,因此,要求平均产量达每亩179公斤是可能的。同时发现在大豆品种改良上,每增加1%的油含量,要损失2%的蛋白质。现在的品种,以干物质来说,平均油占20%,蛋白质占40%。

在大豆生产初期,豆粕被认为是付产品,没有价值,曾用作牛饲料,或偶然用作肥料。

在30年代后期才开始发展成家禽、猪和其它动物的饲料。直到第二次世界大战以后,才普遍认识到它的食品蛋白质价值。家禽的营养研究证明,肉鸡喂以20%的蛋白质,火鸡喂以27%的蛋白质,就可得到最有效的生长速度。同样在养猪上也得到了证明。1948年每公斤禽肉需4公斤饲料,到1972年只需2.2公斤,母火鸡和公火鸡在饲料试验转换率上达到每公斤火鸡肉重各需1.85和2.25公斤饲料。在美国每年禽类约需混合饲料2800万吨,约占世界饲料产量的53%,需消耗美国大豆加工量的65%。

美国1954年的大豆加工厂总数是261家。其中18家是利用水力的工厂,158家是螺旋榨机厂,85家是溶剂萃取工厂,其中57家位于四个主要大豆产区。到1970年共有117家大豆加工厂,50家以上是在产棉区,既加工大豆,又加工棉子。溶剂萃取的大豆出油率为17.5%,含44%蛋白质的豆粕约为79.66%。早期的萃取工厂日产量仅50至100吨大豆到1960年单个工厂的规模已提高到每天1000至2000吨以上。早期的大豆价为每公斤44美分。含44%蛋白质的豆粕或豆饼为每吨20美元每公斤2美分。经过豆腥味的改进,大豆油的非食品用途已经达到不超过10%的食品油量。1971年售价已变为油是0.2美元/公斤豆粕是72美元/吨。

2. 化学性能

(1) 蛋白质的溶解和沉淀

大豆粕蛋白质在中性盐溶液中,溶解度不好,这些溶液萃取的蛋白质比水萃取少些。对脱脂豆粕,在25°至40℃的温度下,用高的水与

粕的比例(10:1),例如用蒸馏水萃取时,PH值约为6.4至6.6,(或弱碱液PH7.2)可以萃取总氮量的90至95%。用碱来提高PH值,可提高蛋白质萃取量5至10%,但降低PH值可以大大降低蛋白质萃取量。最低的萃取量是在PH值为4至5,这就是主要蛋白质的等电点,也就是沉淀最大的PH点。在水溶蛋白质中,现在知道的四种主要成份是2S、7S、11S和15S,并在研究这几种成份的不同分离方法,例如低温沉淀可得到69至88%的11S离心分离成份,如果用0.1N氯化钙调整PH值到5.4,就可以把11S成份全部分离出来。

蛋白质的变性,一般解释为不改变氨基酸次序的天然结构方面的主要变化。但在加热中大豆蛋白质的具体变化反应还知道得很少。利用金属阳离子,如钙和镁的阳离子,可以使加热大豆蛋白质溶液沉淀,例如用0.0175N氯化钙,可以使80%的水溶蛋白质沉淀出来。

在热变性上,用100℃以上高压锅加热,用1:1的水量时,水溶蛋白质先是降到最低点,然后随加热时间延长而加大水容量。用过量的水在100℃加热时,在加热30分钟后还有大量蛋白质溶解出来。

(2) 有机溶剂对大豆的影响

在大豆加工工业中,广泛使用有机亲脂溶剂,一般是指己烷。己烷对甘油三酸酯和其它脂类是一个特好溶剂,价格低而有效。当脱脂豆粕用作动物饲料时,大概不会有其它溶剂可以代替。但豆粕在低温下,脱去己烷溶剂时,在豆粕中留下了苦味和豆腥味。当豆粕用蒸气脱去溶剂时,大多数的不佳味道被消除了,因此仍可用在许多食品中。但对某些特味食品不利,因为豆粕加热后仍有硬壳果味,同时热处理可使蛋白质变性,就不适于提取纯蛋白质。

为了去掉苦味和豆腥味,研究了许多用液体醇浸出的方法。主要的液体醇有甲醇、乙醇和异丙醇。有的研究认为乙醇是最好的处理药剂,当乙醇浓度从100%降到60%时,可溶的含氮物质成份将从0.47%增加到5.22%,还有

的研究认为:当乙醇浓度为85%时,被去除的固体和可溶脂类将达到最高点,同时洗下蛋白质的氮含量也将达最高点。最新(1969年)的研究说明,己烷-乙醇和95%的乙醇都可把脱脂豆粕中的豆腥成份去掉,而用95%的乙醇脱臭就需要更多些。

1960年有人用己烷在60℃萃取全脂大豆压片,在空气干燥的豆粕中,达到仅含0.7%剩余脂类的效果。1968年使用己烷-乙醇来萃取大豆粉成为专利(美国专利3396033),不但改进了色泽,还提高了大豆产品的味道。1969年有人在己烷萃取后,再用共沸物去掉2.3至3.3%含有大量豆腥味的物质,在己烷-乙醇溶液中证实有磷脂类、脂醇类,甘油三酸酯类,碳水化合物类、氨基酸类和异黄酮酮类。混合物中的异味成份被浓缩在硅胶柱析色层上,但企图掌握这些异味成份特性的尝试却无效果。

(3) 生物学活跃的成份

大豆中发现的各种酶类共有20多种,例如脂酸氧化酶、淀粉酶、脂酶、过氧化酶、尿囊素酶等等,其中只有生大豆粉中的脂酸氧化酶一种用在商业上,作为面包面团的漂白和改进风味的酶类。在大豆中还有至少是7至10种的蛋白酶抑制素,例如胰蛋白酶抑制素就被分离出四种:SBFA₁-A₂,和-B₁、-B₂。决定脱脂豆粕的蛋白酶活力究竟是降低到0还是增加120~130%,就在于贮藏条件。在一个搅拌器里不断搅拌时,水可以萃取80至90%的蛋白酶活力。在植物中,蛋白酶抑制素的假设功能,大多可分为三类:(1)用防止自溶的方法来维持潜伏;(2)调整蛋白质合成和新陈代谢;(3)防止昆虫的袭击。

A. 胰蛋白酶抑制素

在动物试验中,生豆粕抑制小鸡、大鼠和小鼠的生长,降低食物中新陈代谢能量,减少脂肪吸收,使胰脏肥大,刺激胰酶的过度分泌。小鸡饲以生豆粕要比饲以高压加热的大豆粕多消耗5倍的氧,同时肝糖原和肌糖原都下降很多。在食谱中的生大豆粕有两种抑制和损

害生长的机理：(1)胰蛋白酶抑制素刺激胰酶的过度分泌，并刺激蛋白质分解酶的合成，因而增加了对氨基酸的需要量，造成体内氮量的损失；(2)生豆粕含有一种蛋白质成份，只有在加热后才可消化，加热是使胰蛋白酶抑制素失去活力的最好方法。

B. 凝血素

对植物蛋白质中能使红血球凝集的物质曾有许许多多名称，如植物凝血素，植物凝集素、种子凝血素等，早先从小豆分离出来的凝血蛋白质叫做大豆英 (Soyin) 但现在统称大豆凝血素。大豆凝血素也有 A、B、C、和 D 四种，所有这四种凝血素都是糖蛋白类，含有甘露糖和葡萄糖胺，主要的凝血素含有 4.5% 甘露糖和 1% 葡萄糖胺。凝血素集中在大豆乳清液的蛋白质部分。把大豆凝血素毒性注射入大鼠，与其它植物凝血素相比，蓖麻毒素要超过一千倍。对幼鼠的大豆凝血素致死量 LD_{50} 约为 50 毫克/公斤，但用胃管输入高达 500 毫克/公斤时，也没有致死作用，因为凝血素活力可以被胃的消化作用所抑制。有人认为用生豆粕饲养小鼠时，凝血素在抑制生长上有 50% 的作用，但有人认为由于胃的消化抑制作用，凝血素抑制小鸡和鼠的生长作用是很小的。生大豆粉中约含有 30% 的凝血素。对大豆凝血素活力用光测定法作定量分析，取得了成功。

C. 气胀因素

1968 年美国第一篇论文总结了对胃肠气研究的已知情况和必需要求，产生胃肠气的原因是由于吞入空气、细菌发酵，胃肠分泌物和吃进的食物，包括大豆造成的。气胀的成份主要是氮、二氧化碳、甲烷和氢这些气体，主要看个人的食谱和肠道中的微生物而定。氮和有恶味的挥发气体，包括氨，挥发性胺，硫化氢和少量的酸。虽然气胀的最普通表现是放出肠气，但也有呕吐、痛痉挛甚至肚痛的不同程度表现。

根据四个男子食用各种蒸煮大豆产品的试验说明，产生的气体主要是低分子量的碳水化

合物部分。表 I 说明气体数量因人而异，而乳清固体和用 80% 乙醇的萃取物有最大的气胀活力。这里乳清固体和乙醇萃取物各含有约 60 至 80% 的水溶碳水化合物。碳水化合物主要是蔗糖、植物蜜糖和菜豆糖。至于大豆壳、脂肪，不溶于水多醣类 (即剩余物) 和蛋白质，这些物质和气胀作用没有什么显著关系。

大豆产品对人的气胀影响 表 1

产 品①	日摄入量 (克)	气胀体积 平均 (CC/小时)	范 围
全脂大豆粉	146	30	0—75
脱脂大豆粉	146	71	0—290
浓缩大豆蛋白	146	36	0—98
大豆全蛋白质	146	2	0—20
不溶水剩余物②	146	13	0—30
乳清固体②	48	300④	—
80%乙醇萃取物③	27	240	200—260
海军豆豆粕	146	179	5—465
基本食谱	146	13	0—28

注：①所有产品均用 100°C 蒸气蒸煮 40 分钟。

②用高于脱脂大豆粉食谱含量三倍的数量饲养。

③用相当于 146 克脱脂大豆粉含量的相等数量，

④只试验一个样品，其它试验每一次四个样品。

D. 植物皂素或皂甙

据 1969 年报导，整粒大豆含有约 0.5% 植物皂素 (俗称皂角素)。取分离出来的大豆植物皂素即使用比大豆粉食谱含量高三倍的量饲养时也不能伤害小鸡、小鼠和大鼠。在这些动物的血中都没有检测出植物皂素或植物皂素配体。纯大豆植物皂素既无味也不苦。

E. 加工效果

大多数植物蛋白酶抑制素均可用加热方法使之失去活力，而加热的效果常伴随着蛋白质营养价值的提高。通以 100°C 的蒸气，只要 15 分钟，就可以取得最大的蛋白质效价，并可使全脂的或脱脂的大豆片中胰蛋白酶抑制素失去活力。至于整粒大豆只要调整到 75% 的水份，用大气下的蒸气，蒸煮 20 分钟，就可很容易地消灭胰蛋白酶抑制素的活力。如果水份含量低，就要更多的时间和更高的温度来使大豆胰

蛋白酶抑制素失去活力。但如浸泡过夜，把整粒大豆的水份提高到60%或更多一些，则只需煮沸五分钟就足够使抑制素失去活力。在同样蒸煮条件下消灭胰酶的速度也是一样的。由于做成豆腐前大豆要磨碎和煮浆，因而胰蛋白酶抑制素，特别是在PH为7以上时，更易被消除。生大豆粕中至少有70%的胰蛋白酶抑制素的活力是留在大豆乳清液中。

至于凝血素活力，许多报告说明用湿热处理就可消灭生大豆中这一成份。

3. 加工方法

在美国，大豆的年加工量估计为：1967年和1968年萃取加工2250万吨，1969年提高到2400万吨，1970年提高到2475万吨。据报导，1977年为4671万吨。在1969~1970年溶剂萃取法是95%，到1970年接近100%。实际的压榨法的大豆加工量在1967~1968年约为1800万吨。1967年估计用作食品的大豆蛋白质产品有：大豆粉和渣9.3至9.5万吨，大豆蛋白质浓缩物8.77至1.36万吨，大豆全蛋白质0.98至1.59万吨，根据大数折算成大豆约为27万吨，就是说1967年在美国大豆加工数中只有1.5%为可食蛋白质产品，主要是因为当时只有很少几家大豆加工厂能提供生产可食蛋白质产品的条件，例如油厂卫生条件不够，大豆贮存条件不好和大豆清理步骤不够等。1968年估计用在食品上的大豆蛋白质在1965~1967年中每年增长5~7%，面包业所用大豆粉和渣的增长率为每年7~10%，肉类工业用浓缩物和纯蛋白质的增长率为5~6%。在萃取油脂以前，大豆要作机械分离。从加工观点看，大豆分成三部分，即：壳、胚芽和两片子叶。作为食品用，大豆种子应完全不含杂质，诸如泥土、豆荚、杆、野草子和其它废料，然后加以破裂，把外壳（约占8%）以及种脐和胚芽（约3%）除去，剩下子叶（约89%），以便分离油脂和蛋白质，蛋白质的70%是蛋白质体，而不是原生质蛋白质；油脂则作为较小的球体存在。传统的做法

是分出子叶后、就把碎开的子叶压片、用己烷萃取油脂，然后从油脂中和脱脂部分除去溶剂。对于除去胚芽是有利的，因为胚芽中含有更多的豆腥味。

在过去20年中，大豆贮存前要烘干已成为标准操作，但不正确烘干的大豆常造成脱壳难和萃取油脂难。温度过高也会影响大豆蛋白质的溶解度。在破碎和脱壳前烘干到12%水份，温度应在82℃以下，温度过高有损于萃取油的质量。在脱壳前大豆要碎成6或8块，把水份调在10至11%，温度提高到71℃可得到正确的塑性，以便形成薄片，但也有主张水份调到13%的。明显的是操作者一定要注意准确控制温度和水份条件、以防止产生过热而损害蛋白质和油脂。

大规模的溶剂萃取油脂已有百年以上的经验，最初是批量生产，但过去50年中，主要采用了溶剂逆流原理，到30年代已经有了许多型式的连续逆流萃取机，大多数还在继续使用，不过最近20年由于单个设备的容量的不断加大，现在水平型萃取机比垂直型更受欢迎。

高质量的萃取溶剂是很重量的，商业上供应的是没有芳香族的己烷，并应注明是食品用的溶剂等级。在全部大豆加工过程中，脱脂后溶剂的去除是最关键的一步，因为在这一步中，可以把蛋白质的损坏减少到最小程度，或者相反，可以使蛋白质无法进一步加工成全蛋白质。为了取得蛋白质的高溶解度，控制以下这些加工变数是必要的：诸如温度、压力、水份和操作时间。1971年提出两种系统：闪烁脱溶剂系统和蒸气脱溶剂—真空去味系统。见图1和图2。

作为饲料用的豆粕，要求彻底煮熟，广泛采用脱溶剂蒸煮器，但这种处理方法，不能再加工出全蛋白质。为了进一步把脱脂豆片进一步加工成粉状产品、浓缩物、全蛋白质和豆浆，就需掌握蛋白质在水中的扩散度和溶解度这些是受PH值的改变、盐类、温度、有机溶剂和其它因素的影响的。对脱脂压片开始用水萃

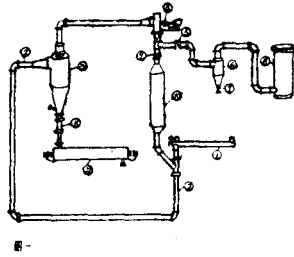


图1 闪烁脱溶剂系统

- ①进料绞龙 ②脱溶剂管 ③豆片分离器 ④循环风机
⑤压力控制阀 ⑥蒸汽洗涤器 ⑦洗涤器出阀
⑧溶剂冷凝器 ⑨往复控制室 ⑩蒸汽过热加热器
⑪分离排出阀 ⑫豆片刮片机

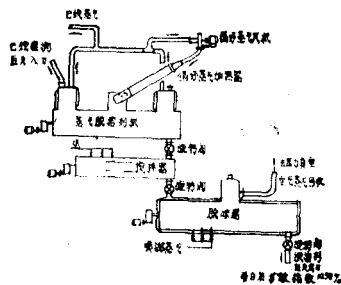


图2 蒸气脱溶剂脱味系统

取蛋白质时还有一种假象，就是溶液中含有低分子量的非蛋白质化合物，而去除这些化合物，诸如植酸之类，还有待研究。

大豆压片或大豆粉的蛋白质在PH值为6.5至6.7的天然水中的溶解度有许多名称和测定方法，但许多研究者主张采用磷酸盐缓冲剂，使PH值达7.6，离子强度为0.5(带或不带、巯基乙醇)。1969年修订了两种商业测定方法：一种叫蛋白质扩散指数(PDI)，另一种叫氮扩散指数(NSI)，或者叫“快速搅拌法”或“慢搅拌法”，而快速搅拌法的结果数较多。对五个不同的大豆加工厂进行溶剂加工对蛋白质扩散影响的测定，得到表2：

用 PH6.6 的水对氮扩散率的测定(溶剂萃取在蛋白质变性上的影响) 表2

样 品	溶 剂 萃 取 工 厂 编 号				
	1	2	3	4	5①
	氮 扩 散 率 (%)				
整粒大豆	84.6	81.4	87.9	87.0 (84.5)②	82.9
脱壳	84.9	79.3	87.1	84.1	79.3
调水份	84.9	70.3	79.5	82.2	80.7
光辊压片	84.0	78.6	74.2	80.7	77.9
萃取机	87.9	78.4		79.9	81.1
脱溶剂器	85.3				80.8
脱豆腥味器	43.7	46.6	48.0	51.6	65.4
蒸煮器	7.2		14.0	39.7	8.2

注：①本厂无脱壳过程

②经过予加热降低大豆水份。

表2说明经过一系列加工过程、压碎、脱壳、调水份、压片，然后浸出，并没有显著降低蛋白质溶解度。如果脱溶剂时不加热，也可基本保持原有的氮溶解指数。用大气压力下的蒸气处理，如处理20分钟，氮溶解指数(NSI)就从83降到20。在商业操作上用闪烁脱溶剂系统时，主要在于掌握蒸气的作用，这样可以使氮溶解指数的减少到最小程度。

1966年有人从23个品种的脱壳脱脂压片中(蛋白质含量约60.3至44.5%)，采用双萃取法，即水与压片的比例为20:1与10:1两次，PH为7.2，温度为30℃。平均氮溶解指数(NSI)为93.7，范围是91至97，溶解率和氮的总含量无关。这一试验所得全蛋白质的出品率，每100克压片约得39.9至56克，而不溶解物为21.1克。在全蛋白质中的氮含量约为13.5至15.1%，在剩余物中约为2.07至3.01%，在乳清液中的氮含量约为12~13%，极端数为9~15.3%。全蛋白质中和乳清液中的氮含量总数约为压片的97%。

至于PH值对氮成份溶解的影响，在酸性范围内，用盐酸在PH为1.4的范围时得到最高的氮溶解度为85%，和PH为6.7水溶相同，最低的溶解度为草酸的PH值4.2，氮溶解度只有

8%。在碱性范围内，用氢氧化钠在PH为12.2时的最高溶解度为96%。

至于温度的影响，有人证明用空气或真空干燥的脱脂压片，用一定比例的水溶解时，氮的最大萃取率是在70°至75℃的温度上，但也有人是62℃。还有人证明压片薄到0.20毫米的厚度时，萃取全蛋白质出率和豆粕粉相同。

4. 商业上的产品品种

大豆的商业可食蛋白质部分有：全脂大豆粉，脱脂大豆粉，增脂大豆粉，大豆蛋白浓缩物，大豆全蛋白质，以及全脂的和脱脂的豆浆。这里不涉及油脂部分，但油脂原分为含胶（卵磷脂）的和脱胶的油两种，并经进一步提炼。为了便利，可把商业加工部分划分为以下大豆的各部分：壳和脐（用H代表），胚芽（G），油脂（L）、蛋白质（P）、不溶物（I）和水溶液（S）。水溶液是指除蛋白质以外的可溶物如乳清液，主要是碳水化合物成分。这样：

$$\text{大豆} = \text{蛋白质} + \text{不溶物} + \text{水溶液} + \text{油脂} + \text{壳脐}$$

$$\text{或 大豆} = P + I + S + L + H$$

各种产品就是：

$$\text{①全脂大豆粉} = P + I + S + L$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{不溶物} + \text{水溶液} + \text{油脂}$$

$$\text{②脱脂大豆粉} = P + I + S$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{不溶物} + \text{水溶液}$$

$$\text{③可溶大豆蛋白质} = P + S$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{水溶液}$$

$$\text{④大豆蛋白浓缩物} = P + I$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{不溶物}$$

$$\text{⑤大豆全蛋白质} = P$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} (\text{等电点或盐沉析})$$

$$\text{⑥大豆乳清液} = S$$

$$\text{即} = \text{水溶液}$$

$$\text{⑦全脂大豆豆浆} = P + S + L$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{水溶液} + \text{油脂}$$

$$\text{⑧大豆蛋白质油脂复合品} = P + L$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{油脂}$$

$$\text{⑨豆付} = P + L$$

$$\text{即} = \text{蛋白质} + \text{油脂}。$$

当然可能有交叉混合的情况。实际上胚芽不易分净，子叶中也带些壳和脐、以及胚芽。而不溶物中，由于不能完全分离蛋白质和水溶液，可能含有少量分离不净的油脂。

按照脱脂大豆重量计算，不同加工方法的干蛋白浓缩物的出品率范围在60至70%之间，价格在1967年约为每公斤0.40至0.67美元。

大豆全蛋白质加工方法是：一般用脱脂大豆粕或粉、或压片，然后根据不同加工厂的工艺和在一定温度下的（温度保持60℃以下）水-固体比例，PH值、弱碱液和其它因素下萃取，然后用筛子离心分离或过滤措施来澄清，然后用PH值在4至5间的酸性沉淀，再用食品等级的碱液中和，中性豆付，水溶解度高。形成饼后还可磨碎，用热风炉或喷雾干燥，最好还是喷雾干燥。

从脱脂大豆压片制造的全蛋白质成份见表3。

六个不同制造厂的全蛋白质分析 表3

样 品	水份 (%)	蛋白质 (%)	无 水 蛋白质 (%)	纤维 (%)	灰份 (%)	pH (10% 水溶液)
全蛋白质盐						
I	5.0	93.1	98.0	0.2	4.0	7.0
II	6.9	89.0	95.6	0.2	4.0	6.9
III	7.1	85.4	92.0	0.2	7.6	7.2
IV	8.5	91.4	99.8		3.1	7.0
全 蛋 白 质						
I	5.0	94.5	99.5	0.2	2.5	5.0
II	6.9	90.6	97.3	0.1	2.5	4.6
III	9.0	92.5	101.6	0.1	1.2	5.0
IV	10.3	87.7	97.8	0.1	2.1	4.6

文献参考所示的全蛋白质出品率，差别很大。试验厂的研究得到33.1至42.7%的出品率，不同品种、出品率也不同。脱脂大豆压片是9%的水份，根据干蛋白质计算为N × 6.25%。脱脂豆粕的试验室全蛋白质出品率为42%，但商业上能达到30%就是好成绩。在

1967年大豆全蛋白质价格约为每公斤0.77至0.95美元。

5. 各种豆制食品

影响大豆产品在食品中应用的一个重要障碍就是它的豆腥味，但豆腥味问题比较不容易解决，因为天然豆腥味成份的浓度很低，还不能分离出足够数量来研究它的特性，同时豆细胞结构在加工中的破坏，使大豆中的天然酶素如脂酸氧化酶和脂酸变得活跃起来，因而把豆腥味带到整个系统中去。最后的困难是在处理豆腥味中，带来蛋白质的变性问题，影响蛋白质的萃取率。在1969年有人用现代分析方法，研究了脂酸氧化酶对豆浆味道的影响，认为有80多种挥发性化合物是脂酸氧化酶活力作用的结果，其中40种已得到证实，大多是醛类，酮类和醇类，有一种乙基乙烯酮 (ethyl vinyl ketone) 具有典型的豆腥味，并认为如在脂酸氧化酶与大豆中的油脂类起作用以前就使它失去活力，就可以改善豆制品的豆腥味。1970年有人在萃取99.8%的油脂以后，再用己烷-乙醇的乙醇水溶液共沸物处理，就可把油脂类的复杂混合物和大多数的异味去掉。

6. 其它大豆食品

(1) 面包和糕点

美国在1926年开始有粗糙形式的大豆粉，但由于用在烘焙产品上时，使面包发酵失败，因而不能广泛采用。但1962年由于大豆粉的高蛋白质含量和高赖氨酸成份，开始用在婴儿食品和学校午餐方面，现在以色列和哥伦比亚政府用法律规定面包中应含有5%的大豆粉。

小麦粉的重要特征是它的面筋含量，面筋含量就决定了面团的持久力和面包的体积。但大豆粉不含面筋，因此面团中添加了大豆粉，就增加了原有面筋的负荷，加得过多就要减少面包体积。根据一系列的试验，认为可以按面粉重量加5%的脱脂或全脂大豆粉，同时需要一种氧化剂来维持正常的面包体积，例如按面

粉的重量加入10万分之1至10万分之3的溴酸钾，就可以使含有5%大豆粉的面团有正常的面包体积。1967年英国就有90%的面包含有大豆粉。英国使用的大豆粉有两种型式：有酶活力的和酶无活力的(即热处理的)两种。在有酶活力大豆粉的面包中，由于脂酸氧化酶的作用，可以多加相当于大豆粉重量1至2倍的水量，改进了颜色、味道，并保证了质量，面包还有发亮的色泽和较低的成本。在酶无活力的面团中，用搅拌机作机械搅拌可以起到一定的发酵作用，但需加更高含量的氧化剂，例如加75PPM的抗坏血酸和按重量比加0.7%的生大豆粉，这样，使用的大豆粉和加的水量所得的发酵效果，和正常的发酵过程相同。

1960年在面粉中取得了一种测定大豆粉含量的方法，就是用紫外线在低放大倍数下来测定样品。根据大豆粉颗粒出现的鲜黄荧光，就可用来和已知的标准含量相比较，因而确定面粉中的大豆粉含量。荧光并不为大豆粉的热处理所改变，因而测定含量到0.01%是可能的。

用脱脂大豆粉来代替全脂大豆粉在加入面粉时，只能用80%的脱脂粉来代替全脂粉的加入比例。

在油煎面包圈中加入全脂大豆粉(含5至15%卵磷脂)时，可减少油脂的吸收量，并加强面包圈的咬口质量。

(2) 小吃产品

美国小吃产品在1969年已达到35亿美元的年销售量，在1960至1969年间，平均每年增长5.9%，小吃的基本原料是：玉米粉、面粉、土豆粉、燕麦粉，木薯淀粉、小米和一些改良淀粉。这些高淀粉可以制成各种结构，从轻脆的爆松食品到密而脆的油煎品。大豆粉和其它大豆蛋白质产品可以在小吃中加到15%的含量，使面团柔韧，便于处理，改进色泽和增加货架期，当然还增加营养价值。

(3) 豆浆

1925年美国在中国的医疗队医生，发现了家庭和医院中用豆浆喂养婴儿和小孩。1935年

在上海出现第一个商业生产豆浆产品。医生回到美国后就介绍了豆浆的使用，并用维生素和矿物质加以强化，最广泛使用的还是喂养婴儿，因为在美国有7%的婴儿对牛奶敏感。传统的制作方法是用水浸泡整粒大豆，彻底洗净，根据水温浸泡3小时或更多时间，然后湿磨，水豆比例是10:1，然后把磨研的渣液加热到接近沸点，经过15至20分钟来提高营养价值，改进味道并使产品杀菌。把不溶物去除后，所得豆浆是高度稳定的油乳化液。在干燥方法上有喷雾干燥、真空滚轮干燥、大气滚轮干燥或冻结干燥。如果加上抗氧化剂，就可用较低的温度来控制脂酸氧化酶活力。

1970年有人研究了影响干豆浆蛋白质重新溶解能力的一些因素：诸如热处理、PH和还原剂。当豆浆在50℃的炉中干燥，最初的加热降低重新溶解能力，但进一步加热，又提高重新溶解能力。增加固体物的浓度也降低重新溶解能力，但还原剂却增加重新溶解能力。1969年有人介绍把大豆浸泡后在80℃以上的温度下磨细来使脂酸氧化酶失去活力，可以显著地改进味道。这一建议被菲律宾大学所证实。

(4) 大豆乳酪

用嗜热链球菌属作为豆浆的发酵微生物，制造了乳酪似的发酵产品。乳酪的起始剂是这样做的：在烧瓶中加入200克高压锅煮的豆浆、200毫克的冻干培养剂，豆浆在32℃接种，培育15小时。把1毫升这种起始剂加到200克的豆浆中去，就可制成奶酪。把高压锅煮的和接种的豆浆转变成豆腐状或奶酪状有三种方法：(1)加硫酸钙；(2)加醋酸到PH值为4.5；(3)加乳酸在41℃发酵，在乳酸发酵中，切成豆付块后，在48℃蒸煮，放在铁环中压实24小时。三种乳酪制作的区别在于蛋白质沉淀的出品率、水份和硬度。醋酸凝固的总蛋白质出品率是67.8%，硫酸钙是54.1%，而乳酸发酵是55%。乳酸发酵的奶酪质地和结构最好。

(5) 碎肉产品

在碎肉产品中，美国大量使用大豆粉，大

豆渣、蛋白质浓缩物和纯蛋白质。在面包夹肠、肉饼、肉丸、碎肉排、辣椒肉肠等产品中都有。据估计美国1968年生产面包夹肠约68万吨，如果加有2%的全蛋白质，则共需13600吨。下表是1967年美国允许碎肉中的大豆产品添加量。

(6) 豆腐

传统的新鲜豆付含有88%的水份，日本一个每天加工10吨以上大豆的干豆付工厂，按干豆计算的出品率约为50%。在试验工厂把1.8公斤大豆洗净，在水中泡过夜，加少量水磨

大豆蛋白肉制品

表 4

产 品	大豆产品允许量	评 论
煮熟肉肠①	大豆粉 3.5% 大豆蛋白浓缩物 3.5% 大豆全蛋白质 20%②	单个或总含量中带有其它允许的填充剂。当使用全蛋白质时，2%就相当于其它产品的3.5%
新鲜肉肠①	大豆粉 3.5% 大豆蛋白浓缩物 3.5% 大豆全蛋白质 20%②	单个或总含量中带有其它允许的填充剂。当使用全蛋白质时，2%就相当于其它产品的3.5%
辣椒肉肠	大豆粉 8% 大豆渣 8% 大豆蛋白浓缩物 8% 大豆全蛋白质 8%②	单个或总含量中带有其它允许的填充剂。
肉丸通心面①	大豆粉 12% 大豆渣 12%	单个或总含量中带有其它允许的填充剂。
碎肉排①	大豆蛋白浓缩物 12% 大豆全蛋白质 12%②	单个或总含量中带有其它允许的填充剂。

注：①含量和品种要标明，内容一定要和标签符合。

②全蛋白质中必须含有0.1% 二氧化钛 (TiO₂)，因为需要用钛作为分析的示踪元素。

碎，然后按10:1的比例加水，放入压力锅煮30分钟。液渣过滤后得16.5公斤豆浆，当冷却到65℃时，加25毫升水中含有50克硫酸钙的溶液进行沉淀，在加凝固剂以前强烈搅拌，加凝固剂后就立刻停止搅拌，以便逐渐形成豆付。沉淀好后把部分乳清吸走，然后倒在粗布上过

滤，然后微压脱水，从1.8公斤大豆制成的豆付为5.5公斤，含有88%的水份，按干物质计算，出品率为46%，成份是55%的蛋白质和28%的油脂。以豆重为基础，各种日本大豆品种的豆付出品率在39.7至52.0%范围以内，美国品种在46.1至50.1%以内。美国大豆制成的豆付色泽是淡黄色，而日本的则是灰色。各种豆付样品的平均近似分析是：水份88%，蛋白质6.0%，脂肪3.5%，碳水化合物1.9%。

豆付加工中的最新革新是袋装豆付。把上述的加工豆浆和钙盐一起装入塑料袋，袋上密封，然后落入热水中约1小时来凝固豆付，并加杀菌，不过这里没有过滤过程，因此乳清液留在袋内，消费者在袋底穿个洞把乳清液放走。

冻豆付也叫干豆付或高丽豆付，有货架期长达6至12个月的优点。按豆重计算的出品率也在50%左右。加工冻豆付和加工新鲜豆付一样，只是用氯化钙凝固，而不用硫酸盐，并加压降低水份到78%。把豆付切成89×95毫米大小的块，放在-10到-20℃温度下冻结，然后在-3℃温度下贮存20天。然后喷淋解冻，用两个光辊压挤或在离心机中把水份降低到60%左右，最后在隧道中烘干，干豆付块再切成标准小块状，通以氨气以增加吸水性能，然后包装。最后产品含有8%水份，56%的蛋白质，27%脂肪和6%碳水化合物，并可加某些衍生素来强化。

1969年日本制作豆付皮(yuba)的方法是把豆浆放在浅锅中，加热到接近沸点20至30分钟，含有蛋白质和油脂的薄膜就在液面上形成，等薄膜有足够坚韧度时，用筷子挑起挂干或在金属网上干燥。每锅制作10至20张豆付皮后，就再加新豆浆。

(7) 黄豆芽

大豆或绿豆都可发豆芽。在美国商品主要是绿豆芽，可能因为与种子相比绿豆的出品率要多些，但黄豆芽比绿豆芽含有更多的蛋白质和油，水份含量也少，实际上食品价值高。

1956年就有发豆芽的设备。

用0.9米高，0.46米直径的泥土罐，罐底有小孔排水，罐底上放块布防止豆子漏出，把能发芽的豆放入罐内，加盖避光，每天撒3次水，过多的水对快速发芽不利，但大豆需50%的水发芽（玉米需30%，稻谷需26%的水发芽）。撒水中应含有少量的次氯酸钙（按水重的2%）来防止微生物生长。如温度能维持在30℃，4天后就能长到7.62厘米，准备食用。另一个方法是在无光条件下的铁丝网上铺上湿布，豆子在湿布层间发芽。

在发芽过程的测定时发现，在最初5天内的发芽，整个系统的氨基酸成份很少变化，但在发芽生长30天以后，总氨基酸含量要减少30%。1958年检定发芽过程中曾对干物质损失和油、氮、硫胺素以及抗坏血酸含量的变化进行了测定。取一百克大豆，用含氯碱液（含350PPM氯）洗净，放在275毫升的自来水中浸泡17小时，放在24°至27℃的布层间无光条件下发芽。发芽豆在70℃干燥过夜，然后磨碎，在100℃下干燥到恒重。在浸泡期间的重量损失0.7%，不发芽或损坏豆1.4%，发芽48小时后，干物质损失0.8%，144小时后是2.6%，发芽6天后的总氮量损失2.6%，蛋白质氮量减少15%，由非蛋白质氮量的增加作补偿。在最初的72小时后用石油醚萃取中没有显著的损耗，但以后时间里，石油醚萃取量就迅速下降、被自由脂肪酸作部分取代。在发芽的最初4天里，硫胺素无变化，有的报导发芽的最初13天内也无显著变化。在不发芽豆中没有抗坏血酸，但24小时内就开始出现，并在3天后达每克含有290毫克之多。至于碳水化合物成份，在正常大豆中含有半乳糖的低聚糖，在发芽中就迅速不见了，蔗糖含量也减少。

(8) “发酵坦饼” (Tempeh)

发酵坦饼是最重要的发酵大豆食品之一，起源于印尼。用根霉(Rhizopus)使大豆发酵，形成饼状产品，油煎时有一股香味，风味可口，结构好。不像其它发酵大豆产品作为调味料

用,在印尼,发酵坦饼是主菜,估计1959年印尼生产的46万吨大豆的一半是用来制造发酵坦饼的。由于不寻常的好风味和高蛋白质的含量,发酵坦饼是好的低价蛋白质来源。在印尼制造发酵坦饼是一种家庭工艺,不同家庭有不同方法。但主要的加工步骤如下:

把大豆浸泡在水中,直到皮能用手捻去为止。把脱壳豆在过量的水中煮30分钟,滤干摊开,进行表面干燥。从上次发酵的坦饼中切下小片,混入凉干大豆接种,然后用香蕉叶子包起,在室温下发酵一天,这时大豆就由白菌丝复盖,被菌丝捆成饼状,有一股香味。传统做法是一天就吃掉,先切成薄片,浸入盐液,在椰子油中煎,发酵坦饼的切片也可烘烤后放入汤内。

美国直到1950年才有两组科学家开始研究发酵坦饼,并在试验室规模上发展了一个纯培育发酵方法,同时仔细研究了坦饼的发酵过程和营养价值,以及坦饼霉菌的生物学和生化学。从印尼的坦饼上接收到40种根霉,其中25种是少孢根霉(*Rhizopus oligosporus*),其它是葡枝根霉、少根根霉、米根霉、台湾根霉等,而少孢根霉是印尼用作发酵坦饼的主要霉菌。1963年确定了一种实验室做法如下:

图3 实验室规模的发酵坦饼流程图

脱壳大豆渣→在25℃下加自来水泡2小时→煮30分钟
→滤干冷却→用少孢根霉的孢子悬浮液接种→装入培养皿中→在31℃下培育20至24小时→生的发酵坦饼。

机械脱壳磨制的大豆渣适宜于制造质量好的发酵坦饼。由于大豆渣粒吸水容易,因此浸泡时间可缩短到30分钟。把少孢根霉在土豆一右旋一琼脂斜面板上培育孢子5至7天,然后用几毫升杀菌蒸馏水滴在斜面上来取得孢子悬浮液,凉干大豆用孢子悬浮液接种,混合后,紧紧装入培养皿,放入30至31℃的培养器中发酵20小时。少孢根霉不像其它霉菌,不需要多少空气,通气过多会造成孢子生长,因此培养

皿装得结实很重要,即使如此在皿边还会有孢子生长,但不会影响产品。也可在浅木盘或金属浅盘中制造发酵坦饼,但盘底盘盖上有气眼,在有筛孔眼的塑料袋或管子中也可生产坦饼。一般在加工过程中不会感染细菌,因少孢根霉有快速生长的特性,因此没有给其它细菌提供生长的机会。为了防止水溶物质的流失,曾进行了最少水量处理试验,结果霉菌生长减少,孢子增加,并带来不好的味道和风味。

大豆发酵坦饼是易腐的,因此通常当天吃完,因为霉菌作用放出的氨会使产品引起恶感。为延长货架期也有几种方法:在印尼把发酵坦饼切成条用太阳晒干。在美国最理想的是对发酵坦饼进行热烫使霉菌和酵素失去活力,然后冻结。1961年有实验工厂用热空气在93℃烘干90至120分钟的加工方法。1969年有人用罐装封存十周,封罐后在-29℃下贮存,或把罐装满水在蒸气和真空下封口,在115℃下加热20分钟,然后在室温下贮存。但如先在60℃下用空气干燥10小时,然后罐封在室温下贮存。这种方法随着贮存时期的延长,可接受的程度也逐渐减少。

有许多人研究了根霉对大豆的作用。有的人发现在接种发酵过程中,发酵大豆温度升高,但当霉菌生长停止,温度就下降。可能由于蛋白质的分解,PH值稳步增加,接种69小时后,可溶固体从13%增加到28%,溶解氮从0.5%增加到2%,而总氮量保持不变,还原物质稍稍减少,可能是被霉菌所利用。在接种69小时后,全部乙醚萃取的大豆油脂量的 $\frac{1}{3}$,被霉菌水解,而在全部脂肪酸中,40%的亚麻酸被霉菌所利用。发酵后烟酸、核黄素、泛酸和维生素B₆含量均有增加,而硫胺素略有减少。这是少孢根霉的合成能力。(收稿日期79.12)

孙时中节译自英文《Soybeans:
Chemistry and Technology》
1978版