

关于酱油的生产工艺与香气的研究

酱油是我国生活中每日不可缺少的调味品,已有两千多年的历史,并传至日本,也成为该国主要调味品。日本传统地以大豆或脱脂大豆及小麦为原料(约各占50%左右),利用米曲霉或酱油曲霉制曲,进行稀发酵一年以上,现已缩短至半年,其间利用乳酸菌及酵母进行乳酸及酒精发酵。由原料所产生的糖分、酒精、有机酸、酯类、羰基化合物以及褐变产物形成醇厚香气成分。我国酱油传统上以使用大豆、面粉或小麦为原料,利用天然存在的米曲霉或纯粹培养的米曲霉制曲,以及天然存在的乳酸菌及酵母菌进行稀发酵,一般要经过盛夏,需要为时一年或半年才能生产出传统风味的酱油,其香气也很复杂而醇厚。以后由于粮食及多方面的原因,在原料上及发酵技术上产生了很大变化,由面粉或小麦已长时间改用了麦麸、大豆改为脱脂大豆;为了缩短发酵期,减少发酵设备改为固态速酿法。采取40~45℃温度,进行原料成分的消化,一般低盐发酵约21天,无盐发酵50~60℃,仅3~4天,这些工艺基本上是消化法,由于很少有微生物进行充分发酵,结果风味不具有长时间稀发酵产品那样富有酱香风味。这是由于香气成分在种类和量上有很大的差别的缘故。

为了找到酱油香气的主要成分,日本从1960年开始了较大规模的研究,并取得了很大成绩,到目前从酱油中检出了267种香气成分,诚然是食品香气的宝库。经过确证存在的香气成分按其香型有焙炒香、花香、水果香、肉香、酒香等确实极为复杂。从4-乙基愈创木酚开始,到目前HEMF等,已检出了不少酱油特香成分,它们是酱油香气的基本成分,与其他许多成分调和就成为酱油的芳香。综合最近研究的成果,已从酱油香气成分检出、确证工作进入到特香成分发掘阶段,但是由于酱油香气的不稳定及其易变消逝,显然尚有许多特香成分未被发掘出来,所以距直接用于酱油质量(主要是风味方面)的提高,尚有一段距离。另一方面,酱油香气成分的定量工作也是很重要的,正确的定量结果与感官上鉴定的结合也是解决酱油香气问题的关键性工作。同时经过许多酿造品或食品的香气研究,从感官上讲虽各有其特殊香气,但检出的香气成分以及其生成途径,却是有很多是共同的。我国传统生产稀发酵酱油与日本酱油工艺多有类似,所得香气成分也必有很多共同之处,本文将偏重于各生产工艺与香气关系的探讨,如对研究我国固态发酵法的香气以及提高产品香气风味,选择适当工艺可能有所裨益。

一、原料与酱油香气

酱油生产所用原料以大豆、脱脂大豆及小麦、麦麸为主要原料。目前蛋白质原料以脱脂大豆为最普遍。淀粉原料日本以小麦为标准原料。我国自古以来以小麦粉为标准,也有部分使用小麦的,以后由于粮食缘故,已普遍改用麦麸。个别地方也有使用豌豆的。由于原料不同,即使工艺完全一样,所得酱油产品的香气有相当大的差别。这不仅是由于原料所含香气成分不同,而且也由于原料发酵性不同的缘故。

大豆具有一种令人厌恶的豆腥味,而且这

种豆腥味很难根除。从生大豆所抽提出的脂肪族羰基化合物有乙醛、丙酮及正己醇、异戊醇、正戊醇,后二者含量虽不大,但由于口味界限值低,是不能忽视的香气成分。从96%乙醇抽出液所分离出芳香族的苯乙醛,具有青草臭,含量较小,但在脱脂大豆或大豆制品贮存过程中,其含量有增加的趋势,可能是由于大豆中有其前体存在的缘故。生大豆中的挥发性脂肪酸,其中以正己酸、异己酸及正辛酸均是青草气味。大豆中所含酚类物质有丁香酸、香草酸、阿魏酸、龙胆酸、水杨酸、对-香豆酸、对-羟基苯甲酸、绿原酸等,这些化合物

均带有甲酚似的消毒药水气味，但不太强烈，从酱油成品中同样检出这些成分，这意味着二者香气成分上的密切关系。

大豆含将近20%的脂肪，其游离脂肪酸、脂肪族羰基化合物、醇类必然影响大豆的香气，经过脱脂后的脱脂大豆这些成分会随脂肪而被除掉，所以脱脂大豆的豆腥味要较生大豆少得多，不溶于溶剂的成分就仍然残存于脱脂大豆中，如酚类物质和有机酸等。脱脂大豆在贮藏中常常产生令人厌恶的豆腥味，这主要是由于残存脂肪氧化后产生种种羰基化合物的缘故。经过压榨脱脂的豆粕，由于加热而除掉了大部分大豆的豆腥味。

应用大豆和脱脂大豆酿制出的酱油香气有明显的差别，一般认为大豆的风味较浓，这与所含脂肪、游离脂肪酸、脂肪族羰基化合物等有关。大豆油脂的水解而生成较多的脂肪酸，酸价在40~60范围内。在酱油内多以乙酯形式存在。游离脂肪酸有肉豆蔻酸和少量硬脂酸、棕榈酸等。不饱和脂肪酸有少量的油酸、亚油酸及亚麻酸。大豆制酱油之香气所以浓重与高级脂肪酸乙酯及其他酯类有关。另外脂肪酸在酱醪中有抑制细菌活动的作用，并抑制有机酸的生成，促进酒精发酵。

豆腥味绝不是单一成分，而是由上述多种成分综合构成的复杂气味，经过加热去掉一种臭气成分，而常常又产生另一种新的成分，因此原料不同，不仅原香气成分不同，二次生成的香气成分也会不同。

麦麸为目前我国生产酱油的主要淀粉原料。小麦一般由种皮13%、胚2%、胚乳85%所构成，麦麸则以种皮为主，多少附着一些胚乳部分，麦麸中种皮与胚乳的比率因制粉时的出粉率而不同，出粉率愈高则麦麸中的种皮部分也愈高。由于麦麸含有足够霉菌生长、繁殖所需的各种营养成分，是制曲的良好原料。从发酵角度讲麦麸所含淀粉很少，因此为了提高酱油糖分、醇类成分以及香气成分，以制出传统风味的优质产品，仅使用麦麸时淀粉含量是不够的。适当增加发酵性淀粉原料是有一定根

据的。淀粉的增加不仅提高酱醪的发酵性，增加醇类的生成，而且小麦中木质素配糖体是产生酱油香气成分4EG的重要前体，为了制得传统风味的酱油，从选用原料来讲使用小麦是重要措施之一。

日本酱油传统地使用焙炒小麦。焙炒后的小麦产生一些香气成分，如麦芽酚等。据说这些成分很可能部分地进入酱油成品中，这是日本仍在采用焙炒工艺原因之一。

二、原料配比与酱油香气

原料变动必然会影响酱油香气，这点很易为人所理解，但是原料不变，仅变更其配比对酱油香气的影响究竟如何，不一定为所有有关人员所理解，关于这方面的细致研究确实不多，而且大都是由传统经验或粮食情况所决定的，很少有人提出问题。本来酱油是以大豆及小麦或面粉为原料的，西汉史游所著“急就篇”中有“酱，以豆合面而为之也。”的记载，明朝李时珍《本草纲目》中“作酱法”中有豆油法，“用大豆三斗，水煮糜，以面二十四斤拌和，罨成黄，每十斤入盐八斤，井水四十斤，搅晒成油，收取之。”从这一工艺看来，很明显是以大豆，面粉为原料的稀发酵法。所以证明我国自古以来是以大豆及面粉为原料的。北京六必居酱园始于明代，过去传统的制法用大豆10石，每石用面200斤，这一配比到本世纪三十年代还是这样。从这传统配比来看，由于有相当量的小麦粉能够充分附着于蒸熟大豆的表面，吸收了多余水分，使其适合于曲霉繁殖所需要的水分，这样曲料表面完全为面粉所覆盖就可以构成防止因水分大造成细菌繁殖的条件；同时也供应曲霉生长所需要的营养成分，得到的优质曲子，杂菌污染也少，又提供了足够的糖分和其他营养成分，使发酵旺盛，产生大量香气成分，结果得到风味优良的产品。如果由于原料配比淀粉含量不够，大豆表面浮水多，必然引起杂菌（尤其是腐败菌）的污染，产生臭气；或者由于糖分不足，发酵进行得不好，就不可能得到香气醇厚的产品。我国目前由于粮食关系，酱油所用原料以

脱脂大豆、麦麸为主，其配比经过1956年北京第一次酱油试点总结推广了大豆、麦麸 70:30 或 60:40 的配比，至今各地大都保持着这种配比。如前述麦麸所含淀粉较少，即使采用稀发酵，延长发酵时间，如果没有其它有力措施，也很难得到与使用小麦相媲美的那种香气。经过多年实践，脱脂大豆和麦麸的现行配比似乎是适用于固态发酵，产品酱香浓厚，颇有溜酱油的风味。如欲进行稀发酵或固态发酵后进行酵母等的后发酵，以提高香气，增加适当小麦淀粉原料，找出适当配比是完全必要的。下面就以日本的几种酱油为例，说明原料配比与酱油香气的关系。

日本于1978年公布的酱油农林规格 (JAS) 中，规定了各种酱油的原料配比，如表 1 所示，溜酱油是日本一种不用或用少量小麦所制成的一种味道浓厚而香气与浓口酱油不同，酱香气味浓厚，这种酱油是以大豆为主要原料的酱油，以前只用大豆，后来为了改进其香气，添加了小麦进行制曲。日本产量最大的浓口酱油的香气是非常醇厚而清凛，其原料配比，大豆与小麦大致等量。淡口酱油的原料配比基本与浓口酱油相同，为了得到色浅产品，采取了抑制色泽生成的措施，其香气也较低，调用时会保留烹调材料的原味。玉露酱油是一种在制醪时不用盐水而使用浓口生酱油进行发酵的，香气及味道特别浓厚。结果这三种酱油的香气由于原料配比不同，香气及味道是有差别的。白酱油则是滋味清淡，香气也与浓口酱油不同而带有酒精气味，其用原料则以小麦为主而用少量的大豆，在工艺上以抑制产生色泽为其特点。

原料配比是构成酱油香气特征的重要因素，这点应得到重视和认真的考虑。原料配比应由经济来决定，还是取决于质量和用途，这是一个值得深思的问题。

过去我国酱油品种较多，根据用途有老黑、白酱油、酱油三种，所谓老黑是一般酱油中加入许多焦糖色，色泽呈红褐色，一般用作烹调着色用。白酱油则与日本白酱油相当，主

日本农林规格上对酱油曲原料配比的规定

表 1

原料配比		农林规格所订	酱油的种类 (产量的%)
大豆	小麦		
100	0	大豆或加少量小麦	溜酱油(2.1%)
90	10		
80	20		
70	30		
60	40	大豆与小麦大致等量	浓口酱油(84.8%)
50	50		淡口酱油(12.3%)
40	60		再制醪酱油(0.3%)
30	70	小麦加少量大豆	白酱油(0.5%)
20	80		
10	90		

浓口酱油原料配比与其质量 表 2

重量比		容量比		酱油的鉴定
脱脂大豆	小麦	脱脂大豆	小麦	
70	30	74.5	25.5	具溜酱油气味，滋味浓厚。 } 香气与味道均好
60	40	65.2	34.8	
50	50	55.6	44.4	
40	60	45.4	54.6	} 酒精气味浓厚，味道淡白。
30	70	34.9	65.1	

要用于烹调高级菜肴，由于色泽较浅可保留菜肴原来较浅的色泽，不致变成红褐色，又可保留了菜肴的原来风味，而只增加了菜肴的鲜味和甜味。至于一般酱油则相当于日本的浓口酱油，酱油香气醇厚，为一般用途，即可烹调菜肴，也可调拌冷菜用，即赋与色泽，又赋与酱油浓厚香气。为了获得适合于不同用途的要求，在原料配比上就有明显的变化和不同的生产工艺。所得产品的香气也就不同，各有其特点。为了适合大众对酱油不同的要求，应增加品种，改变原料配比，生产不同类型香气的产品，是摆在我国酿造行业面前的重要任务之一。

早在1955年大原等人研究过原料配比与酱油质量的关系，如表 2，浓口酱油香气及滋味均佳，重量配比在6:4~5.5范围内。大生产工厂都详细地研究了所用原料与各有保持产品特点的原料配比，只是未公开发表而已。增加大

豆用量虽可降低成本,但是这样会使香气偏向异香,并会导致大豆的撒水及制曲上一系列的困难。由于小麦减少,被覆于蒸煮大豆上的效果就会不好,引起制曲时杂菌的污染,不但影响酱油香气而且又会使产品混浊,全氮水解率也因而降低。

三、原料处理与酱油香气

蒸煮脱脂大豆污染与否,也是影响酱油香气重要因素之一。细菌污染严重时,常常产生异臭,有损酱油香气,这种污染常发生在撒水量大、蒸熟大豆表面湿润水分过多时。据说蒸熟过夜的操作法污染杂菌较少,关于这个问题日本西村氏曾作了腐败菌繁殖状态试验,其结果是不过夜的蒸熟大豆22小时就腐败,在蒸锅内保持5小时后,在41小时才腐败,保持10小时后71小时才腐败,保持15小时后就完全不腐败。这个事实说明蒸熟大豆焖在锅内,其表面无游离水分不易为杂菌所污染。有人讲采用NK式蒸煮法或高温短时间蒸煮的大豆易于污染杂菌,这些现象也是由于蒸煮大豆上有游离水分所引起,只要消除这种水分或将其用粉状物料覆盖吸去多余水分,就可以弥补这种易于污染的弊病。原来酱油曲的生产是开放式的,之所以杂菌污染很少,主要是由于过夜出锅时的大豆表面很少有多余的水分,再加上被覆上相当量的焙炒小麦粉粒,就成为细菌不宜繁殖的状态,制曲时加强温度管理、严格清扫等卫生管理,就能在开放状态下制出优质曲子,经过发酵即得香气醇正的成品酱油。

日本目前采取尽快用焙炒、破碎的小麦粉拌合蒸煮大豆的工艺,就是将蒸煮大豆表面完全覆盖起来,并将残余水分吸净,以防杂菌的污染,江口氏试验结果认为,为了充分覆盖大豆表面,每100克蒸煮大豆需8.34克48号筛以下的小麦粉,根据千叶氏的试验,为了完全覆盖蒸煮大豆,需30号筛粉状焙炒小麦30%,即每1公斤脱脂大豆需0.34公斤,如此根据不同原料配比计算焙炒破碎小麦中30号筛细粉需要量及对炒麦的比例如表3。由此即可看出为了防止蒸豆污染使用粉状物料完全被覆蒸豆表面

不同原料配比蒸煮脱脂大豆所必须30号

筛细度的焙炒小麦的比例 表 3

重量比例	脱脂大豆	小麦	小 麦		脱脂大豆所需30号筛焙炒小麦用量(公斤)	对焙炒小麦30号筛的比例(%)
			小麦(公斤)	炒小麦(公斤)		
60	40	600	400	367	205	55.6
57	43	570	430	395	194	49.1
55	45	550	450	413	187	45.3
53	47	530	470	432	180	41.7
50	50	500	500	459	170	37.0
47	53	470	530	487	160	32.8
45	55	450	550	505	153	30.3

是一项有效办法。

四、制曲微生物与香气

参与酱油生产的微生物以曲霉、酵母菌、细菌为主,由于微生物及其活动的环境条件不同,其代谢所生成的香气成分当然也就不同。

制曲是酱油第一个有微生物参与的工序,以往对这一工程中微生物所生成香气成分的研究不多,仅仅抽象地说是曲香而已。早在1913年中西氏及田宫氏证明曲霉生成乙醇,其生成量与曲的香气有密切关系,乙醇生成量多的菌株都有芳香气味。村上氏从曲霉培养液检出有机酸4种、羧基化合物及酚类6种、胺类4种。最近对曲霉生成醇类进行研究,发现不仅生成较多的乙醇、而且还生成高级醇,其生成途径与酵母极相似。仅生成的量较少而已。在添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的培养基中生成少量的异丁醇及异戊醇,这可能是硫胺借曲霉的氨基酸转位反应,使缬氨酸、亮氨酸转位而成的。因此认为曲霉是可以使亮氨酸、苯丙氨酸生成较氨基酸少一个碳原子的高级醇。曲霉所生成的醇类的乙酯是较高的,这点有别于酵母、约为4~6%。所以由于曲霉作用生成香气的事实是不容忽视的。试验并指出了菌株不同,乙醇的生成量不同。根据最近的研究,从制曲机的排气孔,用椰子活性炭吸附了挥发性香气,检出了醇9种,酯23种,羧基化合物9种,由这个研究,得知曲的香气成分并非少数挥发性成分所组成,而是以多种酯为基础的醇类,羧基化合物等的复杂混合物。同时还检出了乙胺、异

丁胺、异己胺。用乙醇为溶剂直接抽出了曲子的胺类，除上述胺类外，还检出了乙醇胺，四乙撑二胺、戊撑二胺、 β -苯乙胺，这些成分虽然是微量，但具有强烈的异味，所以有人认为是构成曲子特有香气的重要成分。总之，曲霉种类不同所产生的乙醇、高级醇以及其它香气成分的量有很大差别。因而为了提高产品风味，在选种时应列为必须考虑的条件。

当制曲条件不正常时，往往有其它微生物繁殖，这样就会生成一些异味成分，影响成曲气味，最终影响酱油的香气，例如当曲料水分过大，制曲温度偏低，常受细菌的污染，有时产生较多甲酸、草酸、酪酸，不仅降低曲的质量，也会影响酱油香气。当制曲温度较高，受豆豉菌（一种芽孢杆菌）的污染时，就会生成豆豉臭气，影响酱油气味，这也是我们常遇到的事实。

下面再谈谈我国天然发酵酱油为什么具有独特令人回味的醇厚风味，其香气如果说日本优质浓口酱油为清凛芬芳，那么我国天然发酵酱油该是浑厚浓郁，其所以如此，是与利用天然微生物的“黄子”有关。传统方法是使用“采黄子”制曲的。不用黄子而用纯粹培养米曲霉，经过同样发酵条件，其风味就是不同，得不到浑厚风味产品，相形之下总觉单调。

“黄子”中的微生物不单是米曲霉，尚有其它霉菌、酵母、乳酸菌、微球菌、芽孢杆菌等，因此“黄子”中的酶系一定更为繁多，醪中的菌体更是多种多样，经过发酵菌体的自溶成分，较米曲霉更为复杂而浓郁，因此最终产品风味浑厚。作者常常看到过有些“黄子”是五彩缤纷，黄、橙、绿、褐、黑俱全，简直是杂菌曲，从用现代“米曲霉”制曲标准衡量的话，真是无法予以评价。可是制出的酱油却是风味独特的优质产品，真正传统方法制出的优质酱油，很多是这类曲子作出的。作者曾用纯粹培养米曲霉制曲和天然“黄子”分别制酱，在同样发酵条件下进行天然发酵，结果用“黄子”制的酱风味就是优于纯米曲霉曲的。很多人的评价也是如此。其结论是多菌种的风味就

是浑厚。因此作者认为总结“黄子”的有用菌种，找出与风味有关的菌类，制成多菌种曲，是提高酱油香气的重要措施。撇开制曲，单纯讲究发酵，甚至单纯强调长周期、稀发酵，都是片面性的作法，作者在这里决不是鼓吹“采黄子”技术，而是通过“黄子”说明制曲微生物与酱油香气风味的密切关系，应进行多菌种制曲的研究，因为这是提高酱油风味重要措施之一。

五、发酵工艺与酱油香气

最早的酱油发酵工艺是天然发酵法，熟成需要一年，微生物充分参与其水解作用和发酵，而在夏季只不过半年、熟成的快慢决定于温度，所以加热以促进水解、发酵的温酿法出现得最早，也是今日广泛采用的工艺。温酿法大致有两种：一种是保温发酵法，大致是采取25~32℃的温度，接近天然发酵的最高温度；另一种采取接近酶活性最适温度40~50℃的温度，所以也叫消化法。这两种方法的目的不同，前者是酵母繁殖、发酵的最适温度，因此采用此温度的目的在于使酱醪很好地发酵，结果生成醇厚的香气。与此相反，后者的目的并不在于酒精发酵，而是为了获得浓厚呈味成分，因为40~50℃是曲霉中蛋白水解酶的最适温度，由此可见二者所采取的手段不同，产品的香气就有差别，各有特点，概括地讲，前者香气优秀，具有独特的风味，后者以滋味及色泽见长，当然原料水解率以后者为高，而且碳水化物的利用率较前者更高，其原因不单是淀粉等碳水化物分解得好，而且糖分变成酒精及酸的比重也小，而残存于酱醪中。在同样条件下，经过一个月温酿的消化法生产，其全氮水解率以及氨基酸生成率平均较保温发酵法为高，色泽当然更浓厚而鲜艳。但是从香气方面来讲不同于前者，总是缺乏传统香气而且有所谓温酿气味。

这里谈谈我国天然发酵制酱油时的发酵工艺与风味的关系。我国传统制酱油的发酵工艺是非常科学的，它巧妙地利用了大自然气温的变化，应用了科学的发酵规律。一般制醪时期

因地区而不同，一般在气温 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 之间，在这温度下杂菌繁殖较慢，一般细菌如微球菌，乳酸菌等生酸菌的活动受到相当的抑制，这样酱醪的pH就不会随发酵的进行而下降，这就有利于曲霉蛋白酶水解作用，保持酱醪处在弱酸性，充分发挥米曲霉中性蛋白酶及碱性蛋白酶的活性，使蛋白质得以充分水解。另外由于杂菌未能得到活动机会，保持了酱醪固有气味，不致发酸和发生臭味。如果制醪是在气温较高的月份，譬如说在 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，那末曲和空气中的杂菌，尤其是“黄子”中的杂菌很多，就会迅速繁殖产酸，pH下降，不但影响曲中蛋白酶活性，也常常发生酸臭，同时减少谷氨酸的生成。以后气温逐渐上升，当气温达到 20°C 以上，存在于曲或制醪后空气中混入的酱油酵母就开始繁殖、发酵，至 28°C 左右，酵母、乳酸菌的发酵达到非常旺盛程度，进入主发酵阶段，容积显著增加。这时期为了促进发酵，经常使酱醪曝晒于日光之下，直接利用太阳热能，另外还进行适当的打耙（即翻拌），排除醪中集积的二氧化碳、供给适量氧气，促进酒精、乳酸发酵的进行，还可使醪温均匀一致，发酵均匀进行，充分发挥水解作用，同时还阻止有害厌氧性菌类的繁殖，这些都有利于酵母、乳酸菌等的活动及生理代谢，促使产生各种醇类、酸类及酯类。这样经过盛夏较长时间，酱醪的发酵即可达到高峰，这是酱油香气成分产生最盛阶段，对酱油风味起着决定性作用，所以是酱油发酵的关键阶段。盛夏的品温最高也就是 $28^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 左右，所占时间较长，以后气温逐渐下降，发酵也就随之慢慢衰减，一般入秋温度就可降至 20°C ，至深秋或初冬即逐渐降至 15°C 左右。在这期间是由发酵阶段慢慢进入调熟阶段。

所谓调熟即酱醪在主发酵作用完成后，借各种微生物酶分解的各种成分由一定的生化反应进行调整，使其大体上达到平衡，呈现一种作用停顿状态，这时的生化作用主要是酶的残余活性继续与原料物质和各种成分之间的酶作用，这种微妙的变化由酱醪的味和香气上的变

化可以窥知一二。经过这段调熟阶段，滋味和香气方面确有很大提高。

总括以上可以看出，我国天然稀发酵酱油的香气浑厚与发酵工艺的关系至为密切。首要条件是温度，其特点可归纳成低、高、低型，即由低温（ 15°C ）逐步升至高温（最高 30°C ，在 28°C 附近时间较长），然后又慢慢降至 15°C 左右，这就是我国传统天然发酵制酱油的发酵温度过程规律。前低的理由，除为了避免pH下降，影响蛋白酶的活性外，根据近代日本的研究，还可避免由于谷氨酰胺酶的破坏而减少谷氨酸的生成。另外也防止谷氨酸变成无鲜味的焦性谷氨酸。所以根据这些理由，采取前低的工艺是科学的。虽然当时还不晓得这些道理，但是实践已体会到这种工艺的优越性和必要性。并且总结了打耙的科学技术管理，成为一套完整的科学工艺，生产香气浑厚的传统风味酱油，就必须深刻地体会发酵工艺的精髓，精心进行管理。

日本工业化大规模的速酿法即保温发酵法，周期为半年，据称与天然稀发酵质量并无逊色，例如龟甲万酱油公司所用发酵容器为21kl容量的圆形钢罐，内外均涂敷环氧树脂。制醪盐水经过冷却与酱油曲混合用泵送入发酵罐，经常送入 15°C 冷风于发酵室，保持 15°C 1个月，然后再改送 28°C 温风，逐步提高发酵温度，一个月后品温升至 28°C ，在此温度下约5个月即熟成，共6个月。此种方法只适用于大规模现代化大工厂的空调式速酿法，至于中小企业就未能采用此法，而多采用下列形式。将食盐水冷却至 5°C ，然后加入酱油曲，使其保持 $15\sim 18^{\circ}\text{C}$ 速酿发酵，发酵室则保持 28°C ，令其自然升温，如此保持5个月，发酵完成后将其移入天然发酵罐，放置 $15\sim 30$ 天，令其熟成。如此，pH下降也较慢，很少影响碱性蛋白酶的活性，这种方法接近于大厂的空调式速酿法，可较简单地进行，为一般中小企业所采用的方法，而得到较好效果，这种方法因符合天然发酵制酱油的规律，香气较醇厚。

消化法的典型工艺为我国无盐及碱盐固态

发酵法，其特点在于采取水解蛋白质最适温度，减盐发酵法为40~45℃，无盐发酵法为50~60℃，因此水解程度较高，香气低调，工艺条件不适当时，常产生强烈所谓“堆积臭”及“高温发酵臭”。这种臭气的本质究竟是什么，尚无详细研究，根据横冢氏研究认为乙酰丙酸多，醇类芳香气味就减少，二者之间有一定比例关系；另外所产生甲酸、草酸、酪酸较多时就会降低香气，因此凡是乙酰丙酸多的，香气就差。普通酱油酵母几乎不能同化乙酰丙酸。最近发现了几种可以同化乙酰丙酸的酵母，都具有极其优异的同化性，如树假丝酵母（*Candida arborea*），据说可以消除化学酱油中的乙酰丙酸。另外还有深红酵母（*Rhodotorula rubra*）、土壤假丝酵母（*Candida humicola*）。这些酵母如果应用于固态发酵、固态无盐发酵，在后期发酵就可以除去乙酰丙酸的特殊气味，对鲁氏酵母的生长繁殖，发酵性会有很大的好处。“堆积臭”或“高温发酵臭”随着调熟或经过酵母发酵会逐渐减少而消失。固态发酵酱油经过接种酵母稀发酵后香气显著提高。作者曾在进行固态无盐发酵酱油醅中加入10%白酒醅，于50℃发酵48小时，产品风味显著提高；添加酒精5%所得效果也很好。这是利用酒醅中醇类以改进酱油香气的例子。

日本已较普遍地采用乙醇为酱油的防腐剂及香气改进剂。添加乙醇的时间对酱油香气的影响较大，宜在加热制成熟酱油前加入，如此香气醇厚，酱香味浓。如在加热后加入，酒精气味浓厚，酱油香气反而减少。至于其添加量以添加至2.0~3.0克/100毫升浓度就较为适当；如过多，香气虽不致恶化，但会使酱油带有苦味。添加后加热应在密闭容器内进行，必须防止酒精的挥发，添加酒精后可能由于加热而产生较多的沉淀物质，不易沉降，采取过滤法，或加蛋白酶制剂促进其进一步水解。

目前我国酱油发酵工艺大、中城市采用低盐固态发酵法，一般县级小城市、及公社、农村则以无盐固态发酵法为主，低盐固态发酵周

期虽为21天，由于基本上无酵母繁殖，如前述缺乏由于酵母、乳酸菌等生理代谢所生成的香气成分，目前所进行的无盐固态发酵更是如此。总之，我国目前进行的酱油发酵工艺是属于消化型，而缺乏酵母，细菌繁殖的后发酵，为了解决目前酱油缺乏香气的缺点，以提高酱油质量，认为应补上这一工艺。作者曾在无盐固态发酵后降低温度至28℃，接种耐盐酵母补充糖分，发酵1个月，香气大大改善；添加适量质量好的焦糖色，不仅色泽增浓而且增加了一种焙炒香气，香气更有所提高，但与传统风味仍有区别，不能等同。深深感觉所用中科2.800香气仍不够理想，筛选更好的耐盐性酵母是一项重要工作。但是，采用稀发酵必然要导致增加庞大发酵液压榨设备，而且短期内难以实现。在现有固态发酵基础上进行酒精发酵、乳酸发酵是比较现实的。当然在这种条件下酵母及细菌进行增殖是非常困难。这主要是由于固态发酵完成后的基质浓度过高，影响酵母及细菌的繁殖。新酵母的选育、新工艺的设计实为当务之急。

六、酱油的加热与香气

有一部分人认为生酱油的加热（熬油）目的主要是杀菌、破坏酶的作用，调整色泽，使酱油具备一定的贮存条件，但实际上并不如此简单，如果只是为了破坏酶的作用，那末加热至75℃十几分钟就够了。但在实践中却要高些，而且有很多人进行过试验和摸索，根据我们进行65℃、70℃、75℃、80℃五度之差的比较试验，其结果也表明对酱油的香气起着不同的影响，这点充分说明使酱油产生良好香气是如何困难和重要的了。我国有一部分酱油熟成后并不加热，即以生酱油状态进行销售，这种酱油即使符合卫生要求，也只适于烹调用，在烹炒时的受热就生成了大量芳香气味，使菜肴风味增加。生食时就由于没有生成芳香成分，风味差，就不适合即餐食用。而且一般酱油的使用并不限于烹调，大量用于调拌凉菜或佐餐用，所以仍以预先给予加热使其产生香气成分为佳。欧美饮食界最近开始注意了加热香气的

研究,并吸取了我国在这方面的经验,至于酱油加热的芳香气味,即所谓火香的成因是非常复杂的,涉及到化学、生化学方面的复杂变化,需要研究的地方很多,这里只就酱油加热香气一般的概念和影响香气的一些反应概括叙述如下。

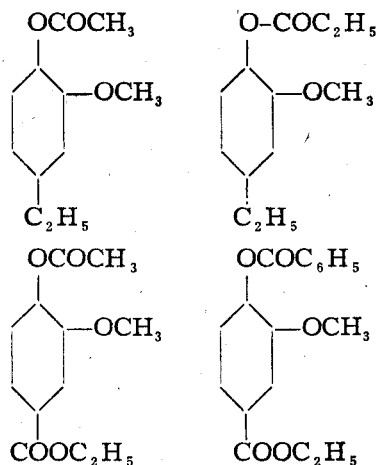
(1) 醛类增加

生酱油中的醛类很少,经过加热变成熟油之后,醛类就有较大的增加,尤其是低级醛类,因此香气就有所提高,醛类的增加是由于缩醛类的分解,至于糠醛及5-羟基甲基呋喃也是酱油被加热时所产生的二次产物。

(2) 酚类增加

当生酱油被加热后酚类也有所增加,加热至80°C、5小时从0.02~0.032%增加至0.05~0.078%。其中以4-乙基-2-甲基苯酚为主,从0.014%增加至0.048%。至于香草醛及香草酚也有所增加。酚类物质的增加不仅构成了酱油的加热香气成分,而且增加了酱油的防霉性。4-乙基-2-甲氧基苯酚、香草酸及*n*-己酸都具有强烈的杀菌效应。

酱油渣水蒸气蒸馏液的高沸点部分(145~158°C)中性部分用碱进行了轻度加水分解及高锰酸钾氧化,有下列四种易于解离的酚酯存在。



所以加热生酱油必然会引引起上述水解作用,认为上述分解物构成了酱油的加热香气的重要组成。

但是,由异戊酸、*n*-己酸、苯甲酸、其他

酚类所形成的酯是比较安定的,在一般条件下是不易分解的。

从生酱油全部馏分香气最强的馏分加以加水分解,从其中除分离出4-乙基-2-甲氧基苯酚及对-羟基苯乙醇之外,并分离出了乙酸、软脂酸或苯甲酸的酯类。这些酯是比较容易分解的,同时这些加水分解物的酱油香气较原来未加水分解前还强,所以认为这些酯类的分解是产生酱油加热后香气的途径之一。

(3) 有机酸的增加

熟酱油较生酱油的有机酸含量有所增加,其中有一部分是挥发性有机酸,有一部分是非挥发性的。因此不仅影响酱油的味,而且也影响香气,这些酸类的增加来路很多,主要是醛类的氧化,中性盐的分解以及酚酯的解离,氨基酸和糖的反应等。

(4) 含硫化合物的增加

熟酱油较生酱油的乙醚溶性含硫化合物为多,在香气强烈的香气馏分中有硫磺存在,不含硫磺的馏分中就会有香气强烈的酚性结晶升华而出,所以认为酱油一经加热,所生成的硫醇或甲硫醇等就与羰基化合物(由于加热而产生的)或酚类物质发生某种结合,而成为加热香气成分。在密闭状态下进行“熬油”就会增加了酱油的缩硫醇的恶臭,所以在实践中宁可将低沸点之醛类及硫醇挥发掉,抑制缩硫醇的过度生成。所以许多工厂都是先采用密闭加热。然后再注入开敞罐中。这样就可以避免由于醛类与硫醇比较容易形成缩硫醇而过多地含于热酱油中,所赋予酱油以恶臭的缺点,缩硫醇类的少量就成为酱油香气的重要因素。

(5) 二酮化合物的增加

熟酱油或加热后的酱油中含具有 $C_nH_{2n-2}O_2$ 或 $C_nH_{2n-4}O_2$ 分子式的化合物是一个重要特点。这种化合物是黄色液体馏分,具有强烈的芳香,例如戊二酮及己二酮在1/100万乃至1/1000万的稀薄状态下也能令人所感知。其来源是 $C_7H_{12}O_5$ 加热时的分解物。另一方面也可能是乙酰甲醇型或乙酰乙醇型的缩合产物。因此认为二酮化合物是构成酱油加热香气成分重

要因素之一。

(6) $C_7H_{12}O_5$ 的分解

生酱油中有 $C_7H_{12}O_5$ 芳香性结晶存在, 当其被加热后就发生更强烈的芳香, 而生成 α -丁二酮及戊二酮。

酱油的加热是重要工序之一, 从增加成品香气这一角度来讲, 对加热的温度, 时间以及升温速度, 冷却速度等工艺条件, 应结合具体条件进行实验决定。一般质量好的生酱油(主要指的是发酵香气成分较多而言)可以在较低温度($73\sim 78^\circ\text{C}$)范围内进行6~8小时的加热处理, 而质量稍差的可取较高温度($75\sim 80^\circ\text{C}$)并稍延长加热时间。而且加热温度高低和时间长短还应参考色泽和滋味的要求来决定。一般温度高、时间长就会使色泽加深, 甚至发暗, 有时还会影响酱油的鲜味。总之, 加热工艺影响酱油的色、香、味等风味指标, 要慎重决定工艺条件, 精心操作, 决不可等闲视之。

为了保持香气成分, 减少低沸点香气成分

的损失, 采用密封式设备是有很好的效果的。尤其是发酵时间短, 香气成分少, 乙醇含量低的生酱油, 更应采取密闭设备, 抑制香气的挥发损失。过去曾作过密封式和开放式加热的对比试验, 密封加热效果显著。现在就将结果归纳如表4。

密封式及开放式加热 表 4

	Be	NaCl	全氮	$\text{NH}_2\text{-N}$	乙醇	色度	pH
生酱油	23.5	18.1	1.45	0.56	0.87	17	4.9
开放式	23.8	18.4	1.50	0.50	0.59	32	4.3
密封式	23.4	18.1	1.41	0.52	0.85	30	4.5

加热经过 $70\sim 78^\circ\text{C}$ 5 小时, 78°C 保持40分钟, $\sim 60^\circ\text{C}$ 8 小时

密封式加热的感官鉴定香气较开放式的明显好得多。

包启安

(上接第42页)

些成果。

在非洲、亚洲、中东、拉丁美洲、南美洲等地区, 由于维生素A的摄入量不足, 婴儿和儿童常患一种干眼病而失明, 世界上由于这个原因而失明的儿童每年有250,000之多。维生素A不足的症状除了眼疾之外, 还表现在生长受阻, 容易患病、甚至死亡诸方面。目前, 国际发展组织、世界健康组织、UNICEF, 国际维生素A协商小组, 国际盲人协会正协力解决维生素A不足的问题。它们的任务就是推广维生素A强化食品。其中包括脱脂奶粉、面粉、糖(蔗糖)、茶叶、调味料(味精)。用维生素A强化食糖(INCAR)就是一个突出的成功的例子, 这是南美洲危地马拉发展采用的。现在有八个国家有法律要求制糖营养化。

另一个计划正在菲律宾试验, 他们是用维生素A强化味精, 似乎成功地增加了维生素A的摄入量。

小 结

制定营养食品政策的最终目的必须是使所有的人都能享受营养充足的饮食。

化学工业和发酵工业已经能廉价地生产出人体必须的纯净浓缩的微量营养素, 使营养学家和食品工艺学家有可能建立起全国范围的营养供给系统, 在现有的食品或食品配料中加入缺少的营养素, 这是一种改进人们营养和健康状况的成就极大的方法, 是人类公共卫生历史上的一个里程碑。不过, 营养强化也有其局限性, 绝非解决一切营养不良症的灵丹妙药。其今后的成果取决于对于人类需要的了解的新的科学进展, 连续的食谱, 生物化学和临床的研究, 食品营养素含量更广泛的数据, 以及对各种营养素之间的相互关系作进一步了解。

侯开宗译自英文1981年6月6~10日在天津举行的国际营养学会议的论文。原作者: 美国J·Christopher Bauernfeind