

生产中酱油水解条件的研究

梁兰兰 宁正祥 华南理工大学食品系 广州 510641

摘要 酱油生产过程中,豆粕水解条件的选择对后续的微生物发酵、酱油风味及成本具有重要影响。本文对盐酸浓度、水解时间和温度对水解过程的影响作了研究。实验结果表明:适当增加盐酸浓度、延长水解时间以及升高水解温度,能提高酱油的全氮利用率、氨基酸氮含量,改善酱油风味,降低成本。在90℃左右、5%~9%盐酸浓度下水解30~35h,能得到品质优良的酱油。

关键词 水解条件 酸解 半化学酱油

Abstract Three factors effecting the hydrolysis of soybean protein were studied, that is, the concentration of HCl, time and temperature. The results showed that By increasing the level of the three factors moderately, if can increase the content of TN and AN, improve the flavour of soy sauce and decrease the cost. The best hydrolysis at soy sauce could be obtained at HCl1% = 6% ~ 9%, temperature = 90℃, time = 30 ~ 35h.

Key words Hydrolysis condition Acid dissociation Semicchemical soysouse

酱油的生产技术可分为2大类:纯酿造法和化学法或半化学法。化学法是利用盐酸分解原料中的蛋白质,经中和过滤后得到成品。由于其风味不佳,产品往往带有一种不易去除的分解臭味,因而不受人们欢迎。半化学酱油在化学酱油的基础上,结合了纯酿造酱油的优点。盐酸水解豆粕等蛋白质原料后的水解液,经中和后,再经微生物发酵以改善产品风味。这一技术具有生产周期短,蛋白质利用率高,氨基酸游离率高的优点。

在半化学法生产酱油的过程中,水解条件的选择对豆粕水解液的风味、蛋白质利用率等有着重要的影响,从而直接影响产品的质量和成本。王荣民等用响应曲面分析法对豆饼水解条件进行了优化。李祥对酸解条件也作了初步探讨。但影响水解的各因素对大豆蛋白水解反应的具体作用尚未见报导。为此,本文着重研究了水解条件对豆粕水解反应的具体影响。

1 材料和方法

1.1 材料及仪器装置

1.1.1 豆粕:由广州天天酱油厂提供

1.1.2 盐酸:市售,AR 级

1.1.3 仪器:自动恒温水解装置

1.2 实验方法

1.2.1 豆饼的水解

将豆粕过10目筛,称50g粉样,根据具体实验方案加入一定量的HCl和水,使加入的总体积为200ml,在水解装置上搅拌,水解一定时间后取出,冷却至室温,加入Na₂CO₃,缓慢中和至pH6.0,离心,取上清液,进行测定。

1.2.2 产品的理化分析

主要的理化指标按国家标准检验方法测定,其它指标按以下公式计算:

$$\text{成品率}(\text{ml/g}) = \frac{\text{水解液体积}}{\text{豆粕重量}}$$

$$\text{氨基酸态氮游离率}(\%) = \frac{(\text{AN}/\text{TN}) \times 100\%}{\text{AN}-\text{酱油氨基酸氮含量}, \text{g}/100\text{ml}; \text{TN}-\text{酱油全氮含量}, \text{g}/100\text{ml}}$$

$$\text{原料全氮利用率}(\%) = \frac{(\text{TN}/\text{STN}) \times \text{成品率} \times 100\%}{\text{STN}-\text{豆粕总氮含量}, \text{g}/100\text{ml}}$$

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度对豆粕水解的影响

不同浓度的盐酸于 80℃ 水解豆粕 24h。水解液的各项理化指标见表 1, 原料全氮利用率、氨基酸游离率及盐分、盐酸利用率随盐酸浓度变化曲线见图 1。结果表明: 随着盐酸浓度的增加, 豆粕水解液的全氮、氨基酸氮、盐分含量等均有所提高。其中盐分含量随盐酸浓度的增加而增加得较快, 10% 盐酸浓度, 水解液的盐分为 17.13g/100ml, 为 2% 盐酸浓度的 4 倍。但是盐酸利用率则随盐酸浓度的增加而降低。而全氮及氨基酸氮含量增加的速度则较慢。从图 1 可看出: 在 5% 盐酸浓度附近, 原料全氮利用率曲线出现拐点。当盐酸浓度小于 5% 时, 原料全氮利用率随盐酸浓度的增加而显著增加, 两者接近于直线; 当盐酸浓度大于 5% 时, 原料全氮利用率随盐酸浓度的显著增加而几乎不再增加, 其曲线几乎呈水平的曲线。而氨基酸氮生成率则随盐酸浓度的增加而增加, 说明高浓度盐酸有利于短肽的水解。

在水解过程中, 盐酸水解大豆蛋白为多肽, 再进一步将多肽水解为短肽, 短肽水解为游离氨基酸。在低浓度区水解 24h 后, 豆粕中仍然残留较大量的未水解蛋白, 大豆蛋白被水解为多肽的反应进行得不完全; 在高浓度区的水解反应后期, 豆粕中残留的蛋白质很少, 使蛋白质水解反应生成多肽的趋势减小, 反应速度减慢, 趋于停止。但是多肽水解为短肽, 进一步水解为游离氨基酸的反应, 却继续进行, 反应进一步向游离氨基酸方向进行。氨基酸氮游离率随盐酸浓度变化的曲线也证明了这一点。虽然加大盐酸浓度可使氨基酸氮游离率提高, 但由于水解液盐酸利用率过低, 中和时消耗的 Na₂CO₃ 太多, 加大了生产成本; 并使成品的盐分过高, 影响成品酱油的风味及营养。而且当盐酸浓度达到 9% 时, 豆粕中可溶性蛋白几乎完全水解为可溶性多肽, 原料全氮利用率达 90%, 豆粕中残留的氮主要是一些非蛋白质氮。如果再增加盐酸浓度, 这些非蛋白氮将被水解为氨类和醛、酮类, 使水解液风味变差。因此, 水解时盐酸的浓度为 5% ~ 9% 之间较为合适。

表 1 不同水解条件下豆粕水解液的各项理化指标

项目	盐酸浓度(%)					水解时间(h)					水解温度(℃)				
	0	2	5	8	10	1	9	24	39	49	65	70	80	90	100
可溶性固体物(g/100ml)	0	10.0	9.5	8.6	12.0	8.61	11.8	12.5	14.0	14.0	12.1	12.5	13.0	16.1	13.5
全氮(g/100ml)	0	1.08	1.26	1.30	1.29	0.65	1.08	1.15	1.22	1.36	1.15	1.19	1.20	1.36	1.38
氨基酸氮(g/100ml)	0.08	0.52	1.0	0.98	1.23	0.06	0.82	1.06	1.07	1.23	0.84	0.84	1.03	1.28	1.02
盐分(g/100ml)	0.45	4.35	7.71	12.7	17.1	10.9	9.30	8.39	9.07	8.62	8.17	8.62	8.05	8.39	7.94
HCl 利用率(mol/L)	100	83.2	61.3	30.9	8.54	57.3	58.8	60.7	54.3	55.5	59.0	50.4	61.0	57.3	60.3
成品率(ml/g 豆粕)	2.6	2.8	5	5.2	5.4	4.5	4.9	5.22	5.26	5.3	4.76	4.6	4.7	5	5.6

2.2 水解时间对大豆蛋白的影响

豆粕中加入 5% 盐酸于 80℃ 水解, 不同水

解时间、水解液的各项理化指标见表 1。原料全氮利用率、氨基酸氮游离率随水解时间变化见

图 2。结果表明:随着水解时间的增加,豆粕水解液的各项理化指标均随之增加,说明延长水解时间对提高豆粕水解液的质量及风味是有利的。

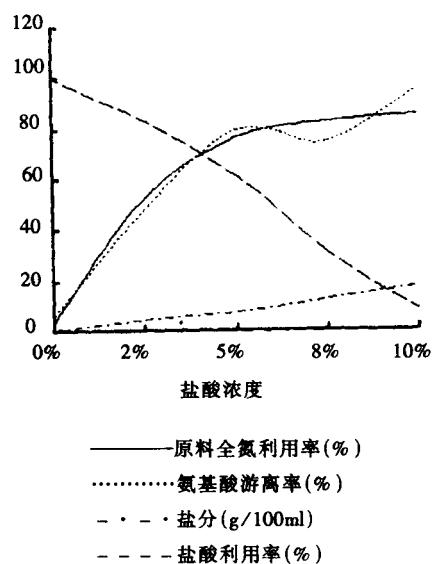


图 1 盐酸浓度对大豆蛋白水解的影响

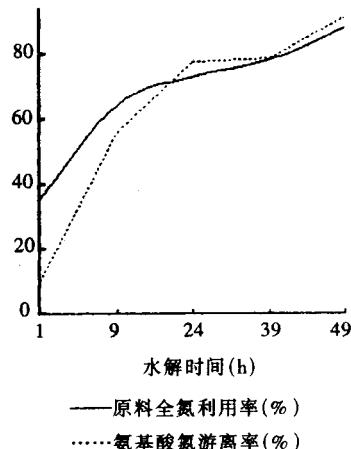


图 2 水解时间对大豆蛋白的影响

将盐酸浓度、豆粕残渣全氮含量以及氨基酸游离量随时间变化量除以变化时间,便得到反应平均速率,并以此作为大豆蛋白酸解平均反应速率图(见图 3)。由图 3 看出:盐酸浓度及豆粕残渣全氮含量的平均反应速率,在 1~9h 内变化梯度大。说明在这个时间段内,大豆蛋白水解为多肽的反应进行

得较快。而在 9~49h 内,反应速率相对很慢,盐酸平均反应速率 V_{HCl} 及豆粕残渣氮平均反应速率 V_N 分别为 1~9h 相应值的 10%、13%。氨基酸游离的平均反应速率低,随时间变化很小,说明在 1~49h 内,短肽水解成为氨基酸最终反应速率小,而且几乎不随时间变化。由于同一盐酸水解浓度下,在 9~49h 内,蛋白质水解为多肽的反应速率、短肽水解为氨基酸的速率均较小。说明在这一段时间内,盐酸对蛋白质和短肽的水解没有特异性。这与不同盐酸水解浓度下,蛋白质及短肽反应速率的变化不同。

由于在 9~49h 内,原料蛋白质利用率及氨基酸游离率增加缓慢,如果过分延长水解时间,增加了生产能耗,而大豆全氮利用率、氨基酸氮游离率提高不大,成品酱油的风味及质量无显著提高。因此,本研究认为水解时间以 30~35h 为宜。

2.3 水解温度对大豆蛋白水解的影响

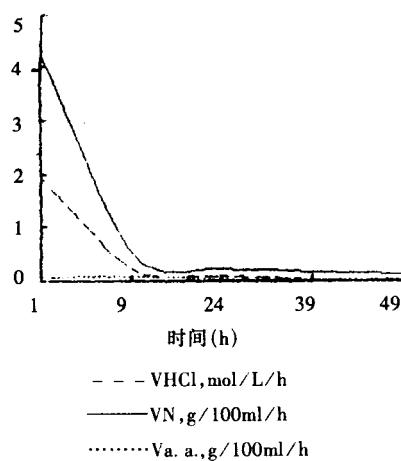


图 3 大豆蛋白酸解平均反应速率

在豆粕中加入 5% 盐酸不同水解温度水解 24h。其水解液的理化指标见表 1。原料全氮利用率、氨基酸氮游离率随水解温度变化见图 4。结果表明:随着水解温度的提高,可溶性固形物、盐分含量变化不大。成品率、全氮含量随水解温度的提高而增加。氨基酸氮游离率在 65℃~90℃ 内,随温度的提高而增加;当温度大于 90℃ 时,氨基酸氮游离率则随温度的提高

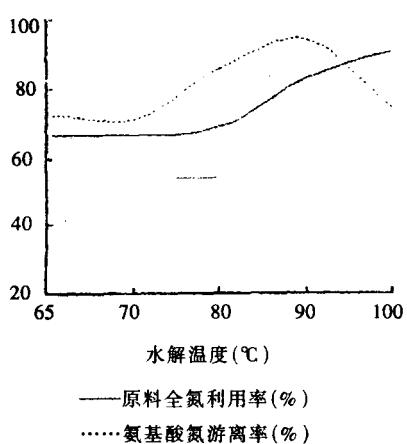


图4 水解温度对大豆蛋白水解的影响

而降低。根据阿累尼乌斯反应速度指数定律可知，大豆蛋白水解反应的速率随温度升高而加快。但当温度大于90℃时，发生了氨基酸的脱羧反应，以及氨基酸的α—氨基与醛类发生的美拉德反应，使水解液中氨基酸含量减小，氨基酸氮游离率降低。由于在90℃~100℃内，氨基酸的脱羧反应以及美拉德反应中氮的消耗速率小于豆粕蛋白质水解为肽的氮的生成速率。因此，虽然水解液中氨基酸含量随温度升高而减小，但水解液的全氮含

量仍然随温度升高而增加。

当温度大于90℃时，氨基酸发生脱羧及美拉德反应，其反应产物破坏了水解液的风味，使酱油质量变差。而且升高温度提高了生产成本。水解温度提高到大于100℃还需要增加设备投资。所以，过高的水解温度对半化学酱油的生产是不利的。水解温度应在90℃左右较为适宜。

综合以上3个因素，豆粕优化水解条件为：在豆粕中加入5%~9%盐酸于90℃左右水解30~35h。

参考文献

- 王荣民等. 半化学酱油新工艺的研究. 食品与发酵工业, 1993, (3): 8~19.
- 李祥. 半化学酱油的研制报告. 中国调味品, 1994, (4): 8~10.
- 中华人民共和国专业标准. 低盐固态发酵酱油. 标准号 ZBX66013~87; ZBX66014~87.
- 陈响声主编. 酱油及酱类的酿造. 化学工业出版社, 1991.
- O.R. 菲尼马著, 王璋等译. 食品化学. 中国轻工业出版社, 1991, 213.

贵州传统威宁火腿的加工工艺

江萍 欧阳旭焱 贵州农学院 贵阳 550025

威宁火腿产于贵州省威宁县，是贵州省传统的名特产品之一。因其肉色鲜艳，香气浓郁、滋味鲜美、耐贮性好，深受消费者的喜爱。

1 加工方法及技术要点

1.1 原料猪的选择

威宁火腿是采用本地的高原瘦肉型良种

“乌金猪”后腿加工而成的产品，该猪种腿部肌肉发达，特别是后腿肌肉坚实，肌纤维质量高，为加工威宁火腿提供了特有的上乘原料。

用于加工火腿的“乌金猪”选择10~12月龄、经阉割育肥的健康公猪。未经阉割的猪只，或病、伤、黄膘及患有皮肤病（如湿疹、疥癣、溃疡、水泡性皮炎等）的猪只，以及非宰杀而致死