

豆渣中水溶性大豆多糖的提取与应用

谭永辉¹, 王文生², 秦玉昌¹, 李俊¹, 李军国¹, 董颖超¹

(¹中国农业科学院饲料研究所, 北京 100081, ²山西省临汾市农机局, 山西临汾 030002)

摘要:豆渣中含有丰富的纤维素, 从中可以提取出水溶性大豆多糖。该多糖性质优良, 应用广泛。本文介绍了水溶性大豆多糖的结构、性质, 提取工艺及其应用情况。

关键词:水溶性大豆多糖; 豆渣; 提取

Extraction and Application of Soluble Soybean Polysaccharides from Bean Curd Waste

TAN Yong-hui¹, WANG Wen-sheng², QIN Yu-chang¹, LI Jun¹, LI Jun-guo¹, and DONG Ying-chao¹

(¹Feed Research Institute of Chinese Academy of Agriculture Sciences, Beijing 100081; ²Agricultural Machine Bureau in Linfen, Linfen 030002, Shanxi, China)

Abstract: Soluble soybean polysaccharides (SSPS) could be extracted from bean curd waste, because they are rich in celluloses. SSPS are excellent and useful. The article introduced the structure, character, extraction and application of SSPS.

Key words: Soluble soybean polysaccharides; Bean curd waste; Extraction

大豆的营养成分全面而且含量丰富, 这使得我国乃至世界各国的大豆加工业都方兴未艾, 并且随着对大豆功能性成分的深入研究, 大豆的综合开发利用价值也越来越受到世界各国的关注。大豆蛋白、大豆肽、大豆异黄酮、大豆磷脂及大豆皂甙等功能成分也都得到了较为深入的研究和开发。但是, 作为大豆蛋白加工业最大的副产物——豆渣, 却在相当长的一段时间内被人们所忽视, 对其研究也只是停留在一般性应用上, 如作油炸食品、烘烤食品的辅料, 能真正、高效的开发和利用好豆渣的方法还很少, 国内外虽然有些公司在一定程度上实现了豆渣制品的产业化生产, 但其利用程度和广度还较小, 商业利润低。另外, 一些企业对豆渣的不良处理还给环境造成了很大的污染。因此, 豆渣一直以来都被看作是商业和环保的双重难题, 被企业所废弃, 并未得到很好开发和利用。

豆渣的营养成分含量很高, 干豆渣中含有 19%~23% 的蛋白质, 16%~18% 的脂肪及 50%~70% 的膳食纤维, 另外还含有丰富的抗氧化物如黄酮、异黄酮、多肽、皂角苷、绿原酸等。豆渣的这一潜力, 只是

在近几十年才得到科学工作者和商业界的肯定。而我国是食用大豆产品最多的国家, 大豆产品普及到所有的城市和乡镇, 相应也产生了大量的湿豆渣, 仅 2003 年, 其产量就达到 2000 多万吨 (张振山等, 2004)。如果不能对其合理开发利用, 这些豆渣不仅会对企业造成很大的负担, 而且还会给社会环境带来巨大的压力。能否合理开发利用这些豆渣, 变“废”为宝对科研工作者和企业来说既是机遇也是挑战。

豆渣中含有大量的纤维素, 这是很好的糖来源, 利用这些纤维素可以得到大量的特性优良的水溶性大豆多糖。本文就利用豆渣提取水溶性大豆多糖这一方法, 分别从水溶性大豆多糖的结构、性质, 提取工艺和应用几个方面来阐述。

1 豆渣中水溶性大豆多糖的结构和性质

1.1 水溶性大豆多糖的结构

水溶性大豆多糖 (Soluble Soybean Polysaccharides, SSPS) 是一种酸性多糖, 结构类似于果胶, 含有同型多糖和异型多糖, 分子量范围在 5 000 ~

收稿日期 (Received): 2007-11-02; 接受日期 (Accepted): 2007-12-11

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划课题 (2006BAD12B0906)

作者简介: 谭永辉 (1981-), 男, 在读硕士, 研究方向为大豆多糖的提取、改性及应用。

通讯作者 (Corresponding author): 秦玉昌, 研究员。E-mail: qinyuchang@mail.caas.net.cn

1 000 000之间,其三种主要组分的分子量分别是550 000;25 000;5 000。Nakamura 等(2002)用果胶酶和多种半纤维素酶对 SSPS 逐步酶解处理,发现该多糖含有相近数量的 L-鼠李糖和 D-半乳糖醛酸酯残基,其主干半乳糖醛酸主链是由聚鼠李糖半乳糖醛酸长链和聚半乳糖醛酸短链构成(Nakamura et al.,2001;2002)。聚半乳糖醛酸是由-4)- α -D-GalpA-(1-糖苷重复单位构成的,其聚合度大约是4~10个残基,在 SSPS 还原末端的聚半乳糖醛酸短链的聚合度大约是7~9个残基。部分聚半乳糖醛酸短链被半乳糖醛酸酯的 C-3 位点上的木糖残基所修饰。聚鼠李糖半乳糖醛酸是由-4)- α -D-GalpA-(1 \rightarrow 2)- α -L-Rhap-(1-糖苷重复单位构成,其长度大约是15,28和100个糖苷重复单位,其组分之间是通过聚半乳糖醛酸链间的相互作用连接的。而中性侧链是由同型的半乳糖基和阿拉伯糖基组成,它通过鼠李糖与鼠李糖半乳糖醛酸结合,比半乳糖醛酸主链更长。阿拉伯糖残基占有 SSPS 总量的21%,位于聚鼠李糖半乳糖醛酸主干的侧链,而半乳糖残基占 SSPS 糖总量的50%,也位于聚鼠李糖半乳糖醛酸长链主干的侧链。其中94%的阿拉伯糖残基是以 α -1,3-或者是 α -1,5-阿拉伯聚糖的形式存在,而89%的半乳糖残基是以 β -1,4-半乳糖的形式出现。另外,在靠近聚鼠李糖半乳糖醛酸长链主干位点上的半乳糖体链被阿拉伯糖、戊糖、海藻糖和葡萄糖修饰。

1.2 水溶性大豆多糖的性质

水溶性大豆多糖有许多优良的特性,与其他多糖的性质相比其优良之处在于:(1)富含膳食纤维具有与膳食纤维相似的生理功能。研究表明(Takahashi et al.,1999)SSPS 经肠道微生物的交替作用可部分发生形变和转变为有机酸,能有效的缩短其在胃肠的运输时间;(2)高溶解性 一般多糖的浓度在1%~5%时就会形成凝胶(李里特,1998),而一般情况下 SSPS 的浓度均可达到10%,在适宜温度(20℃左右),其浓度甚至可以超过30%(Nakamura et al.,2003);(3)稳定的粘性 SSPS 的粘度低,表现出牛顿流变学行为,即其粘度约是一个常量(Thompson et al.,1987)另外,SSPS 的粘性有抗热、酸、盐的能力(Furuta and Maeda,1999),在 pH3~6,120℃高温灭菌15 min 后其粘性基本不变;10%的 SSPS 溶液的粘性会随着 pH 值增大而增大,但其增长幅度很小而且可逆;尽管 SSPS 主要以酸性多糖为主,但是 SSPS 并不与多价阳离子发生反应,SSPS 盐溶液的

成分或浓度对其粘性影响都很小;(4)乳化性 SSPS 的乳化性能不受离子强度的影响,在 pH3~7 之间基本保持不变,而且稳定时间长(Nakamura et al.,2004);(5)抗氧化性 使用 SSPS 材料包被油脂时,在1个月内可有效防止约85%的油脂不被氧化,其抗氧化性要强于阿拉伯胶和麦芽糊精(Xu et al.,2003;Yoshiki and Okubo,1994)。不同原料、不同条件得到的 SSPS 的类型不同,具有的功能也会不同。至于,如何得到所需的特性,还需进一步深入研究。

2 水溶性大豆多糖的提取

2.1 水溶性大豆多糖的提取

豆渣中水溶性大豆多糖提取的主要操作是将豆渣中的水溶性半纤维素组成性糖分的糖醛酸上的甲基化羧基去甲氧基化。目前比较好去甲基化的提取方法主要有酶法、酸法和碱法。

酶法提取中的酶主要包括蛋白酶和复合纤维素酶,其一般工艺流程是(1)用蛋白酶液酶解,目的是去除其中的蛋白质(如果豆渣中的蛋白质含量很低可不用蛋白酶酶解),其酶解条件是:50℃左右,pH7.0,酶解1.5 h(添加量依据蛋白含量而定),(2)离心留取滤渣,并向其中加入复合纤维素酶,酶解条件:适宜温度为40~60℃,pH5.0,酶解1.5 h左右(添加量依据纤维素含量而定)(3)离心过滤,滤液浓缩,经乙醇沉淀,干燥得水溶性大豆多糖粗品。酶法中的几个关键因素是液固比,纤维素酶添加量,温度,pH 值及提取时间。一般要针对这5个因素选取适宜的水平进行正交实验来进一步优化提取工艺。酶法(Huisman et al.,1999)可以在常温下获得较高的提取率,但这种方法除了易受温度、酶活力、pH 值等因素的影响外,还可能破坏水溶性大豆多糖链的结构,对其性质和功能造成不利的影响,如影响多糖对蛋白的稳定能力等。

相对来说,酸法和碱法的去甲基化效果更好一些,而且这两种方法操作也较便易、简单。其中,针对去甲基化这方面而言最为优选的是碱法,其效率也是最高的。碱法提取中的碱一般为 NaOH、KOH 或氨水,pH 值优选11~13的范围。其一般流程是一定液固比20:1~30:1的条件下,将 pH 值调至11~13,80℃(优选80℃以上,一定范围内温度越高,共效果越好)加热1.5~3 h,离心(5 000 \times g,10~15 min),留取上清液,脱色,浓缩,乙醇沉淀,干燥得水溶性大豆多糖粗品。酸法提取一般选用 HCl 和

H₃PO₄, 也有人使用 0.5% ~ 1.0% 的草酸铵 (Kawamura and Narasaki, 1961; Furuta et al., 1998)。酸法提取的 pH 一般在 3 ~ 6 之间, 优选 4.0 ~ 5.5 (也有人直接添加 1.0% ~ 2.0% 的 0.01 mol L⁻¹ 的 HCl (张晓华等, 2006))。酸法的一般工艺流程同碱法相差不大, 温度优选 80℃ ~ 130℃, pH 值优选 4.0 ~ 5.5, 提取时间在 1.5 ~ 3.0 h, 乙醇沉淀得粗品。酸法、碱法的工艺流程中最重要的 4 个影响因子: 温度、液固比、pH 值和提取时间。一般针对这 4 个因素选取适宜的水平进行正交实验, 以获得最佳的提取工艺。

还有一些利用磁场、电场或声场等手段来破坏豆渣溶液中胶体的稳定性, 进一步增加提取率的方法。其中较好的、适合产业化生产的有超声波法和微波法, 二者均可以有效缩短提取时间。尽管水溶性多糖的提取方法基本趋于成熟, 但其中仍存在较大的可发展空间。如何缩短操作时间, 如何保证多糖的性能不被破坏, 如何获得所需特性等都是很重要的问题。另外, 尽管实验室操作可以得到很高的提取率, 但对工业化生产而言, 很难实现其操作中需要的那些条件, 如何得到适合工业化生产的提取工艺是开发水溶性大豆多糖产品的前提条件。

2.2 水溶性大豆多糖的分离纯化

由上述方法所得粗多糖杂质多, 性能不稳定, 需要进一步纯化才能得到性能优良的纯品。多糖的纯化方法很多, 较好的有乙醇沉淀法 (曹培让等, 1990)、柱层析法 (傅明辉和林总华, 2002)、超滤法。(1) 乙醇沉淀法是通过乙醇降低溶液的介电常数, 减小水的极性, 削弱了水分子与多糖分子间的相互作用力, 增加多糖分子间的相互作用, 使多糖分子更易互相吸引而凝集, 沉淀。乙醇的添加量一般达到 80% 较好。尽管乙醇沉淀法只能实现粗分离, 其溶剂消耗量也大, 但因其有着易挥发、无毒性的特点, 所以常被作为多糖的初步分离方法。(2) 柱层析法是利用不同物质理化性质的差异而建立起来的技术。层析系统由固相和流动相两部分组成, 由于各组分的理化性质存在差异与两相发生相互作用的能力不同, 因此在两相中的分配不同。随着流动相的移动, 各组分在两相中进行再分配, 分步收集流出液, 可得到样品中所含的各单一组分, 从而达到将各组分分离的目的。根据层析峰的位置及峰高或峰面积, 可以对多糖实现定性和定量分析。如果柱层析法与光学、电学或电化学仪器连用, 还可检测出层析后各组分的浓度或质量, 同时绘出层析图, 因此常采

用柱层析法来分析水溶性大豆多糖的组成成分, 研究其结构, 但这种方法也存在耗材大, 成本高等问题。(3) 超滤法是一种加压膜分离技术, 分子的大小、形状和电荷是其分离的基础, 其主要作用原理是筛分作用, 即在一定的压力下使小分子溶质和溶剂穿过一定孔径的特制薄膜, 而使大分子溶质不能透过, 留在膜的一边, 从而使大分子物质得到了部分的纯化。它具有操作方便, 能耗低, 效率高, 条件温和等优点。如今该项技术已经得到了很好的发展, 它不仅具有分离、纯化的作用还有着很好的浓缩功能, 很适合工业化生产。(4) 还有一些其他的方法如亲和色谱, 等密度梯度超速离心法 (李卫旗等, 1999) 等也在多糖的分离纯化方面有所应用, 这里不作过多介绍。

3 水溶性大豆多糖的应用

介于上述特性, 水溶性大豆多糖可以作为很好的稳定剂、乳化剂、食品添加剂等。(1) 稳定剂: 稳定效果要好于目前常用的良好稳定剂—果胶和瓜耳胶。果胶常被用在含有牛乳蛋白的食品和饮料中作为牛乳蛋白在酸性条件下的稳定剂, 但果胶的高粘度特点使其制品的味道差, 口感次。瓜耳胶含有糖蛋白被广泛用于风味饮料中, 但其粘度极高。水溶性大豆多糖也含有糖蛋白, 它的结构阿拉伯胶相似 (Connolly et al., 1987; Randall et al., 1988), 不同之处就在于其低粘度, 能给人以清爽的口感, 而且水溶性大豆多糖在低 pH 值下仍具有很好的稳定蛋白颗粒的能力, 是很好的酸乳饮料稳定剂 (Nakamura et al., 2003)。(2) 乳化剂: 阿拉伯胶被认为是已知所有的水溶性胶中用途最广泛的胶, 它是一种天然的蛋白质与多糖共价聚合物, 具有很好的特性: 如高溶解性 (可配成 30% ~ 50% 的溶液)、低粘度、稳定的粘性等 (胡国华, 2003)。在性质方面, 水溶性大豆多糖不仅具有与其相似的性质, 而且与蛋白质的互作能力要比阿拉伯胶更强, 其原因可能在于水溶性大豆多糖具有更多的糖侧链, 黏附能力更强一些。在来源方面, 全球约有 700 多种能提取出阿拉伯树胶的树, 但其中只有很少的一部分能用于树胶的工业化生产, 相较而言, 水溶性大豆多糖的材料来源更廉价、更广泛些。(3) 食品添加剂: 向 2% 的大豆蛋白液中加入 0.2% 的 SSPS 可以稳定的产生极细的泡沫, 效果优于角叉莱胶; 煮米饭和面条时加入一定量的 SSPS 可以降低饭表面的淀粉糊的黏度, 增加饭表面光滑性, 增大饭量; SSPS 可增加巧克力等的食

物纤维含量,使面包和糕点更加松软可口,使食品、饮料的保存时间更长。(4)其他应用:水溶性大豆多糖还有很多用途,如各种涂料,农业化学用品等。

4 展 望

不论是从国际市场上来看还是国内市场上来看,水溶性大豆多糖都具有很大的发展前景。国外对水溶性大豆的研究已有 10 年的时间,并且有相关的商业化产品出现。国内对水溶性大豆多糖的研究和报道均较少,也没有相关的商业化产品投入市场,但有见国外的水溶性大豆多糖制品的销售。另外,随着多糖改性研究的发展,国外已经开始对水溶性大豆多糖进行改性研究。国内还没有水溶性大豆多糖改性研究的相关报道。这使得我国在豆渣的利用和水溶性大豆多糖的开发上还远远落后发达国家。有效利用豆渣,研究适合我国国情的水溶性大豆多糖制品不仅可以解决豆渣所引起的环境问题和商业难题,还可以带动相关产业的发展,这也将是国内市场的需求。并且水溶性大豆多糖的基础性能优良,潜力大,如果能进一步提高其性能,就可以进一步扩大水溶性大豆多糖的应用领域,其商业潜力巨大。

References

- Cao P R, Wu Z D, and Wang R C. 1990. Isolation and characterization of polysaccharide PA-5DE from the fruit Bodies of *Flammulina Velutipes* (Curt. ex Fr.) Sing. Chinese Journal of Biochemistry and Molecular Biology, 6(2):176-180(曹培让,吴祖道,王汝聪. 1990. 金针菇(*Flammulina Velutipes*(Curt. ex Fr.) Sing.)子实体多糖 PA-(5)DE 的提取及性质研究. 中国生物化学与分子生物学报, 6(2):176-180)
- Connolly Y, Fenyo J C, and Vandemelde M C. 1987. Heterogeneity and homogeneity of arabinogalactan- protein; acacia senegal gum. Food Hydrocolloids, 1:477-480
- Fu M H, and Lin Z H. 2002. Study on isolation, purification, analysis of the components and anti-Oxidation activity of the polysaccharides of the fruits of *Hippophae rhamnoides*. Food Science, 23(3):73-75(傅明辉,林总华. 2002. 沙棘果水溶性多糖的分离纯化、组分分析及抗氧化活性的研究. 食品科学, 23(3):73-75)
- Furuta H, and Maeda H. 1999. Rheological properties of water-soluble soybean polysaccharides extracted under weak acidic condition. Food Hydrocolloids, 13:267-274
- Furuta H, Takahashi T, Tobe J, Kiwata R, and Maeda H. 1998. Extraction of water-soluble soybean polysaccharides under acidic conditions. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 62(12):2300-2305
- Hu G H. 2003. The application of arabic gum in food industry. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 11(2):7-8(胡国华. 2003. 阿拉伯胶在食品工业中的应用. 粮油食品科技, 11(2):7-8)
- Huisman M M H, Schols H A, and Voragen A G J. 1999. Enzymatic degradation of cell wall polysaccharides from soybean meal. Carbohydrate Polymers, 38:299-307
- Kawamura S, and Narasaki T. 1961. Study on carbohydrate of soybean: component sugars of fractioned polysaccharides, especially identification of fucose in some hemicelluloses. Agriculture Biololgy Chemistry, 25:527-531
- Li L T. 1998. Physical properties of foods. Agricultural Press, China, Beijing, pp. 219-230(李里特 著. 1998. 食品物性学. 中国农业出版社, 中国, 北京, pp. 219-230)
- Li W Q, Chen Y L, and Huang F H. 1999. Study on isolation and properties of polysaccharide from *tremella ourantialba*. Mycosystema, 18(3):330-333(李卫旗, 陈云龙, 皇甫宏. 1999. 金耳多糖的提取及其性能研究. 菌物系统, 18(3):330-333)
- Nakamura A, Furuta H, Kato M, Maeda H, and Nagamatsu Y. 2003. Effect of soybean polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions. Food Hydrocolloids, 17:333-343
- Nakamura A, Furuta H, Maeda H and Nagamatsu Y. 2001. Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 65(10):2249-2258
- Nakamura A, Furuta H, Maeda H, and Takao T. 2002. Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 66(5):1155-1158
- Nakamura A, Takahashi T, Yoshida R, Maeda H, and Correding M. 2004. Multisifying properties of soybean soluble polysaccharide. Food Hydrocolloids, 18:795-803
- Randall R C, Phillips G O, and Williams P A. 1988. The Role of proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. Food Hydrocolloids, 2:131-140
- Takahashi T, Maeda H, Aoyama T, and Yamamoto T. 1999. Physiological effects of water-soluble soybean fiber in rats. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 63(8):1340-1345
- Thompson D B, Huang C, and Sieglaff C. 1987. Rheological behavior of soluble polysaccharide fractions from soybean. Food Hydrocolloids, 1:333-337
- Xu F, Watanabe Y, Adachi S, Matsunura Y, Mori T, Maeda H, Nakamura A, and Matsuno R. 2003. Microencapsulation of linoleic acid with low- and high-molecular-weight component of soluble soybean polysaccharide and its oxidation process. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 67(9):1864-1869
- Yoshiki Y, and Okubo K. 1994. Chemiluminescence of DDMP saponin and chemiluminescence substance in soy sauce. Syushi Seiriseikagaku Kenkyukai Youshisyu, 15:26
- Zhang X H, Ren C G, and Guo S T. 2006. The extraction and utilization of soluble soybean polysaccharide. Soybean Science, 25(1):28-30(张晓华, 任晨刚, 郭顺堂. 2006. 可溶性大豆多糖的提取工艺及其应用研究. 大豆科学, 25(1):28-30)
- Zhang Z S, Ye S P, Li Q, and Wang Y M. 2004. The processing and utilizing of Okara. Food Science, 25(10):400-405(张振山, 叶素萍, 李泉, 王玉民. 2004. 豆渣的处理与加工利用. 食品科学, 25(10):400-405)