

镇江香醋加工过程中理化指标分析及其与香气成分关系初探

孙宗保¹, 赵杰文¹, 邹小波^{1,2}, 夏 蓉², 荐桂茹¹

(1.江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013; 2.江苏恒顺集团有限公司, 江苏 镇江 212000)

摘 要: 连续监测了镇江香醋加工过程中总酸、不挥发酸、还原糖、氨基酸态氮含量的变化, 对各阶段理化指标的变化进行了动态分析, 结合镇江香醋香气成分的变化, 探讨二者之间的相互关系。结果表明, 总酸、不挥发酸、还原糖、氨基酸态氮的含量变化在镇江香醋生产过程中各不相同, 镇江香醋生产过程中各阶段理化指标的变化和香气成分之间存在密切的联系。

关键词: 镇江香醋; 理化指标; 香气成分

Analysis on Physicochemical Indexes of Zhenjiang Fragrance Vinegar during Processing and Their Relationships with Aroma Components

SUN Zong-bao¹, ZHAO Jie-wen¹, ZOU Xiao-bo^{1,2}, XIA Rong², JIAN Gui-ru¹

(1.School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China ;

2.Jiangsu Hengshun Group Co, Ltd., Zhenjiang 212000, China)

Abstract: Changes in contents of total acid, reducing sugar, nonvolatile acids and amino acid nitrogen were continuously analyzed during processing of Zhenjiang fragrance vinegar. These changes were then subjected to the dynamic analysis to find the relationships between physicochemical indexes and aroma components by combining changes of aroma components. Results indicated that the changes in the contents of total acid, reducing sugar, nonvolatile acids and amino acid nitrogen differ during the whole production process, meanwhile there are close relationships between the changes of physicochemical indexes and aroma components in different production processes.

Key words: Zhenjiang fragrance vinegar; physicochemical index; aroma components

中图分类号: TS264.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)09-0059-03

镇江香醋是我国四大酿造名醋之一, 其以“色、香、酸、醇、浓”的特点, 享誉国内外。镇江香醋的生产是一个复杂的生化过程, 在多种微生物的协同作用下, 原料中的不溶性高分子物质发生了复杂的变化, 如糖化作用、酒精发酵、醋酸发酵、蛋白质水解为氨基酸的分解作用以及有机酸与醇类结合成芳香酯的酯化作用等^[1]。正是伴随着这些生化反应, 镇江香醋理化指标和香味成分发生了错综复杂的变化, 也为两者可能存在的关系提供了理论依据。镇江香醋因其所用的原料的种类、制曲条件、糖化酒精发酵条件、醋酸发酵阶段等工艺的特殊, 形成镇江香醋独特的理化指标^[2], 包括总酸、不挥发酸、还原糖、氨基酸态氮等。

实验以总酸、不挥发酸、还原糖、氨基酸态氮作为重要的理化指标, 对镇江恒顺香醋生产过程中的样品进行分析, 以期找出镇江香醋理化指标的变化与香气的形成之间可能存在的相互关系。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

醋样 江苏恒顺集团。

37%~40% 甲醛溶液; 0.05mol/L 氢氧化钠标准溶液; 碱式酒石酸铜甲液; 碱式酒石酸铜乙液; 葡萄糖标准溶液; 分析用纯水等。

1.2 仪器与设备

收稿日期: 2008-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(30671199); 江苏省青年科技创新人才启动项目(BK2006552);

江苏大学高级人才启动基金项目(07JGD048)

作者简介: 孙宗保(1976-), 男, 讲师, 研究方向为食品分析与检测。E-mail: zongbaos@163.com

BS 224S 型分析天平 德国赛多利斯公司; PHS-3C 酸度计 上海精密科学仪器有限公司; 磁力搅拌器、单沸式蒸馏装置、可调电炉等。

1.3 方法

1.3.1 理化指标的测定

不挥发酸: 依据 GB18187—2000 进行测定; 总酸: 依据 GB/T5009.41—2003 进行测定; 氨基酸态氮: 依据 GB/T5009.39—2003 以甲醛法进行测定; 还原糖: 依据 GB/5009.7—2003 进行测定。

1.3.2 取样

在镇江香醋生产过程不同阶段取样: 液化结束(A)、糖化结束(B)、酒精发酵第 2d(C)、酒精发酵第 5d(D)、酒精发酵结束(E)、醋酸发酵第 11d(F)、醋酸发酵第 15d(G)、醋酸发酵第 19d(H)醋酸发酵结束。

2 结果与分析

2.1 镇江香醋加工过程中挥发酸和总酸与香气成分的关系分析

食醋为一种酸性调味料, 酸味是它的主要成分^[3]。食醋中的总酸是由挥发酸和不挥发酸组成的, 而挥发酸是构成镇江香醋香气的重要组成部分, 如乙酸、丁酸、己酸等, 其中乙酸是其主要成分, 在醋中的含量最高, 大量的乙酸是醋酸杆菌作用于酒精而产生的。其他的酸可能是氨基酸降解后并经氧化或还原生成的产物, 也可能是饱和脂肪酸氧化降解形成^[4-6]。通过分析总酸和不挥发酸的含量变化, 可以间接得出挥发性酸的含量变化, 进而得出其与香气成分中某些物质可能存在的相关性。

从图 1、2 可以看到, 不挥发酸和总酸的含量变化, 从两者对应的差值中可以得出挥发酸的含量变化情况。经过比较可以发现, 在液化、糖化阶段, 酸的含量非常少, 不挥发酸含量为零。从酒精发酵阶段开始, 总酸和不挥发酸的含量逐步上升, 但在酒精发酵结束时, 它们的含量有所下降, 这可能是酸和酒精发酵产生的乙醇发生了酯化反应造成的, 因为酒精发酵结束时, 酯的含量有大幅度增加。醋酸发酵阶段, 池内逐渐形成适合醋酸菌而抑制霉菌和酵母菌生长的环境, 醋酸菌开始大量增殖两者的含量增加速度加快, 这是醋酸菌醋酸发酵产生大量酸的结果, 尤其是乙酸, 但在发酵后期, 由于酯化等作用的影响, 不挥发酸的含量有所降低。

通过以上分析, 可以得出酸在镇江香醋生产过程中的变化和香气的变化是有一定的关联的。在镇江香醋的整个生产过程中挥发酸的含量是不断增加的, 这与香气中含有的酸的变化是一致的, 尤其是乙酸的变化过程。此外在醋酸发酵阶段, 镇江香气中所含有的酸的含量较高, 它为酯化反应提供了丰富的挥发酸类物质, 这与

醋酸发酵阶段产生了大量的酯是一致的, 如乙酸乙酯、丁二酸二乙酯、乙酸己酯、乙酸丁酯、辛酸乙酯、乙酸己酯、乙酸丁酯等^[6-7]。

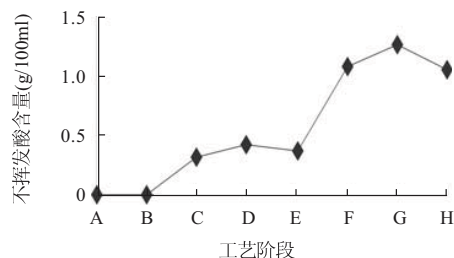


图1 不挥发酸在镇江香醋生产过程中的含量变化
Fig.1 Changes in content of non-volatile acid during the whole production process of Zhenjiang fragrance vinegar

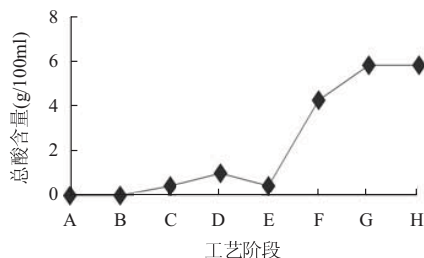


图2 总酸在镇江香醋生产过程中的含量变化
Fig.2 Changes in content of total acid during the whole production process of Zhenjiang fragrance vinegar

2.2 镇江香醋生产过程中还原糖与香气成分的关系分析

碳水化合物是生物界三大基础物质之一, 是微生物的主要能源与碳源, 也是很多发酵食品的原料和成分。而还原糖作为一种重要的碳水化合物, 在食醋生产过程中发挥着非常重要的作用。它为微生物发酵生产酒精提供了原料物质, 也是食醋发酵过程中重要的成分物质, 它还是食醋风味物质的前体。总之, 还原糖在食醋生产过程中发挥着重要的作用。

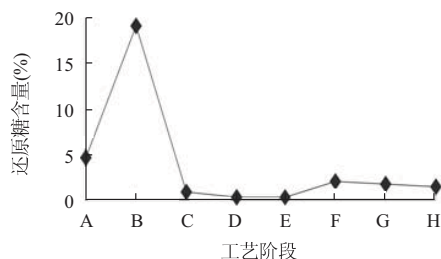


图3 还原糖在镇江香醋生产过程中的含量变化
Fig.3 Changes in content of reducing sugar during the whole production process of Zhenjiang fragrance vinegar

从图 3 可以看出, 还原糖的含量在糖化结束时达到

最高,还原糖的来源主要是原料的糖化,糖化结束后的酒精发酵初期其含量迅速降低,在酒精发酵结束时其含量达到最低,大量的还原糖转化为乙醇,在醋酸发酵阶段由于蔗糖在酸性条件下不断分解^[2]其含量逐步升高,并逐渐趋于平稳。还原糖的这一变化过程反映了还原糖在镇江香醋生产过程中的利用情况。首先食醋原料中所含有的淀粉、半纤维素等大分子碳水化合物在淀粉酶、糖化酶等酶的作用下,经过液化和糖化过程,被微生物利用分解产生还原糖等小分子化合物,其次还原糖在酒化酶的作用下进行酒精发酵导致其含量迅速降低,同时产生大量的乙醇,再次醋酸发酵阶段由于乙醇发酵成乙酸的氧化反应,氨基酸与糖的美拉德反应,有机酸与醇类结合成芳香酯的酯化反应等各类复杂的化学反应^[8],导致了其含量的增减变化,从而产生食醋中各种各样的香气成分和营养成分等。在镇江香醋生产的后期还原糖含量变化不明显,但是一些重要的香气成分与还原糖有着密切的联系,如糠醛,是镇江香醋中一种非常重要的香味物质,糠醛是由戊糖等加热而生成的^[6-7],此外,镇江香醋的香气成分中含有许多重要的环状化合物,最多的是糖骨骼脱水而生成在呋喃系化合物,其次是吡嗪、噻吩、噻唑等^[7]。

2.3 镇江香醋加工过程中氨基酸态氮与香气成分的关系分析

氨基酸态氮为微生物提供氮源,是酵母的营养物质,对酒精发酵有利。发酵液中的蛋白质在蛋白酶的作用下,水解成小分子的蛋白胨、肽和各种氨基酸。原料中的物质大多为大分子的蛋白质,需要经过蛋白酶分解成小分子物质蛋白胨和氨基酸才能被酵母所利用。

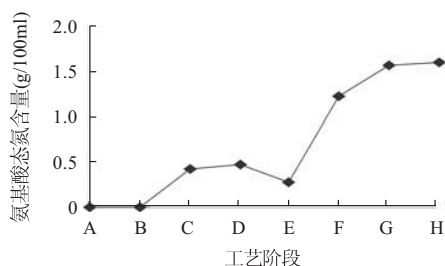


图4 氨基酸态氮在镇江香醋生产过程中的含量变化

Fig.4 Changes in content of amino nitrogen during the whole production process of Zhenjiang fragrance vinegar

从图4可以看出,氨基酸态氮出现于酒精发酵阶段,从酒精发酵开始到结束,其含量先增加后减少。在醋酸发酵阶段,发酵池内环境适合蛋白酶的生长,分解蛋白质产生的氨基酸不断增加,在醋酸发酵初期含量迅速上升并趋于稳定,但其总体趋势是含量不断升高。氨基酸的大量积累为丰富镇江香醋的香味成分提供

了物质基础,同时氨基酸的缓冲作用使醋的酸味更加醇厚、柔和。

镇江香醋中的氨基酸降解后经氧化或还原后可以产生许多重要的香味物质,如3-甲基丁酸、苯乙醇、2-甲基丁醛、苯乙醛等^[6]。美拉德反应是镇江香味形成的一类非常重要的反应,氨基酸与还原糖发生反应,可以产生很多丰富的香气化合物,如对镇江香醋香味有着重要贡献的杂环化合物^[6-7],正是因为如此,氨基酸与镇江香醋香气成分之间存在密切的联系。美拉德反应是一个复杂的反应,包括许多交叉反应和分解反应,能够生成一系列芳香化合物包括:酮、醛、醇、呋喃及其衍生物噻吩、噻唑、硫化物等^[9]。通过对镇江香醋香气成分的分析发现,在镇江香醋生产的过程中,产生了大量的酮、醛、醇、呋喃及其衍生物等物质^[6-7],这是氨基酸与还原糖发生反应的结果。Strecker降解是美拉德反应中最重要的反应之一, α -氨基酸在二酮化合物的存在下,脱氨、脱羧,形成比原氨基酸少一个碳原子的醛和 α -氨基酮,这些 α -氨基酮和醛是形成吡嗪类杂环化合物的重要中间物质。由此可见,镇江香醋中的很多香气物质是伴随氨基酸发生的各种反应而产生。此外氨基酸态氮可以为微生物提供丰富的氮源,利于发酵和各类香气物质的产生。

3 结论

通过分析研究发现,总酸、不挥发酸、还原糖、氨基酸态氮的含量变化在镇江香醋生产过程中各不相同,且在酒精发酵阶段和醋酸发酵阶段变化明显。其中总酸和挥发酸在整个生产过程是不断增加,在醋酸发酵阶段增加最为迅速,并逐步趋于稳定;还原糖在糖化后达到最大值,酒精发酵初期迅速降低,在酒精发酵后期和醋酸发酵阶段变化不明显;氨基酸态氮在整个生产过程也是不断增加的,尤其醋酸发酵初期最为显著,醋酸发酵后期增长趋于平稳。镇江香醋生产过程中各阶段理化指标的变化和香气成分之间存在密切的联系,在一定程度上能直接或间接反应镇江香醋香气成分的变化。

参考文献:

- [1] 上海市酿造研究所. 发酵调味品生产技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [2] 余鸣春, 敖宗华, 陶文沂. 镇江恒顺优质香醋理化指标的分析研究[J]. 中国调味品, 2006(6): 18-21.
- [3] 吴鸣. 食醋质量与微量成分分析[J]. 江苏调味副食品, 2003(1): 1-4.
- [4] 钱松, 薛惠茹. 白酒风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 50-161.
- [5] 王德峰. 食用香料制备与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 291.
- [6] 马永昆, 魏永义, 蒋家奎. 不同年份镇江香醋香气成分分析及其形成机理的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 504-507.
- [7] 包启安. 食醋风味的探索[J]. 中国调味品, 1995(4): 1-14.
- [8] 包启安. 镇江香醋传统生产工艺的剖析[J]. 中国酿造, 2000(4): 1-4.
- [9] 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 160-165.