

酱油香料制备的一种新方法

刘晓庚¹, 廖晓峰², 刘长鹏¹

(1.南京财经大学食品学院, 江苏 南京 210003 2.东华理工学院, 江西 抚州 344000)

摘 要: 以混合还原糖和复合氨基酸为主要原料经美拉德反应制得酱油香料的基料, 再经过调配可直接用作酿造酱油的香料。实验室研究结果表明, 美拉德反应的最佳反应条件是: 复合氨基酸: 混合还原糖为 (4~5.5):1, 反应温度为 90~110℃ (分段升温), 微波下反应时间为 15~25min, 无微波辐照下 120~180min, pH 值为 3.1~4.4。在混合物溶剂下可制备得到酱色深、酱香气味浓郁、味道鲜美的反应型香料基料。制品经质量检测分析, 结果显示用本法制得的酱油香料各项质量指标均符合 GB2760-1996 和 GB18186-2000 的要求。该香料基料经适当调制后的此香料应用到酿造酱油中, 获得了较好的实验效果。

关键词: 反应型香料; 酱油香料; 制备; 美拉德反应

New Method on Preparation Soy Sauce Flavors

LIU Xiao-geng¹, LIAO Xiao-feng², LIU Chang-peng¹

(1. Food College, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210003, China
2. East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: Based upon the basic principle of Maillard reaction and by orthogonal experiments, optimal process conditions for synthesizing soy flavors from complex amino acids combined with reducing sugar were obtained as follows: under microwave irradiation, mole ratio of the complex amino acids to compound reducing sugar was (4~5.5):1; reaction temperature 90~110℃ (stage warm-up temperature), reaction time 15~25min and reaction pH 3.1~4.2. The results of application experiments showed that the soy sauce was improved with the flavors of Maillard reaction. The targets of various qualities of the soy flavors were accorded with the request of GB2760-1996, GB18186-2000.

收稿日期: 2003-09-01

基金项目: 江苏省教育厅自然研究项目 (03KJB55048)

作者简介: 刘晓庚 (1962-), 男, 教授, 硕士, 主要从事农林产化学利用和食品科学等研究以及化学教学工作。

表8 金属离子对山杏黄色素稳定性的影响(吸光度A)

浓度(mg/ml)	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
0.00	0.346	0.345	0.344	0.345	0.345
0.10	0.446	0.446	0.448	0.445	0.443
0.20	0.490	0.489	0.488	0.489	0.488

入 10ml 0.5% 山杏黄色素提取液, 放置 2h, 测定 450nm 下的吸光度, 结果见表 8。

结果表明, Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺ 的存在对 A 值影响不大。说明该色素对水质无特殊要求。

3 结 论

- 乙醇是提取山杏黄色素最适宜的提取剂。
- 乙醇提取山杏黄色素的最好条件为提取剂浓度为 70%, 提取剂 pH 为 4, 提取剂温度为 60℃。
- 常用的食品添加剂蔗糖、香精、苯甲酸钠、维生素 C 对山杏黄色素无明显影响。
- 山杏黄色素对 Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺ 稳定, 使用时对水质无特殊要求。
- 山杏黄色素具有一定的抗氧化还原性, 并且耐光、耐热性强, 易于贮存。因此山杏黄色素是一种较为理想的天然黄色素, 具有较大的开发价值。

Key words: reacted flavor; soy flavors; preparation; Maillard reaction

中图分类号 TS264

文献标识码 B

文章编号 1002-6630(2004)-09-0104-04

美拉德反应是还原糖与氨基类化合物之间进行的一类极为复杂的氨基羰基之间的加成、缩合、环化和聚合等的非酶促反应,该反应过程包括初始阶段、中间阶段和Stiecker降解3个阶段。还原糖、氨基酸、短肽等反应物经羰氨反应产生shiff's碱,再经Amadori重排和Heys重排进一步降解,生成糠醛、呋喃酮和二酮等化合物。这些化合物再与胺类、氨基酸、硫化氢、硫醇类、氨、醛类反应,形成许多重要风味物质,如吡嗪类、噻唑类、噻吩类、恶唑类等其他具有特征香味的杂环化合物^[1~3]。利用美拉德反应过程形成的香料在国际上认为是属于天然香料范畴^{[4][8]}。美拉德反应不仅产生许多有色有益产物(如非酶促褐变会产生类黑精物质),而且能形成许多风味独特的产物。这一反应既与参与反应的氨基酸与单糖的种类有关,也与受热温度、反应时间长短、体系的pH值、水分活度和金属离子存在等因素有关。本文探讨利用美拉德反应制备色香味俱佳的酱油香料基料实验室制备的最佳反应条件、酱油香料的质量分析及调配使用的初步结果。

1 材料与方法

1.1 材料

原料:白糖、复合氨基酸、柠檬酸、酒石酸、醋酸、食盐、乙酸乙酯、乳酸乙酯、麦芽酚等均为符合GB2760-1996的食用级市售品,混合还原糖浆(自制品),NaOH、HCl、H₂SO₄分析纯,其它测定用试剂均为分析纯或生化试剂,实验用水为蒸馏水。

仪器:带有电动搅拌机、自动控温加热的回流反应装置,150℃温度计(未校正),pHS-2S酸度计 上海雷磁仪器厂;722型分光光度计 上海分析仪器厂;WXG-4圆盘旋光仪 上海物理光学仪器厂;WD900型Glanz微波炉 格兰氏公司;WYT手持糖量计 成都光学厂。

1.2 实验方法

1.2.1 反应操作

在反应瓶中加入按正交设计(L₉(3⁴))方案中计量要求的氨基酸、还原糖、VIP、食盐和溶剂(含有水的混合物),开动搅拌后加入酸度调节剂调节酸度,搅拌均匀后开始升温反应,控制在所需温度反应至指定时间,停止加热。冷却后,测定反应产物的质量指标。

1.2.2 产品分析

外观测定 目视法测定。

还原糖测定 用裴林氏法测定。

酸度测定 用pHS-2S酸度计测定。

氨基氮测定 用GB5009, 39-85法测定。

色泽测定 用722型分光光度计进行扫描,确定吸收曲线,选定最大吸收波长下,测定色价。

风味评价 采用感官分析法测定。由15位评价员分5组进行评价,取平均评价值为风味评价结果。

氨基酸测定 样品经真空水解后,用HITACHI-850型高效氨基酸自动分析仪测定氨基酸的组成和归一法测定其相对含量。

1.2.3 应用实验

将所实验室制得的酱油香料基料先进行调香调味,使其香气浓郁醇厚、香味纯正甘爽,再添加到酱油厂提供的发酵酱油基料(酱汁)中再一次进行调制成风味酱油。

2 结果与讨论

2.1 原料的选择

氨基酸与单糖的选择 各种不同的氨基酸具有不同呈味特性,表1为常见L-型和D-型氨基酸的呈味特性。

表1 各种游离氨基酸的呈味特性^[4,5]

类别	氨基酸	味道	
		L-型	D-型
第一类 无呈味	精氨酸 Arg	淡味	微甜味
	天冬氨酸 Asp	淡味、酸味	淡味、酸味
	异亮氨酸 Leu	淡味	淡味
	半胱氨酸 Cys	淡味	淡味
	脯氨酸 Pro	淡味、微甜味	淡味
	丝氨酸 Ser	淡味	淡味
	苏氨酸 Thr	淡味	淡味
	缬氨酸 Val	淡味	淡味
第二类 复杂呈味	谷氨酸 Glu	鲜味	淡味、酸味
	胱氨酸 Cys-s-s-Cys	硫味	硫味
	蛋氨酸 Met	硫味、肉味	硫味、肉味
第三类 呈苦味或甜味	丙氨酸 Ala	苦味0.54% 咖啡因	甜味0.34% 蔗糖
	组氨酸 His	淡味	甜味2.23% 蔗糖
	亮氨酸 Leu	苦味0.011% 咖啡因	甜味1.3% 蔗糖
	异亮氨酸 Ile	无味0.215% 咖啡因	甜味0.83% 蔗糖
	苯丙氨酸 Phe	苦味0.069% 咖啡因	甜味2.20% 蔗糖
	色氨酸 Try	苦味0.133% 咖啡因	甜味11.0% 蔗糖
	酪氨酸 Tyr	苦味0.017% 咖啡因	甜味1.65% 蔗糖
	甘氨酸 Gly		甜味0.45% 蔗糖
	赖氨酸 Lys	苦味	甜味

一般每种游离氨基酸本身的味道是混杂的,用单一的味道无法准确描述;也就是说游离氨基酸本身的呈味

特性并非单一或固定的,而是多种味道相伴随,且随着所处体系和体系的不同而呈不同的味。以Arg、Ser、Glu和Ala的味道特异性而言,有甜味伴随着一些酸及鲜味,Glu是酸味和鲜味合并的体现,Ala为甜味附加有一些鲜味,且随溶液中游离氨基酸的浓度增加,其味道强度增强;另外,处在等电点时的呈味与处在离子状态下的呈味也有所不同。

酱油的整体风味,是由大豆等发酵酱产生的特征香气和氨基酸与肽类所产生的鲜甜味、食盐的咸味、有机酸的酸味等味觉协调组合而成。美拉德反应能形成具有酱香和焙烤香气,以及鲜甜可口味道的特征性滋味。

根据氨基酸的呈味特性,美拉德反应对还原糖的要求,以及酸味剂风味特性、反应特征和酸度调节特性,以及这些风味物质间的抑制规律。再从经济和反应两方面考虑,要选用原料易得、经济实惠,反应效果良好的复合氨基酸和混合还原糖为原料,同时还应考虑所制得的产品的适用性、适用效果及安全性。因此,本实验选用含有葡萄糖、果糖为主成分的还原性糖浆和含有L-型的甘氨酸、丙氨酸、亮氨酸、谷氨酸和赖氨酸等主要成分的复合氨基酸为本实验的原料。

2.2 正交实验结果与分析

由美拉德反应的原理机理可知,影响合成酱油香料反应的主要因素有反应体系的酸度(pH)、反应时间、反应温度和氨基酸与还原糖投料摩尔比。将这些因素设计成四因素三水平的正交试验(见表2),按表1所列的条件进行正交 $L_9(3^4)$ 试验。其试验结果见表2所示。

从表2可知,在考察的4因素中,酸度的影响最

为显著,酸度以弱酸性溶液条件最佳,其pH值控制在3.2~4.2为宜,较强的酸性或中性或碱性条件反应效果不太好,而在碱性或强酸性条件下,不仅氨基酸和还原糖会被分解导致不能生成美拉德产物,而且还会破坏生成的美拉德产物。其次是反应体系温度的影响,温度低时反应速率较慢,而使产率降低;温度过高,会出现焦化或聚合作用,使颜色发黑,味道和气味恶化,粘稠性增大。氨基酸与还原糖的投料摩尔比影响也较大,从美拉德反应生成褐色和产生酱香的反应机理来看,反应中氨基酸是还原糖的2倍左右,但是由于美拉德反应十分复杂,加上使用的是复合物。实验结果显示复合氨基酸与混合还原糖的投料摩尔比在4.0~5.5较佳,达到5.5以上后,产率没有明显增加,但产品的调配品质显著下降。反应时间也有一定的影响,从实验结果来看,反应时间越长,产率会增加,但反应时间增至其100min后,产率增长很小。

2.3 微波辐照加热的影响

为了缩短反应时间,提高反应效率和减少副反应的发生。根据微波对化学反应的作用特性^[6~8],所以再考察了微波辅助催化加热对反应的影响。设置了不同辐照强度和辐照时间对反应产率的影响,其试验结果见图1。由图1可见,采用微波辐照加热可大大提高反应效率,但操作条件难控制,反应稳定性较差。

2.4 最佳反应条件的确定

为得到在微波辅助催化加热下的最佳反应条件,将影响美拉德反应的主要因素做了进一步的考察,结果表明其酸度和投料摩尔比的最佳参数值与无微波的电炉加

表2 正交 $L_9(3^4)$ 实验结果与分析

试验号	因 素				综合评价
	A温度(℃)	D 氨:糖(W/W)	C 酸度(pH)	B时间(min)	
1	1(90)	1(2:1)	1(0.5~1)	1(120)	52.8
2	1	2(4:1)	2(3.1~4.4)	2(180)	79.1
3	1	3(6:1)	3(5~7)	3(90)	62.3
4	2(105)	1	2	3	78.3
5	2	2	3	1	93.8
6	2	3	1	2	75.9
7	3(115)	1	3	2	67.2
8	3	2	1	3	69.7
9	3	3	2	1	82.0
k ₁	64.7	66.1	66.1	76.2	Y _{总分} = 661.1
k ₂	82.7	80.9	79.8	74.1	Y _{平均} = 73.5
k ₃	73.0	73.4	74.4	70.1	Y _{最优} = 99.1
极差 R	18	14.8	13.7	6.1	综合评价为酱油香料的产率与调配品质
W ₁	-8.8	-7.4	-7.4	2.7	评价价值两项按产率×权重(0.6)+调配评价价值
W ₂	9.2	7.4	6.4	0.6	×权重(0.4), (产率和调配品质评价价值均以
W ₃	-0.7	0	1.0	-3.3	最好的为100计)的方法进行计算

表3 酱油香料品质测定结果

外观	滋味和气味	氨基酸(%)	氨基氮(%)	还原糖(%)	色价 $E_{I_{\max}}^{0.1\%}$	pH	密度(g/cm ³)	红色指数
深酱色液体	鲜咸甜美, 酱香浓郁, 无异味	10.6~13.4	2.3~3.5	1.2~2.6	0.32~0.56	3.4~5.0	1.0683~1.1036	7.86

注: * $\lambda_{\max}=510 \pm 5\text{nm}$, 红色指数= $E_{\lambda_{\max}}/E_{610}$ 。

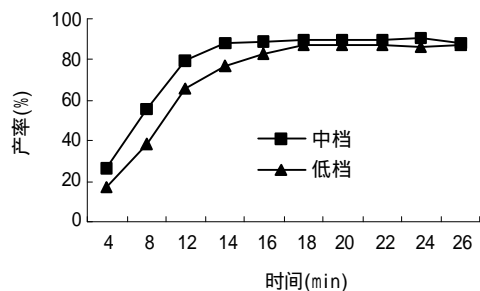


图1 微波辐照加热对反应的影响

热基本一致; 为了得到一个好的实验效果, 在温度控制上采取了分段升温的办法, 即前半段时间采取高温脉冲式反应, 后半段时间采取中温恒温式反应, 这样既防止了持续高温带来的副反应, 同时又有高温使其产生吡嗪类等香味物, 更丰满了香料的香气和滋味, 进一步提高香料的品质。其最佳反应条件是: 复合氨基酸: 混合还原糖为(4~5.5):1, 反应温度为90~110℃(分段升温), 微波下反应时间为15~25min, pH值为3.1~4.2的混合物溶剂下可得到酱油色更深、酱香气味浓郁、味道鲜美的酱油香料。

2.5 香料品质的测定结果

用在最佳反应条件下制备的酱油香料进行品质的测定, 其结果见表3所示。从表3可知, 利用美拉德反应制得的酱油香料符合食品添加剂GB2760-1996^[5]的要求。

2.6 应用初步与实验小结

将制得的酱油香料基料, 按一定配方经过调配后, 再添加到由酱油厂提供的原酱汁中(添加量为8.0%~10%为适宜)。添加此香料调制的酱油产品色泽清爽, 酱香浓郁, 鲜美可口, 无异味, 营养品质和食味品质均有明显提高, 更富含人体所需的氨基酸, 稳定性好, 酱油货架期延长, 其质量符合GB18186-2000国家标准^[9]要求。

使用复合氨基酸和混合还原糖进行美拉德反应也能制得效果与使用单一氨基酸和单一还原糖相同酱油香料, 而且使用复合氨基酸和混合还原糖可以大大降低原料成本, 但直接利用动植物蛋白质水解液和糖浆反应能否有效有待进一步试验。另据唐斌报道^[10]此香料不但适用于酱油调味中, 在冰淇淋基料中, 添加少量的该反应型酱油香精与奶香精搭配, 更能突出奶香精的鲜香味, 起到令人意想不到的好口感, 应用效果颇佳。可见, 利用美拉德反应制备酱香型香料其应用价值和前景都十分广阔。此外, 此香料在酱香型酒类、酱菜、香烟、牙膏等产品中也许能应用, 这也有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- [2] 王璋, 许时婴. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [3] 蔡妙颜, 肖凯军, 袁向华. 美拉德反应与食品工业[J]. 食品工业科技, 2003, (7): 90-93.
- [4] 王德峰. 食用香味料制备与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [5] 赵谋明. 调味品[M]. 北京: 化学工业出版社2001, 445.
- [6] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] Arcadio Boix Camps. Perfumery: Evolution of its techniques [J]. Perfumer & Flavorist, 1985, (10): 15.
- [8] Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis [J]. Tetrahedron Letter, 1986, 27(3): 279-282.
- [9] GB2760-1996, GB18186-2000. 中华人民共和国国家标准
- [10] 唐斌. 美拉德反应在酱油香精中的应用[J]. 香料香精化妆品, 2002, (6): 39-40.

启 事

本刊原E-mail: chnfood@public.fhnet.cn.net 因故停止使用, 改为E-mail: chnfood@chnfood.cn, 请大家注意, 今后联系、电子投稿请用新邮箱。