

美拉德反应制备动物源副产物调味品的研究进展

吴瑀婕^{1,2}, 卢方云², 黄瑾², 邹烨^{2,*}, 徐为民², 王道营^{1,2,*}

(1.南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095; 2.江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 美拉德反应 (Maillard reaction, MR) 是游离氨基酸、多肽或蛋白质中的氨基与还原糖的羰基之间所发生的一系列复杂反应, 能产生特殊的风味和色泽, 可用于生产具有浓郁风味的香精调味料。以动物源副产物为原料, 通过酶解-MR制备天然调味品, 既符合现代消费者对于健康、营养的需要, 还为高效利用副产物资源提供了有效途径。本文主要介绍用于制备调味料的常见动物副产物、酶解效果的评价指标、影响MR产物风味的因素, 简述3种辅助MR的物理方法及MR产物的生理活性, 旨在为实现动物源副产物资源深度综合利用和可持续发展开拓新思路。

关键词: 动物源副产物; 酶解; 美拉德反应; 调味料; 利用

Progress in the Preparation of Seasonings from Animal By-Products by Maillard Reaction

WU Yujie^{1,2}, LU Fangyun², HUANG Jin², ZOU Ye^{2,*}, XU Weimin², WANG Daoying^{1,2,*}

(1.College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2.Institute of Agri-Products Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The Maillard reaction (MR) is a series of complex reactions between the amino groups of free amino acids, peptides or proteins and the carbonyl groups of reducing sugars that can produce special flavors and colors. Therefore, MR can be used to produce seasonings with strong flavor. The preparation of natural seasonings from animal by-products through enzymatic hydrolysis combined with MR not only meets the current needs of consumers for health and nutrition, but also provides an effective way to use by-product resources. In this paper, we introduce the reader to the common animal by-products used in the preparation of seasonings, the indexes used for evaluating the efficiency of enzymatic hydrolysis and the factors affecting the flavor of MR products (MRPs). Besides, we give a brief overview of the three physical methods used to aid MR and the physiological activities of MRPs. We hope that this review will help researchers develop new ideas for deep and comprehensive utilization of animal by-product resources and, more broadly, sustainable development.

Keywords: animal by-products; enzymatic hydrolysis; Maillard reaction; seasonings; utilization

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20210607-172

中图分类号: TS251.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2021) 11-0050-07

引文格式:

吴瑀婕, 卢方云, 黄瑾, 等. 美拉德反应制备动物源副产物调味品的研究进展[J]. 肉类研究, 2021, 35(11): 50-56.

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20210607-172. <http://www.rlyj.net.cn>

WU Yujie, LU Fangyun, HUANG Jin, et al. Progress in the preparation of seasonings from animal by-products by Maillard reaction[J]. Meat Research, 2021, 35(11): 50-56. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20210607-172. <http://www.rlyj.net.cn>

收稿日期: 2021-06-07

基金项目: 国家现代农业(肉鸡)产业技术体系建设专项(CARS-41);

国家自然科学基金面上项目(31901612); 江苏省农业科技自主资金项目(CX(19)2018);

江苏省自然科学基金项目(BK20180300); 江苏省科技计划重点研发计划(现代农业)面上项目(BE2020301)

第一作者简介: 吴瑀婕(1998—)(ORCID: 0000-0002-5179-7529), 女, 硕士研究生, 研究方向为畜禽副产品高值化开发与综合利用。E-mail: 785951159@qq.com

*通信作者简介: 邹烨(1986—)(ORCID: 0000-0002-2320-786X), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为畜禽副产品高值化开发与综合利用。E-mail: zouye@jaas.ac.cn

王道营(1979—)(ORCID: 0000-0003-1776-5854), 男, 研究员, 博士, 研究方向为肉品加工与质量控制。

E-mail: wdy0373@aliyun.com

人们对于肉类的需求正逐年增加,在肉制品加工过程中,大量骨、内脏、血液等副产物也随之产生^[1-2],这些副产物富含蛋白质、脂肪酸、矿物元素等优质营养素,其中蛋白质资源尤为丰富,如畜禽骨生产量占我国肉类总产量的10%,每年将产生870多万t畜禽骨副产物,其中蛋白质含量可达130万t^[3]。然而,由于生产设备和限制,大多数加工下脚料仅经过粗加工制成饲料或肥料等低附加值产品,更多的直接被丢弃。这不仅造成大量资源浪费,还会加重环境负担,造成污染^[4]。因此,以动物副产物为原料生产调味料的研究越来越受到人们的关注。美拉德反应(Maillard reaction, MR)是游离氨基酸、多肽或蛋白质中的氨基与还原糖的羰基之间所发生的一系列复杂反应,能产生愉悦的风味和色泽^[5-6]。采用植物蛋白水解物制备的香精香料无法模拟逼真的肉香味,利用动物蛋白质便可弥补这一缺陷,生产出风味优良的自然肉味或海鲜味香精。与天然香精相比,合成香精的香味较单一,需要复配使用才能达到消费者满意的风味效果,而且合成香精生产过程中使用的化学成分需要进行严格监管,防止不法生产者使用存在安全隐患的非法添加成分,危害人体健康。另外,研究表明,MR还可赋予产物多种功能活性^[7-8]。由此可见,通过MR生产的天然调味料不仅能减少合成食品香精的用量,还可使调味料具备一定的生理活性,在安全、营养、环保方面表现出显著优势,符合消费者对于天然、绿色调味品的追求。

国外自20世纪60年代开始就有关于利用MR制备天然调味品的研究,我国在此方面的研究开展较晚、进度较慢。为缓解我国蛋白质资源紧缺的现状,开展合理利用动物源副产物蛋白质的研究便显得十分重要。本文主要综述酶解动物源副产物发生MR在制备调味品中的应用,包括用于制备调味料的常见副产物、酶解所用的酶类及评价指标、物理辅助MR的方法。

1 制备调味品的常见动物源副产物

2019年全球肉类产量约为3.372亿t,我国作为全球最大的畜牧国家,贡献了约6303万t。全球渔业每年产量约26.4亿t,其中仅产生的内脏废弃物就可达到30万t^[9]。目前用于制备调味料的动物源副产物主要有骨骼、肝脏、血液等,其中以畜禽骨骼为原料的研究最多。

1.1 动物骨

动物骨骼中蛋白质含量丰富,还含有钙、磷、磷脂、磷蛋白等物质,对维护和促进大脑功能有重要作用^[10],表现出很高的加工利用价值。然而,人们在日常生活中对畜禽骨的利用仅限于熬炖、煲汤,在食用鱼类时还会专门将尖锐的鱼骨刺挑出并丢弃。研究证明,

采用合适的方式对动物骨骼进行处理,蛋白提取率可高达30%^[11]。在提取过程中,蛋白质被分解或降解为低分子肽和多种游离氨基酸。以往对于动物骨骼的工业处理大多是经粗加工制成饲料、肥料等低附加值产品,为实现动物骨资源的高值化利用,如今的研究集中于以动物骨为原料制备骨素。骨素是以动物骨为原料,经加热浸提、分离油脂、浓缩一系列操作制得的初级骨提取物,因含有多种鲜味成分、保留有天然的香味,成为理想的调味基料,通过酶解-MR可进一步制备口感醇厚的天然调味料^[12]。Xu Xinru等^[13]研究发现,牛骨蛋白提取物中检测出的味觉活性肽在MR中可产生苯甲醛和4-乙基苯甲醛等独特的风味化合物,揭示了利用动物骨制备天然调味品的可行性。邹利^[14]以酶解后的猪骨粉为原料,添加还原糖(葡萄糖和木糖)、L-半胱氨酸、硫胺素,在一定条件下进行MR,制备出香味纯正的猪肉香精。随着现代生活节奏的加快,使用动物骨制备的调味品可大大减少烹饪耗时,使得人们在追求效率的同时享受到天然、纯正的美味。

1.2 动物内脏

动物肝脏同样具有很高的蛋白质含量,然而肝脏腥味重、味道苦、胆固醇含量高,这些特点一定程度上限制了肝脏蛋白在制备调味品上的应用。因此,如何降低或消除动物肝脏的腥苦味、高效利用肝脏蛋白成为研究热点。研究表明,水解及MR可改善肝脏蛋白的不良风味,扩大利用范围。Chen Xiao等^[15]从鸡肝中提取出蛋白,水解并发生MR,发现产生的风味物质可显著改善原有的腥苦味,降低胆固醇含量,为利用鸡肝蛋白制备调味料或食品添加剂提供了可能性。郭芳^[16]利用活性炭对鲍鱼内脏蛋白酶解液进行处理,发现活性炭粉末可降低酶解液的腥苦味,使得后续酶解液经MR制备的海鲜调味料没有腥味和苦味,口感提升。由此可见,在以动物肝脏为原料制备调味品时,需要注重对肝脏脱腥去苦的研究,有利于进一步拓展动物肝脏在食品工业的应用。

1.3 动物血

动物血液的脂肪含量低,蛋白质含量高达17%~21%,富含多种必需氨基酸,有“液体蛋白”的美称。然而与动物肝脏相似的是,动物血液也存在腥味重的问题,使得其加工利用受到限制。Guo Shanguang等^[17]在酶解猪血红蛋白时,根据末端疏水性氨基酸的特异性选择适合的酶,成功得到无苦味的水解产物。柳倩^[18]将猪血红蛋白酶解液与猪脂发生MR,发现猪血的腥味得到有效掩盖,可制备得到具有浓郁烤肉香味的猪肉味香精。Vasilchenko等^[19]从鸡血蛋白中分离出2种具有体外抗菌活性的多肽CHb-1和CHb-2,为今后利用动物血开发具有生物活性的肉味香精提供了可能性。此外,罗斌等^[20]采用微胶囊技术及喷雾干燥法制备鸭血肉味香精,实现了鸭

血香精的包埋保护及缓释, 显著提高其稳定性, 拓展了鸭血肉味香精在食品工业中的应用。

2 动物源副产物酶解

蛋白质由于分子质量较大难以被生物体直接吸收利用, 因此通常先对蛋白质进行水解, 释放出小分子多肽、游离氨基酸及核苷酸等呈味物质, 制备出调味基料, 再加以利用。近年来, 使用酶法提取动物加工副产品中的蛋白质并生成小分子肽, 已成为一种有效的蛋白质回收方法。蛋白质水解后可产生多种具有抗菌、抗氧化功能的活性肽, 在食品、医疗行业中的应用前景十分广阔^[21-23]。

目前水解蛋白质的方法主要包括酸水解、碱水解、酶解。酸水解的效果比较彻底, 但会对色氨酸、天冬酰胺和谷氨酰胺等敏感氨基酸造成破坏, 且会产生具有毒性和致癌性的氯丙醇, 多用于水解植物蛋白^[24]。碱水解法的效率较低, 不仅使氨基酸消旋, 同时还会使L型氨基酸变为D型。酶解法具有高效、专一性强、条件温和、破坏性小等优点, 因而成为水解蛋白质的理想方法^[25]。

2.1 用于动物源副产物调味料生产的酶类

用于蛋白质水解的酶通常由切割酶、切除酶和调味酶组成。蛋白质可被切割酶从中间切断, 形成肽链; 而切除酶作用于多肽链末端, 逐个切断肽链并释放最末端的氨基酸; 利用调味酶可对水解液的苦味进行优化, 得到无苦腥味、天然风味丰富的水解液^[26]。动物来源的蛋白质水解酶有胰蛋白酶、胃蛋白酶、羧肽酶和氨肽酶; 植物源酶主要为木瓜蛋白酶和菠萝蛋白酶; 微生物源酶有枯草芽孢杆菌蛋白酶等^[27]。

随着研究的不断深入, 人们发现仅用单酶酶解的效果易受限制, 目前多采用双酶或多酶复合酶解蛋白质^[28]。余江泳等^[29]研究不同酶种类及组合对水解复合骨素(牛骨素和鸡骨素)酶解液的影响, 发现复合蛋白酶+复合风味酶组蛋白水解度(degree of hydrolysis, DH)最高, 酶解液中分子质量小于200 Da的肽分布比例最大、含量最高, 并且得到的游离氨基酸含量最高, 可说明采用多酶复合酶解的效果更好。Chiang等^[30]发现, 将风味蛋白酶与复合蛋白酶或菠萝蛋白酶组合水解牛骨, DH显著增加, 可获得蛋白质含量高、脂肪含量低且富含风味氨基酸的骨提取物, 显示出将低价值肉制品副产物转化为具有高价值功能成分的潜力。蛋白酶以切断肽键的形式水解蛋白质, 根据作用位置不同可分为肽链端解酶和肽链内解酶^[31]。为了获得最佳的酶解效果, 使用双酶酶解时通常选用内切酶搭配外切酶, 此外还需考虑同时或分步加入酶对酶解的影响。吴勤民等^[32]先通过单因素试验确定水解鹅骨泥的最优内切酶(中性蛋白酶)和外切酶(风味蛋白酶), 然后研究双酶分步加入及加入顺序的

影响, 发现双酶分步复合酶解的DH显著优于单酶, 且先加入中性蛋白酶再加入风味蛋白酶的实验组DH最高。由于酶作用位点的高度专一性, 相比仅用一种酶进行水解, 采用双酶或多酶水解能在一定程度上弥补单酶水解效果受限的缺陷, 因此对大分子蛋白质的酶解效果更好, 能使得肽链长度更短, 水解液中呈味氨基酸比例更高。

2.2 酶解效果评价指标

由于酶具有高度专一性, 故应针对不同种类的蛋白选用合适的酶进行水解, 这是制备蛋白水解物的第1步。为了确定水解不同动物源副产物效果最佳的酶, 通常需要考虑以下指标。

DH是评价蛋白水解程度的基本指标之一, 通常以氨基酸态氮含量与总蛋白质含量的比值表示, 实际上是水解过程中裂解的肽键数与样品蛋白质的总肽键数之比。评价酶解效果的指标除DH外, 还包括游离氨基酸、呈味核苷酸的种类和含量、等效鲜味浓度(equivalent umami concentration, EUC)(味精当量)。游离氨基酸的种类和含量影响蛋白酶解液的滋味。食品中常见的呈味核苷酸包括5'-腺苷酸(5'-adenosine monophosphate, AMP)、5'-鸟苷酸(5'-guanosine monophosphate, GMP)和5'-肌苷酸(5'-inosine monophosphate, IMP), AMP由ATP降解得到, GMP多为植物性食物的主要鲜味来源, 而IMP是肉制品中的主要呈味物质, 赋予肉类食品特征风味^[33]。EUC指游离氨基酸与呈味核苷酸的混合物协同作用所产生的鲜味强度, 被用来衡量氨基酸与核苷酸的协同效应, 是国际上通行的研究食品鲜味的分析方法^[34]。

实验室通常采用电泳法测定蛋白质相对分子质量及亚基组成, 研究蛋白质在酶解过程中的结构变化。肉品的特征滋味主要来源于分子质量小于1 000 Da的寡肽, 寡肽还与其他氨基酸、核苷酸等呈味物质发生协同作用, 进一步丰富酶解液风味^[35]。因此, 在衡量不同蛋白酶的酶解效果时通常要衡量以上几个与呈味物质有关的指标。Dong Xianbing等^[36]使用热压提取法从鸡骨中提取蛋白, 利用风味蛋白酶水解鸡骨蛋白, 结果显示, 酶解液中挥发性化合物、氮回收率及游离氨基酸含量随着蛋白DH的增加而增加, 并在水解8 h后达到最佳状态, 小分子质量(400~1 000 Da)肽含量增加74倍左右, 说明风味蛋白酶可制备具有潜在营养和风味的活性多肽。

3 影响MR调味品风味的因素

MR有3个反应阶段, 即初始阶段、中间阶段和最终阶段。MR初始阶段, 游离氨基酸、蛋白质的氨基与还原糖的羰基在加热条件下发生缩合反应, 并经Amadori分子重排生成中间产物; 中间产物在不同pH值条件下进一步

与其他降解物发生反应,最终形成复杂的挥发性物质,产生风味、香气及呈色物质^[37]。构成热加工食品风味的物质主要包括脂肪醛、酮、二酮和短链脂肪酸,以及含O、N、S元素的杂环化合物^[38]。检测挥发性化合物通常使用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术,而非挥发性化合物(氨基酸、核苷酸和肽)的检测和鉴定使用高效液相色谱法^[39]。

MR风味的形成主要取决于氨基酸和还原糖的种类,二者影响MR的角度各有不同。氨基酸在决定特征风味方面占主导作用,而还原糖的类型往往影响反应速率。除此之外,还有反应温度、时间和pH值等反应条件。Begum等^[40]使用复合蛋白酶与风味蛋白酶水解牛骨髓,复配其他氨基酸、核苷酸、还原糖等进行MR,得到最适条件为反应时间1 h、温度120 ℃、pH 4.67,该条件下生成的肉味化合物与鲜味化合物成分最佳。黄珊等^[41]通过正交试验结合模糊数学感官评价方法,确定鸭骨酶解液与还原糖(葡萄糖+木糖)MR的最佳条件为反应pH值7.0、反应温度105 ℃、反应时间30 min,此时制得的鸭骨调味料感官评分最高。

Xu Xinru等^[42]研究不同水解程度(DH 5%~25%)的牛骨髓提取物对MR香气成分、味觉活性物质和感官特性的影响,对酶解牛骨髓提取物美拉德反应产物(Maillard reaction products, MRPs)中的挥发性化合物和鲜味化合物进行分析,结果显示,DH 10%的牛骨髓提取物MRPs最佳,含有大量肉香味化合物和鲜味化合物,其他不良气味化合物含量较低。由此可见,蛋白酶解液DH也在一定程度上影响MRPs的风味。

半胱氨酸是生产肉味香精的重要原料,其与还原糖经MR生成的含硫化合物是形成肉制品特征风味的主要成分。然而有学者发现,在半胱氨酸和还原糖组成的MR体系中,初始阶段形成的性质稳定的环2-三乙基噻唑烷-4-羧酸,对于后续肉味的生成有不利影响,进一步发现在加热条件下,环2-三乙基噻唑烷-4-羧酸可被其他氨基酸催化转化,减少对反应的影响^[43]。另外,半胱氨酸诱导形成相对稳定的噻唑烷类物质,会抑制褐变形成。Cao Changchun等^[44]向半胱氨酸与木糖的反应体系中添加谷氨酸,采用液相色谱-质谱联用技术测定反应中间产物,结果显示,甘氨酸的添加有利于褐变的形成,但添加量过高反而抑制肉味化合物的产生,因此可得出结论,为提高反应效率、减少风味与色泽的抑制,需要选择合适的反应物比例。

4 物理方法辅助MR

4.1 超声辅助

超声技术作为一种绿色、高效的新型技术,在食

品工业中的应用日益广泛。超声波作用于生物介质时产生机械效应、空化效应和热效应,并且被证明能够替代一些传统处理。蛋白质结构在超声作用下发生改变,常用于改善乳化性、起泡性和溶解性等基本性能^[45-46]。此外,超声处理一定程度上有利于酶解时小肽的形成及游离氨基酸、核苷酸等物质的释放^[47]。已有不少学者将超声技术应用于MR,根据超声处理的时机不同可大致分为2类。第1类是对MR前体物的酶解液进行超声。Chen Xiao等^[15]将鸡肝蛋白、鸡肝蛋白水解物及超声后的鸡肝蛋白水解物分别与D-木糖发生MR,研究反应的程度及MRPs的性质,结果显示,超声处理使得蛋白质与D-木糖间的反应更加充分,提高了氨基酸的利用率,并丰富了挥发性化合物种类。第2类是在MR时进行超声。有学者使用超声辅助处理甘氨酸-葡萄糖MR体系,计算各步反应的活化能,结果显示,超声处理显著提升了二羰基化合物的生成量,导致褐变程度加深,进一步说明超声技术有利于促进MR的进行^[48]。

4.2 高压和微波辅助

高压处理(high-pressure processing, HPP)可影响食品组分中的静电相互作用、氢键、疏水相互作用和范德华力^[49]。Li He等^[50]分别使用微波加热和传统油浴加热处理铵-葡萄糖体系发生MR,结果显示,微波加热可促进反应体系pH值的降低及葡萄糖的降解,效果优于传统油浴。然而,相比于超声技术而言,微波和高压对于MR的影响并不稳定。Ma Xiaojuan等^[51]使用高压处理氨基酸(赖氨酸或精氨酸)-糖(葡萄糖或果糖)溶液模型,结果显示,高压条件下赖氨酸与葡萄糖反应迅速,而精氨酸则较容易与果糖反应,HPP延缓了赖氨酸-糖模型体系MR的中间和最后阶段,对精氨酸-糖模型的影响则相反。根据反应物、反应体系和实验条件的不同,HPP对MR会产生不同的影响。还有研究发现,HPP可促进铵-葡萄糖反应体系MR的第1步,但随后步骤的反应速率降低^[52]。在不同高压和高温条件下的天冬酰胺-葡萄糖模型系统中,也发现了高压对MR的延缓作用^[53]。因此,目前辅助MR的物理方法多以超声技术为主,其他辅助方法有待进一步探索和改进。

5 副产物蛋白酶解物MRPs生理活性

MR除能赋予食品特殊风味与色泽,MRPs所具备的生理活性也一直受到人们的关注,大量研究发现MR过程中产生的物质,如类黑精、还原酮和挥发性杂环化合物等均对MRPs的抗氧化性有贡献。另外,MRPs同样能有效抑制一些革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌的生长。将通过MR制得的调味料添加到食品中,不仅能实现副产物的高效利用,还可使MRPs的抗氧化、抗菌活性在提高

品质、延长货架期方面得到充分应用。乔智飞等^[54]发现, 驴骨泥经MR制得的调味料具有良好的自由基清除能力和对常见致病菌的抑菌能力, 将驴骨泥调味料添加到调理肉饼中可改善风味, 并起到抑制微生物生长、蛋白质分解和脂质氧化的作用。Benjakul等^[55]将猪血浆蛋白分别与葡萄糖、果糖和半乳糖发生MR, 发现2%半乳糖MRPs比果糖和葡萄糖MRPs具有更强的还原能力和清除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基活性, 可见不同糖类的MRPs表现出的生理活性强弱各不相同。Jiang Wei等^[56]使用蛋白酶提取出蟹壳生物活性肽 (crab shell bioactive peptides, CSBPs), 并与果糖进行MR, 对CSBPs及其MRPs的抗氧化和抗菌活性进行评价, 结果表明, MR使得原本没有抗菌活性的CSBPs具有较强的抗菌活性, 且果糖含量和反应pH值越高, MRPs的抗氧化和抗菌活性越强。可见MR还有助于增强活性肽的抗氧化活性及抗菌活性。此外, 有学者研究发现, 鸡骨素酶解后产生的多肽能螯合钙离子, 促进人体对钙的吸收, 经MR后, 酶解液中的苦味物质含量减少, 不仅保留了螯合钙的能力, 还优化增强了酶解液的口感和风味^[57]。不难看出, 将MRPs添加到食品中可在一定程度上减少合成防腐保鲜剂的使用, 这些研究均为研制新型食品添加剂及具有生物活性的功能性调味品提供了新思路。

6 副产物MRPs加工方法

动物源副产物经酶解-MR生成的产物多以液体形式存在, 成分复杂。市场上流通的调味料不可避免地面临着销售、贮存等一系列问题, 为了符合消费者的需求, 通常需要复配其他辅料或添加剂并进行适当的处理, 以改善品质、提高贮藏性能, 最终得到理想的调味料终产品。这些处理包括对MR液进行浓缩、干燥, 根据调味料终产品的不同形式可采取不同的处理方式。

6.1 浓缩

浓缩通常用于生产液体或半固体形式的调味酱、调味膏, MR液经浓缩后, 小肽、游离氨基酸等呈味物质含量增加, 风味增强。方端等^[58]将牛骨酶解液与氨基酸、还原糖发生MR得到牛骨汁, 向牛骨汁中加入食盐、淀粉、辣椒等配料制成香骨酱, 发现浓缩4倍后的牛骨汁感官评分最高, 制得的香骨酱风味最佳。目前常用的浓缩方式包括常压浓缩和真空浓缩。常压浓缩即通过使溶液达到沸点, 水分以水蒸气的形式从溶液中分离出来, 一般在高温下进行, 对物料中热敏性成分破坏较大, 因此使用经常受限。与常压浓缩相比, 真空浓缩是在真空、低压条件下进行的操作, 此时水分沸点降低, 在较低的温度下即可实现溶液的浓缩, 避免了热敏性营养成分和风味物质的损失, 提高浓缩效果, 因此目前使用真空浓缩处理的较多。

6.2 干燥

制备固体调味料则需通过干燥处理, 常见的包括喷雾干燥和冷冻干燥。研究表明, 动物副产物酶解液经喷雾干燥后游离氨基酸含量增加, 优化了制备调味料的潜力^[59]。喷雾干燥还是制备微胶囊的主要方法。微胶囊技术是以固体、液体微粒或气体为芯材, 用聚合物膜将芯材包裹在内的一种技术。将MR液微胶囊化可制得风味保留时间更久、风味稳定性增强、便于保存的固体调味料粉末^[60]。影响喷雾干燥效果的因素主要包括进风温度、出风温度和雾化压力。常用的载体包括麦芽糊精和改性淀粉等。不少学者使用响应面法对喷雾干燥工艺进行优化, 得到的产品粉末产率高, 具有良好的风味。冯立斌^[61]以 β -环状糊精为载体, 对羊骨汤MRPs进行喷雾干燥, 确定羊骨汤粉喷雾干燥优化条件为进口温度170℃、排风温度90℃、塔内压力500 Pa, 该条件下制得的羊骨汤粉香气浓郁。

与喷雾干燥不同的是, 冷冻干燥使用的温度要低得多, 且是在没有氧气的情况下操作, 因此更能避免破坏热敏性成分和活性物质, 对开发、生产功能性调味料具有十分重要的意义^[62]。然而, 冷冻干燥所需时间长、对设备要求高、能耗高, 并且对风味成分有一定的影响, 限制了其在实际生产中的应用。将喷雾干燥和冷冻干燥相结合便成为喷雾冷冻干燥, 该技术兼具二者优点, 既避免高温对热敏性活性物质的破坏, 又可形成颗粒均匀规则、风味保留良好的粉状调味料。薛佳^[63]使用超声技术辅助喷雾冷冻干燥 (ultrasonic spray-freeze drying, USFD), 以弥补能耗高的缺陷, 制备海鲜调味粉, 结果显示, USFD制备的调味料粉体粒径小且均匀, 产品复水性好, 与喷雾干燥和冷冻干燥相比, USFD对样品中挥发性物质的种类和含量影响较小, 更好地还原了样品的风味特征。

7 结 语

动物源副产物中富含的蛋白质资源具有极高的利用价值, 作为人口大国, 我国对于调味料的需求量同样巨大。因此, 以动物源副产物为原料, 经过酶解-MR制备天然肉味或海鲜味调味品成为实现资源高值化利用的有效途径之一, 对保护环境和实现可持续发展具有十分重要的意义。动物蛋白酶解后可产生多种活性短肽, 经MR后活性更好, 在此基础上可制备功能性调味料, 既满足了消费者的食用需求, 又满足了健康需求, 为高值化利用动物源副产物提供了新思路。可见, 以动物源副产物制备调味品有利于实现农产品加工副产物资源利用的最大化、保护环境, 推动实现可持续发展态势, 这对我国食品工业、国民经济的发展均有极为重要的意义。



参考文献:

- [1] MULLEN A M, ALVAREZ C, ZEUGOLIS D I, et al. Alternative uses for co-products: harnessing the potential of valuable compounds from meat processing chains[J]. Meat Science, 2017, 132: 90-98. DOI:10.1016/j.meatsci.2017.04.243.
- [2] KANG L, ALIM A, SONG H. Identification and characterization of flavor precursor peptide from beef enzymatic hydrolysate by Maillard reaction[J]. Journal of Chromatography B, 2019, 1104: 176-181. DOI:10.1016/j.jchromb.2018.10.025.
- [3] 彭静, 李思图, 梁雨轩, 等. 浅述畜禽骨副产物开发肉味调味基料的赋香工艺[J]. 肉类工业, 2020(1): 49-53. DOI:10.3969/j.issn.1008-5467.2020.01.011.
- [4] USMANI Z, SHARMA M, AWASTHI A K, et al. Bioprocessing of waste biomass for sustainable product development and minimizing environmental impact[J]. Bioresource Technology, 2021, 322: 124548. DOI:10.1016/j.biortech.2020.124548.
- [5] WANG Wenli, ZHANG Long, WANG Zhengquan, et al. Physicochemical and sensory variables of Maillard reaction products obtained from *Takifugu obscurus* muscle hydrolysates[J]. Food Chemistry, 2019, 290: 40-46. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.03.065.
- [6] WANG Zhouli, CAI Rui, YANG Xiandong, et al. Changes in aroma components and potential Maillard reaction products during the stir-frying of pork slices[J]. Food Control, 2021, 123(1): 107855. DOI:10.1016/j.foodcont.2020.107855.
- [7] YU Min, HU Shudong, TANG Mingming, et al. Antioxidant activity and sensory characteristics of Maillard reaction products derived from different peptide fractions of soybean meal hydrolysate[J]. Food Chemistry, 2018, 243: 249-257. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.09.139.
- [8] 陈晓, 时海波, 杨恒, 等. 畜禽副产物蛋白质及其水解物的美拉德反应在食品加工中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4272-4277. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2019.13.041.
- [9] RUSTAD T, STORR I, SLIZYTE R. Possibilities for the utilisation of marine by-products[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(10): 2001-2014. DOI:10.1111/j.1365-2621.2011.02736.x.
- [10] 夏秀芳, 王锐. 骨素及其应用[J]. 肉类工业, 2007(7): 22-25. DOI:10.3969/j.issn.1008-5467.2007.07.012.
- [11] NAGAI T, SUZUKI N. Isolation of collagen from fish waste material: skin, bone and fins[J]. Food Chemistry, 2000, 68(3): 277-281. DOI:10.1016/S0308-8146(99)00188-0.
- [12] JONGJAREONRAK A, BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, et al. Isolation and characterisation of acid and pepsin-solubilised collagens from the skin of brownstripe red snapper (*Lutjanus vitta*)[J]. Food Chemistry, 2005, 93(3): 475-484. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.10.026.
- [13] XU Xinru, YU Mingguang, RAZA J, et al. Study of the mechanism of flavor compounds formed via taste-active peptides in bovine bone protein extract[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 137: 110371. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110371.
- [14] 邹利. 猪骨粉酶解液制备MRPs的抗氧化性及肉味香精的工艺研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013: 50-61.
- [15] CHEN Xiao, ZOU Ye, WANG Daoying, et al. Effects of ultrasound pretreatment on the extent of Maillard reaction and the structure, taste and volatile compounds of chicken liver protein[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127369. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127369.
- [16] 郭芳. 利用鲍鱼内脏蛋白制备海鲜调味品的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012: 33-43.
- [17] GUO Shanguang, ZHAO Mouming, WANG Jinshui, et al. Proteolytic degradation and amino acid liberation during extensive hydrolysis of porcine blood hemoglobin by protease admixture[J]. Journal of Food Process Engineering, 2010, 30(5): 640-659. DOI:10.1111/j.1745-4530.2007.00130.x.
- [18] 柳倩. 猪血酶解物热反应制备猪肉香精及其风味改善研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 47-54.
- [19] VASILCHENKO A S, ROGOZHIN E A, VASILCHENKO A V, et al. Novel haemoglobin-derived antimicrobial peptides from chicken (*Gallus gallus*) blood: purification, structural aspects and biological activity[J]. Journal of Applied Microbiology, 2016, 121(6): 1546-1557. DOI:10.1111/jam.13286.
- [20] 罗斌, 谢作桦, 邱波. 鸭血肉味香精微胶囊制备工艺研究[J]. 江西农业学报, 2017, 29(12): 98-101.
- [21] NNOLIM N E, OKOH A I, NWODO U U. Elucidation of coding gene and characterization of alkaline metallo-keratinase produced by acidophilic *Bacillus* sp. Okoh-K1 grown on chicken feather[J]. Environmental Technology and Innovation, 2021, 21: 101285. DOI:10.1016/j.eti.2020.101285.
- [22] 黄利华, 梁兰兰. 水产加工副产物高值化利用的研究现状与展望[J]. 食品安全导刊, 2019(30): 162-164. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2019.30.122.
- [23] HOU Yongqing, WU Zhenlong, DAI Zhaolai, et al. Protein hydrolysates in animal nutrition: industrial production, bioactive peptides, and functional significance[J]. Journal of Animal Science and Biotechnology, 2017, 8(3): 513-525. DOI:10.1186/s40104-017-0153-9.
- [24] 李祥, 李运涛, 魏尚洲. 酸水解蛋白质调味液安全生产工艺研究[J]. 中国酿造, 2004, 23(3): 11-15. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2004.03.004.
- [25] 王迪, 代蕾, 高彦祥. 多糖酶法改性研究进展[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(12): 134-140.
- [26] FAN Xiaoping, PENG Jing, LI Situ, et al. The influence of different enzymolysis methods on the components of enzymolysis products[J]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2020, 440: 022002. DOI:10.1088/1755-1315/440/2/022002.
- [27] SMID E J, LACROIX C. Microbe-microbe interactions in mixed culture food fermentations[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2013, 24(2): 148-154. DOI:10.1016/j.copbio.2012.11.007.
- [28] KIM I M R, KAWAMURA Y, LEE C H. Isolation and identification of bitter peptides of tryptic hydrolysate of soybean 11S glycinin by reverse-phase high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(8): 2416-2422. DOI:10.1111/j.1365-2621.2003.tb07039.x.
- [29] 余江泳, 李晓瑞, 刘贵珊, 等. 不同蛋白酶对复合骨素酶解液呈味物质的影响[J]. 肉类研究, 2020, 34(5): 1-5. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20200314-069.
- [30] CHIANG J H, LOVEDAY S M, HARDACRE A K, et al. Effects of enzymatic hydrolysis treatments on the physicochemical properties of beef bone extract using endo- and exoproteases[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2019, 54(1): 111-120. DOI:10.1111/ijfs.13911.
- [31] CLARA B S F, ALAN C, MICHELLE M A, et al. Production of bioactive peptide hydrolysates from deer, sheep, pig and cattle red blood cell fractions using plant and fungal protease preparations[J]. Food Chemistry, 2016, 202: 458-466. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.02.020.
- [32] 吴勤民, 潘道东, 刘琛. 双酶分步水解鹅骨泥工艺的优化[J]. 中国调味品, 2015, 40(6): 27-31. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2015.06.007.

- [33] YAMAGUCHI S, NINOMIYA K. Umami and food palatability[J]. The Journal of Nutrition, 2000, 130: 921-926. DOI:10.1007/978-1-4615-4693-1_36.
- [34] 陈德慰, 苏键, 刘小玲, 等. 广西北部湾3种贝类中主要呈味物质的测定及呈味作用评价[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 165-168.
- [35] SIMONE T, ANDREAS D, THOMAS H. A series of kokumi peptides impart the long-lasting mouthfulness of matured Gouda cheese[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(4): 1440-1448. DOI:10.1021/jf803376d.
- [36] DONG Xianbing, LI Xia, ZHANG Chunhui, et al. Development of a novel method for hot-pressure extraction of protein from chicken bone and the effect of enzymatic hydrolysis on the extracts[J]. Food Chemistry, 2014, 157: 339-346. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.02.043.
- [37] VILLAMIL O, VÁQUIRO H, SOLANILLA J F. Fish viscera protein hydrolysates: production, potential applications and functional and bioactive properties[J]. Food Chemistry, 2017, 224: 160-171. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.12.057.
- [38] 丁小燕, 张雯, 倪莉, 等. 双酶水解鸡骨泥的工艺优化[J]. 食品与机械, 2018, 34(1): 205-208. DOI:10.13652/j.jissn.1003-5788.2018.01.041.
- [39] MARTINEZ-ALVARENGA M S, MARTINEZ-RODRIGUEZ E Y, GARCIA-AMEZQUITA L E, et al. Effect of Maillard reaction conditions on the degree of glycation and functional properties of whey protein isolate: maltodextrin conjugates[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 38: 110-118. DOI:10.1016/j.foodhyd.2013.11.006.
- [40] BEGUM N, RAZA A, SONG H, et al. Effect of thermal treatment on aroma generation from bovine bone marrow extract during enzymatic hydrolysis[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43(10): e14105. DOI:10.1111/jfpp.14105.
- [41] 黄珊, 王修俊, 刘佳慧, 等. 贵州三穗鸭鸭骨酶解液美拉德反应条件优化及挥发性风味物质分析[J]. 中国酿造, 2019, 38(9): 117-123. DOI:10.11882/j.jissn.0254-5071.2019.09.023.
- [42] XU Xinru, ZHENG Yingying, SONG Huanlu, et al. The effects of enzymatic hydrolysis degree of bovine bone marrow extract on flavor generation via the Maillard reaction[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(1): 521-535. DOI:10.1007/s11694-018-9966-2.
- [43] 公敬欣, 曹长春, 侯莉, 等. 热反应肉味香精制备体系半胱氨酸产生肉香味的初始Maillard反应途径[J]. 中国食品学报, 2016, 16(2): 68-75. DOI:10.16429/j.1009-7848.2016.02.011.
- [44] CAO Changchun, XIE Jianchun, HOU Li, et al. Effect of glycine on reaction of cysteine-xylose: insights on initial Maillard stage intermediates to develop meat flavor[J]. Food Research International, 2017, 99: 444-453. DOI:10.1016/j.foodres.2017.06.012.
- [45] LI Zhiyu, ZHENG Yimei, SUN Qian, et al. Structural characteristics and emulsifying properties of myofibrillar protein-dextran conjugates induced by ultrasound Maillard reaction[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 72: 105458. DOI:10.1016/j.ultsonch.2020.105458.
- [46] WU Di, WU Chao, MA Wuchao, et al. Effects of ultrasound treatment on the physicochemical and emulsifying properties of proteins from scallops (*Chlamys farreri*)[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 707-714. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.11.032.
- [47] HIGUERA-BARRAZA O A, TORO-SANCHEZ D C L, RUIZ-CRUZ S, et al. Effects of high-energy ultrasound on the functional properties of proteins[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 31: 558-562. DOI:10.1016/j.ultsonch.2016.02.007.
- [48] YU H, SEOW Y X, ONG P C K, et al. Kinetic study of high-intensity ultrasound-assisted Maillard reaction in a model system of *D*-glucose and glycine[J]. Food Chemistry, 2018, 269: 628-637. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.07.053.
- [49] DHAKAL S, GIUSTI M M, BALASUBRAMANIAM V M. Effect of high pressure processing on dispersive and aggregative properties of almond milk[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(11): 3821-3830. DOI:10.1002/jsfa.7576.
- [50] LI He, WU Chunjian, YU Shujuan. Impact of microwave-assisted heating on the pH value, color, and flavor compounds in glucose-ammonium model system[J]. Food and Bioprocess Technology, 2018, 11(6): 1248-1258. DOI:10.1007/s11947-018-2093-6.
- [51] MA Xiaojuan, GAO Jinyan, TONG Ping, et al. Tracking the behavior of Maillard browning in lysine/arginine-sugar model systems under high hydrostatic pressure: high pressure affects Maillard reaction in model systems[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(15): 5168-5175. DOI:10.1002/jsfa.8398.
- [52] KRISTEL D V, IESEL V D P, ANN V L, et al. The effect of high pressure-high temperature processing conditions on acrylamide formation and other Maillard reaction compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(22): 11740-11748. DOI:10.1021/jf102697b.
- [53] GUAN Yongguang, YU Pei, YU Shujuan, et al. Effects of pressure on the glucose-ammonium sulphite caramel solutions[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 596-601. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.01.049.
- [54] 乔智飞, 李威伟, 朱迎春, 等. 驴骨泥调味料的抗氧化性、抑菌性及其在调理肉饼中的应用[J]. 肉类研究, 2020, 34(11): 32-37. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20201005-237.
- [55] BENJAKUL S, LERTITTIKUL W, BAUER F. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-sugar model system[J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 189-196. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.10.019.
- [56] JIANG Wei, LIU Yu, YANG Xianqing, et al. Antioxidant and antibacterial activities of modified crab shell bioactive peptides by Maillard reaction[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 2730-2743. DOI:10.1080/10942912.2018.1561463.
- [57] 黄思瑶, 张雨, 连一莲, 等. 鸡骨素体外促钙吸收及其美拉德风味研究[J]. 中国食品添加剂, 2018(12): 172-179. DOI:10.3969/j.jissn.1006-2513.2018.12.021.
- [58] 方端, 马美湖, 蔡朝霞. 牛骨酶解物制备特色调味料的研究[J]. 肉类研究, 2009, 23(4): 18-27.
- [59] 赵兰, 黄金城, 赖丽清, 等. 虾味调味品喷雾干燥工艺的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2018(8): 10-17. DOI:10.7633/j.jissn.1003-6202.2018.08.004.
- [60] GUO Jiayue, LI Peilong, KONG Lingyan, et al. Microencapsulation of curcumin by spray drying and freeze drying[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 132: 109892. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109892.
- [61] 冯立斌. 羊骨源性调味料加工工艺技术研究与产品开发[D]. 南京: 南京农业大学, 2014: 58-57.
- [62] REINECCIUS G. Use of proteins for the delivery of flavours and other bioactive compounds[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 86: 62-69. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.01.039.
- [63] 薛佳. 超声波喷雾-冷冻干燥技术在高汤调味粉体制备中的应用[D]. 大连: 大连工业大学, 2018: 75-79.