

# 酱油色泽的生成与生产工艺

包 启 安

酱油的色泽主要是来自氨基化合物和糖（特别是戊糖）的褐变反应。褐变反应可分为非酶的褐变反应和酶的褐变反应；非酶褐变反应又有非氧化加热褐变反应（非氧化褐变）及氧化褐变反应之分。根据目

前的研究成果来看，酱油的色泽主要是非氧化加热褐变反应，酱油生产过程（制曲、发酵、加热杀菌）中所生成的色泽绝大部分是在非氧化加热褐变反应中形成的。而氧化褐变反应主要是在包装后贮存使用时发生。过去认为

非氧化加热反应，氧化褐变反应都是麦氏反应，但由于对色生成的机理的深入研究，发现麦氏反应已有许多地方不能说明氧化褐变反应的机理。至于酶的褐变反应，只有曲中所生成的酪氨酸酶与酱油的色泽有关外，其他有关研究尚不多见。现着重谈谈①酱油色泽生成的机理；②色泽与酱油质量及原料利用率的关系。

## 一、褐变反应的机理

### 1. 非氧化加热褐变的机理

加热还原糖与氨基酸发生褐变现象，最早为麦氏所研究出来的，所以又叫麦氏反应，是酱油色素生成的主要反应。其反应机理以葡萄糖为例（见图1）。

在上述麦氏反应系中生成的各种 $\alpha$ -二羰基化合物与 $\alpha$ -氨基化合物之间发生Strecker分解反应而生成氨基还原酮。这一产物又与氨基酸反应生成类黑素（melanoiclin）其典型反应中的中间体3-脱羧

葡萄糖肟（glycozone）类、糠醛类在酱油中就被检出过，其反应途径如图2。

根据这一脱羧反应，生成比原始反应物氨基酸少一个碳的醛和氨基还原酮。这里生成的醛与食品的香

气有关。2个分子氨基还原酮环化后生成吡嗪类化合物（见图2），也是食品加热时的香气成分。因此麦氏反应是生成色的反应，同时又是使食品具有香气的重要反应。

影响褐变反应的主要因素是：羰基化合物

和氨基化合物的含量、pH、温度、氧、金属离子的存在等。麦氏反应的速度，因糖及氨基酸的种类而不同：如表1所示。羰基化合物中，褐变性最强的是具有 $\text{CH}_3\text{C}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ 结构的 $\alpha$ 、 $\beta$ 不饱和醛， $\alpha$ -二羰基化合物的褐变速度也很快，酮类最慢。还原糖的

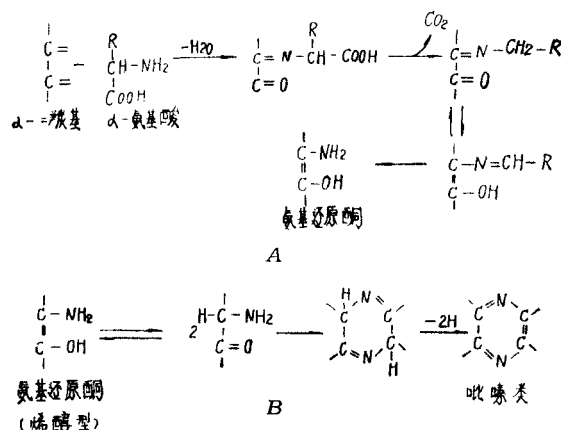


图2 氨基还原酮生成吡嗪化合物的过程

表 1 糖与氨基酸的褐变 (0.2mol, 70°C, 41小时)

| 氨基酸   | 糖 CIE | 木 糖   |       |                | 阿 拉 伯 糖 |       |      | 葡 萄 糖 |       |                |
|-------|-------|-------|-------|----------------|---------|-------|------|-------|-------|----------------|
|       |       | x     | y     | V <sub>y</sub> | x       | y     | V/y  | x     | y     | V <sub>y</sub> |
| 甘氨酸   |       | 0.372 | 0.357 | 9.09           | 0.342   | 0.856 | 9.43 | 0.313 | 0.321 | 9.76           |
| β-丙氨酸 |       | 0.616 | 0.339 | 3.15           | 0.562   | 0.420 | 5.59 | 0.341 | 0.359 | 9.36           |
| 缬氨酸   |       | 0.459 | 0.442 | 7.95           | 0.354   | 0.370 | 9.34 | 0.314 | 0.320 | 9.75           |
| 天门冬氨酸 |       | 0.396 | 0.416 | 9.02           | 0.347   | 0.365 | 9.43 | 0.315 | 0.320 | 9.66           |
| 谷氨酸   |       | 0.467 | 0.461 | 8.08           | 0.429   | 0.445 | 8.64 | 0.317 | 0.325 | 9.75           |
| 赖氨酸   |       | 0.568 | 0.417 | 5.40           | 0.503   | 0.433 | 6.90 | 0.326 | 0.338 | 9.70           |
| 精氨酸   |       | 0.338 | 0.348 | 9.51           | 0.321   | 0.330 | 5.75 | 0.313 | 0.318 | 9.70           |

吡喃糖环被打开, 成为醛型物之后, 就发生麦氏反应而褐变。戊糖具有强烈的易褐变活性, 其褐变速度约为己糖的10倍。各种糖类的褐变速度如下: D-核糖 > L-阿拉伯糖 > D-木糖 > D-半乳糖 > D-甘露糖 > D-葡萄糖 > 二糖类。氨基化合物的褐变速度为肽 > 氨基酸 > 蛋白质。单独的氨基化合物很不容易褐变, 如与羰基化合物共存, 褐变反应就得到促进。

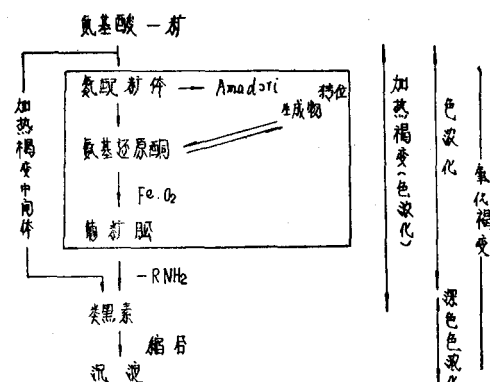
pH对麦氏反应的速度影响很大, 在 pH > 3 时 pH 愈大, 褐变速度也愈大。抗坏血酸在 pH 3 最稳定, 碱性愈强则愈不安定, 易于褐变。麦氏反应受温度影响最大, 温度愈高, 反应速度也愈大。10°C 之差褐变速度就差 3~5 倍。

## 2. 氧化褐变反应的机理

氧化褐变反应是糖和氨基酸在空气存在或通气条件下进行的。所生成的色素较非氧化加热褐变所生成的色深而发黑, 而且褐变速度也较快。用 Sephadex G25 进行分划已褐变液时, 分子量大的部分较分子量小的为多。这也证明了氧化褐变反应主要是由于氧的作用而使生成的褐色素进一步缩合而成更大分子的黑褐色素。另外, 通气于 N-葡萄糖基 N-丁胺甲醇溶液进行褐变时, 生成的葡糖胺 (glycozone) 显著增加, 较通氮的约多 2 倍, 证明了氧的促进作用。在铁离子和氧存在下, 葡萄糖、β-丙氨酸的褐变反应是果糖胺所生成的葡糖胺以铁离子作触媒的氧化反应。桥场先生认为糖和氨基酸的氧化褐变反应中, 羰基化合物、木糖、3-脱氧葡萄糖并未直接参与褐变反应, 而是在褐变反应中所生成的 Amadori 化合物在氧存在下的褐变; 铁离子是这个反应的催化剂。因此氧化褐变主要是在加热褐变反应之后发生, 与糖和氨基化合物无直接关系, 而是生成氮配糖体之后的中间生成物的反应。从氮配糖体经过 Amadori

转位生成物生成葡糖胺后的褐变。(见图 3)。

在这一反应中, 生成的类黑素以及在加热褐变时生成的类黑素因氧而缩合, 变成氧化褐变反应特有的暗黑色调的色素。关于这方面的研究仍有许多尚待研究之点。



(□ 内是氧化褐变中间物)

图 3 非酶氧化褐变机理

## 二、酿造过程中色的生成

根据日本的研究, 假定酱油成品的色为 100%, 日本浓口酱油 (深色酱油) 在熟成中生成 40~50%, 加热 (熬油) 中生成 50~60%; 淡口酱油 (浅色酱油) 约有 70% 在熟成中生成。熟成中的色约 30% 是在制曲过程中生成。至于白酱油的色推论大部分是在制曲中生成的色。在日本稀发酵工艺中的褐变反应几乎全部是氨基化合物和糖的反应。

### 1. 原料处理及制曲的褐变

酱油的主要原料日本为脱脂大豆和小麦。目前我国多用脱脂大豆和麦麸。我国脱脂大豆的蒸煮仍以加

压 ( $0.5 \sim 1 \text{ kg/cm}^2$ ) 蒸煮 20 分钟的操作法较多。日本脱脂大豆蒸煮时加压多在  $1 \text{ kg/cm}^2$  以上, 大厂多采用短时间高温连续蒸煮法, 中小企业也在向这一方向迈进。压力愈大时间长些就会使戊糖变化成为易褐变的水溶性戊糖, 因而制出的酱油色泽较浓。我国酱油多用含戊糖较多的麦麸, 其配比大致占  $30 \sim 40\%$ , 因而在  $1 \text{ kg/cm}^2$  压力下蒸煮  $20 \sim 30$  分钟, 就会比使用小麦或面粉所生成的易褐变的戊糖多得多。这就是目前很多工厂获得深色酱油的一项重要措施。蒸煮过程中所生成的易褐变戊糖和水溶性戊糖, 将成为发酵过程中褐变反应的原料。脱脂大豆和麦麸中的蛋白质和水溶性戊糖, 在蒸煮时发生加热褐变反应, 但所生成的色不溶于酱醪, 将变成与酱油色泽无关的物质, 因此强调原料处理时产生色的作法是无益的。过去原料处理曾进行过留釜过夜才出料的工艺, 这不仅影响了酱油的质量, 还降低了原料利用率和营养价值。同样, 蒸煮温度过高或时间过长, 虽能增加色泽, 但会降低大豆的营养价值和原料利用率。其原因是蛋白质中游离氨基酸与糖发生褐变反应。所生成的糖和蛋白质的结合物既不能再为酶所分解, 也不能为人体消化吸收。另外, 赖氨酸、精氨酸、组氨酸、蛋氨酸等都会被破坏。

此外, 在蒸煮过程中, 能变成褐变物质的糖类愈多, 氨基化合物也就随着消耗得愈多, 变成色素。对脱脂大豆和小麦的不同配比所酿造出的生酱油进行了色调和着色度的测定, 结果表明: 随着脱脂大豆配比的增加, 色调发红而鲜艳; 色度也深, 只用小麦酿造的色调发黑, 着色度也浅。由此证明脱脂大豆是生成酱油红褐鲜艳色泽所不可缺少的。

如果原料配比中麦麸的比重大, 尤其是原料处理的条件强烈 (温度高、时间长等) 时, 如前述产生大量的易褐变戊糖, 必然要和原料中的游离氨基酸或氨基化合物反应, 消耗相对应的蛋白质成分。目前酱油工业采用的高温、短时间蒸煮、急剧冷却的工艺所得的蒸料其色泽非常浅, 而其原料利用率又相当高的原因, 除去变性较理想外, 未生成糖和蛋白质结合物而使蛋白质变性, 和未生成为酶所不能分解的色素有关。

焙炒小麦时也发生褐变反应, 日本生产浓口酱油焙炒温度约  $200^\circ\text{C}$ 。而火力愈弱, 熟成后的酱油色泽就愈浅, 这种处理方法普遍应用于淡口酱油的生产, 其原因可能是由于火力弱,  $\alpha$  化程度较浅, 戊糖在熟成中难于变成可溶性的原故。

发生褐变反应所需的氨基酸及糖、还原酮类、羰基化合物等、由于制曲过程中霉菌的作用都已生成。尤其是蛋白水解产物、肽及氨基酸、淀粉原料水解产物 (如可溶性糖) 大量生成, 完成了在发酵熟成中进行褐变反应的一切准备条件。成品水浸出液的浓度, 与制曲条件有关, 一般地说, 高温制曲的色泽较浓, 所以这也成为提高酱油色度的措施。如图 4 表示了制曲时间和曲中戊糖的关系, 原料中的戊糖在制曲过程中要有  $50\%$  左右分解。温度愈低分解得愈多, 结果是参与褐变反映的可溶性戊糖愈少。因此, 一般冬季制曲温度较低, 所以熟成后酱油的色较浅。日本利用这一原理用含戊糖少的原料小麦蛋白为原料生产浅色酱油或白酱油。

## 2. 酱醪发酵熟成过程中的褐变

制醪发酵时在曲中所生成的溶性成分都进入酱醪, 随着发酵的进行, 又不断生成很多可变成色素的前体物质, 因此在这阶段是色素生成的重要时期, 固态发酵在短时期内就能生成较深的色泽, 充分说明了这一点。

形成酱油色素的糖类主要是戊糖。原料小麦或麦麸中所含大量的半纤维素, 在制曲过程中被曲霉的聚戊糖分解酶分解而生成戊糖 (主要是木糖和阿拉伯糖), 因此制曲中半纤维素分解的愈好, 并且可溶性戊糖含量多的曲子生成色素就愈多。色度是与始发木糖及  $\beta$ -丙氨酸的浓度成正比的。随着褐变的进行, 木糖的减少很显著, 而  $\beta$ -丙氨酸的减少较缓慢, 这可能是因为氨基酸与戊糖反应是要经过氮配糖体到变成类黑素这样一个漫长阶段的缘故 (参考图 1)。添加葡萄糖于戊糖或与中间体共存的酱油中, 反而起抑制变褐的作用。这一现象在添加甜酒 (捞糟) 于淡口酱油时就可以看到。

参加褐变反应的含氮化合物主要是氨基酸、肽和胺。酱油中的氨基化合物中约有  $10\%$  左右的肽 (大都是二肽), 起着重要的褐变作用。占  $0.2\%$  左右的氨态氮也是褐变成分之一。铵盐与糖反应生成咪唑衍生物及吡嗪衍生物, 这些化合物都从酱油中检出过。分解不完全的蛋白质对褐变影响之大可由表 2 试验得到说明。表中所列未完全分解的肽溶液是曲霉加水分解大豆的水解液。

总之, 由于原料分解成分的褐变, 决定于溶解状态的 T.N 或 F.N 以及戊糖的含量, 换言之, 戊糖及 F.N 愈多, 愈易生成色素; 色素生成得愈多, 酱油中所含 F.N 相应地也愈少。这是很易理解的。

表 2 肽及氨基酸与木糖的褐变

| 氨基化合物           | 褐变量   |
|-----------------|-------|
| 甘氨酸             | 0.144 |
| Glg—Gly         | 1.503 |
| Gly—Gly—Gly     | 0.518 |
| Gly—Gly—Gly—Gly | 0.632 |
| $\alpha$ -丙氨酸   | 0.107 |
| Ala—Ala         | 0.606 |
| 肽溶液             | 0.156 |

在酱油熟成过程中的褐变反应中,糖醛3-脱氧葡萄糖是比较重要的着色中间产物,后者在制曲阶段尚未生成,随着发酵的进行急速增加,但在最终的醪中含量并不高,这是由于其极易褐变而迅速变褐的缘故。

酱油中所含的糖醛,在酿造过程中并没有很大的变化,固态发酵酱油中较稀发酵的要多些,在稀发酵后期,就只有少量的减少,但色泽变浓。加热生酱油后,糖醛的含量就显著地增加,色泽也浓厚起来。表3证明了糖醛是着色中间产物。

表 3 糖醛对酱油着色的影响

| 糖 醛<br>% | 着 色 度 |       | 着色比率  |
|----------|-------|-------|-------|
|          | 通气前   | 通气后   |       |
| 0.000    | 0.847 | 7.016 | 1.025 |
| 0.001    | 0.847 | 7.737 | 1.130 |
| 0.001    | 0.847 | 7.860 | 1.151 |
| 0.005    | 0.847 | 8.141 | 1.190 |
| 0.010    | 0.847 | 8.280 | 1.120 |

四方及茂田井等从色调方面探讨了发酵熟成的褐变,发现淡口酱油用水稀释后的色相变化完全一致。这就说明了酱油的变褐反应,单纯是色素在量方面的增加。这在32°C左右温度的稀发酵是典型的非氧化加热褐变反应。

### 3. 加热过程中的褐变

由于稀发酵的温度较低,在常温下需2个月其大部分才能变成褐红色色素或中间体。此过程中,小麦或麦麸中的聚戊糖被酶分解成戊糖,特别是木糖溶入酱油。因此在生酱油中已生成大量的褐变中间体,经过加热即迅速褐变。温酿固态发酵由于温度较高,而且有氧存在,使反应迅速进行,到生酱油加热时,大部分色素均已形成,而褐变中间体含量也较少,所以不象稀发酵加热过程中褐变那样显著。反应进行的程

度,因温度和空气量而不同,温度和褐变速度的关系大致一直线,接近常温时,每上升10°C褐变速度约为3倍,加藤等添加戊糖于酱油中,加热至80°C其褐变反应进行明显,色度增加而戊糖逐渐减少。而其中的3-脱氧葡萄糖迅速增加,而后又急剧减少。由此可以判断加热杀菌的褐变主要是经过3-脱氧葡萄糖而生成类黑素的反应。

在80°C的褐变反应时,即使有氧存在,其褐变反应的色相与非氧化褐变一样;但在50°C所进行的褐变,由于氧的影响而色调变得发育。根据茂田井等的研究也同样认为68°C以上的温度,其褐变的色相并不受氧的影响。由此看来,80°C加热的褐变是以加热褐变为主,但在分离沉淀渣滓过程中加热褐变及氧化褐变可能是同时进行的。

关于酱油色素,黑野等曾证明是 $C_{27}H_{18}O_{12}N_2$ 最近从非透析物质中得到了分子量为8,700的色素,茂田井等分离到分子量600~4,300的8种色素。

## 三、贮存中色的变化(氧化褐变)

酱油在密封状态下瓶装保存,色泽变化较少。30°C3个月色泽的变浓只不过增加20%左右。4A值也没有什么变化。如果不接触空气,在40°C保存时,3DG显著增加。从这点看来,在这种条件下的褐变,应该是加热褐变。但是如果在家庭里,一旦开瓶就会迅速褐变,而且黑色化。与此同时,味及香气均要劣化,这应该是过度褐变。

小泽等曾用瓶装淡口酱油2公升研究了色泽变化情况,在28°C贮存35天,其色度正好较原来的深了两倍。浓口酱油的色泽浓化虽较淡口的差些,但也是在逐渐深化。同时对家庭用的小包装酱油,在不同温度下的褐变情况作了试验。一般说,塑料桶包装要较瓶装的褐变速度快,这是由于塑料桶的空气透过性较好的缘故。

开栓后黑化迅速是因为加速了氧化褐变反应。桥场从酱油中分离出了五种Amadori转位生成物,这些成分是在熟成过程中生成的。与氧接触后即迅速褐变。打开瓶的酱油常在糖油面与瓶壁接触地方生成黑色环,就是这种褐变反应的产物。与空气接触即发生氧化褐变,和加热褐变的反应机理不同,Amadori转位生成物经过葡萄糖胺而生成类黑素,这些类黑素更进一步缩合而黑化,这是氧化褐变的主要反应,可谓褐变反应的过程。

## 四 色泽与酱油的质量 和原料利用率

酱油的色香味应该是从合理的生产工艺取得的，三者之间并没有对立的矛盾。如果发生严重的矛盾，那么只能说是工艺的不合理。传统的酱油生产方法就是很自然地将三者统一起来的工艺。老法生产酱油是用晒酱法，以大豆为主要原料，在完全受自然气温左右的发酵温度和比较浓稠的酱醪条件下进行酿制，色香味自然形成。一般地说成品色泽较目前温酿法成品的色泽要浅，但滋味鲜美，香气醇厚。为了适应消费者要求深色产品，有时还要添加一些糖色。温酿稀发酵工艺基本也是这样，虽然也有到后期提高温度以增加色的生成的工艺，但由于温度不算过高，醪为较稀状态，生色成分的浓度较固态发酵低得多，还不是过度褐变，所以这种酱油的色泽呈鲜艳的红棕色，味道较鲜美。固态发酵如果制醪用水量适当，温度不过高，时间不太长，将这三项主要工艺条件合理选定，基本上也能作到。因为这些工艺条件并未发生过度褐变。为了提高酱油质量和原料利用率，首先要克服片面追求色泽的倾向，执行合理的工艺是很重要的工作。

目前我国生产的是深色的酱油。确实，用深色酱油来调理菜肴的色泽是一般的需要，以往加用糖色就不觉得有什么问题，完全可以满足要求。自从1975年全国酱油产销会上规定不使用酱色后，很多产品色泽达不到用户要求，于是就采用许多措施，如增加麦麸用量，以增加糖分；采用较高制曲温度；制醪时采用较低的拌水量，以提高生色物质的浓度；提高发酵温度；延长发酵周期；翻倒酱醪供给氧气等等。现在我们就根据酱油色泽生成的原理和酿造过程中色的生成途径，剖析一下这些措施对酱油质量和原料利用率等方面的影响。

### 1. 原料与色泽

酱油的红色素主要来自大豆，而小麦中的戊糖成份的色调偏黑。小麦及面粉中所含的戊糖少，面粉中更少。所以制出酱油色淡，根据需要可加糖色以弥补其不足。日本淡口酱油为了使产品色浅还在各工序上采取措施。浓口酱油有1/2加糖色。我国酱油过去用大豆及面粉作原料，其色泽鲜艳，但需添加糖色。由于粮食紧张，后来改用麦麸及脱脂大豆，个别地区有添加豌豆和麦麸的。麦麸含戊糖多，所以加深了酱油的色泽。有些地方增加麦麸用量以获得浓色酱油，但

因麦麸的色调发黑，如使用过多常使色泽发黑。另外，也相应的会消耗大量氨基化合物以生成色，降低含氮化合物的成分，另外还会造成N/C比的失调，这是应该注意的问题。

### 2. 采用较高制曲温度

目前我们多采用较高温度的制曲法，一般制曲温度在32~35℃，个别的控制在40℃左右。这种制曲方法，由于温度高，麦麸中所含大量聚戊糖和半纤维素，为霉菌分泌的酶分解成可溶性及易褐变的戊糖，主要是木糖及阿拉伯糖（使用纤维素酶时产生得更多），构成了生成酱油色素的基本物质基础，而低温制曲（一般在20~25℃），戊糖的分解要少得多，因此在同一条件下制出的酱油色泽要较高温制曲生产的酱油色浅。为了达到色泽要求，有的厂特意提高制曲温度，其道理就在这里。但是它的弊病在于降低了蛋白水解酶的活性，因为蛋白水解酶生成的最适温度是25℃，而且还需要较多的水分，而一般高温制曲的水分已然减少很多，这与酶活低也有很大关系。因此日本现在多采用低温制曲，以提高蛋白酶活性。高温制曲增加了色，而降低了蛋白酶活性，是得不偿失的。这也是我们质量方面以及原料利用率低于日本的主要原因之一。

### 3. 减少制醪时的用水量

褐变反应同一般的化学反应一样，参加反应的物质浓度愈大，反应速度也愈快，几乎成一直线关系。因此制醪时的用水量对色的生成来讲，是工艺过程中的一项重要控制条件。

根据用水量对酱醪质量的影响可分为：小水型（50~65%）、中水型（70~110%）及大水型（120~160%）三种（这里的用水量是指无水曲100份应加的水而言）。目前我们所采取的用水量大多属于小水型或中水型的下限，主要是为保证色泽的生成所采取的，其缺点是成熟酱醪呈暗褐色而发黑，有强烈的焦糊气味，制出的酱油色浓而发乌，缺乏明亮的鲜艳感。鲜味不足，后味不长，有时还带有苦味。这些缺点与温度的提升成正比。这好象是为了达到浓色，不得已所采取的措施。但是为了提高原料利用率，增加酱油滋味似应向中水型的上限改进。这样成熟的酱醪是呈褐色而鲜艳，接触空气的表面也还是一层暗红色，而且这层氧化褐色层也不厚，色泽不发黑，没有焦糊气味，而有甜香气味，滋味也较鲜，这是因为水份大，分解出的氨基酸多且未变成色。酱油的收率也较高。这是解决目前酱油质量差的重要措施。

#### 4. 提高发酵温度

麦氏反应的褐变速度受温度的影响较大。这点由我国目前所采用的固态发酵得到很好的说明。现在普遍实行的固态发酵温度是40~45°C，一般发酵周期是21天，无盐发酵只要3~4天，实际上成分的水解是不需要这么长的时间，到后期分解产物的增长就逐渐迟缓下来，这一阶段主要是色素的形成。有时为了达到一定的色度，不能延长发酵周期就提高发酵温度。目前很多厂采用先低后高的发酵温度管理法，使其产生色素是主要目的。这样当然可以促进麦氏反应的进程，产生浓厚的红褐色，使温度过高或时间过长，这一反应就并不完全是氨基化合物和糖的反应，而是其中间生成物的继续反应，甚至是已生成的类黑素的缩合反应，成为更大高分子化合物，随着分子量的增加色调发暗黑。而且糠醛也进一步反应，生成了浓厚的褐色，有的厂为了提高色度不但采用高温、延长发酵时间，而且翻倒酱醅，供给氧气，促进这一反应的进行。这种反应已不是氨基化合物和糖类的褐变反应，而是氧化褐变反应，已生成的色素继续缩合生成色调黑的高分子化合物，不是色素量的增加，而是褐变向深度变化的过程。这样产生的色泽，缺乏鲜艳的红色感而是暗色，同时会产生苦涩滋味。我称这种现象为过度褐变。片面地强调色泽必然破坏正常工艺的平衡，结果降低了产品感官方面的质量。

以上为了叙述方便起见，按四项主要工艺条件分别进行探讨的。在实际生产过程中，它们之间是有密切联系、互为因果、甚至起到相乘效果，促进了褐变反应的正常进行，有时会发生过度褐变反应。因此在探讨褐变工艺时，应有机地考虑全面工艺条件，切不可孤立地去看。过度褐变是著者根据酱油色泽生成的原理探讨生产工艺所提出的说法，至于其测定法尚待研究。

在加热褐变反应生成色泽过程中大豆分解物可以通过 Amberlite IR-120 划分为被吸附的氨基酸部分和不被吸附的糖部分，吸附物可用 5NNH<sub>4</sub>OH 加以洗脱。这两部分就是加热生成褐变物质的前体，在氨基酸部分所生成的色，相当于大豆75%、小麦25%；在糖部分，大豆及小麦分别为44%及56%。脱脂大豆与小麦生成色素的作用比例与氨基酸部分的全氮与糖部分的戊糖比例大体是一致的。因此脱脂大豆与小麦生成的作用比大约是60%及40%。由这一事实可以说明酱油色的生成，脱脂大豆的作用是主要的，小麦的作用较脱脂大豆的作用要小。因此，认为酱油的色泽

主要是由脱脂大豆的水解物氨基酸所生成，而且其耗用量较小麦或麦麸多。由此也可知深色酱油所耗用的糖及氨基酸很多，而且氨基酸耗费得愈多，必然降低氨基酸的含量，影响原料利用率。氨基酸在褐变反应中的损失，由表3亦可得到说明。

表 4 氧化及加热褐变中酱油的氨基酸

| 氨基酸     | 对 照<br>p.p.m<br>/ml | 氧化后①<br>p.p.m<br>/ml | 损失率  | 加热后②<br>p.p.m<br>/ml | 损失率  |
|---------|---------------------|----------------------|------|----------------------|------|
| 天门冬氨酸   | 34.2                | 32.3                 | 5.6  | 34.2                 | 0.0  |
| 苏 氨 酸   | 23.9                | 20.8                 | 13.0 | 23.6                 | 1.1  |
| 丝 氨 酸   | 37.1                | 33.1                 | 10.7 | 36.8                 | 0.7  |
| 谷 氨 酸   | 84.9                | 80.3                 | 17.3 | 61.4                 | 2.7  |
| 脯 氨 酸   | 22.0                | 18.6                 | 15.2 | 22.0                 | 0.0  |
| 甘 氨 酸   | 32.4                | 28.0                 | 13.0 | 28.5                 | 12.1 |
| 丙 氨 酸   | 58.5                | 37.7                 | 36.6 | 58.1                 | 0.6  |
| 缬 氨 酸   | 37.4                | 25.1                 | 32.9 | 37.4                 | 0.0  |
| 蛋 氨 酸   | 8.8                 | 5.6                  | 36.1 | 8.4                  | 5.1  |
| 异 亮 氨 酸 | 33.9                | 26.3                 | 22.4 | 33.9                 | 0.0  |
| 亮 氨 酸   | 52.9                | 39.5                 | 25.3 | 52.0                 | 1.7  |
| 苯 丙 氨 酸 | 24.0                | 14.7                 | 38.9 | 24.0                 | 0.0  |
| 赖 氨 酸   | 35.7                | 28.3                 | 20.6 | 33.1                 | 7.4  |
| 组 氨 酸   | 5.2                 | 2.9                  | 44.0 | 4.7                  | 10.5 |
| 精 氨 酸   | 8.0                 | 6.9                  | 13.3 | 7.3                  | 8.7  |
| 氨       | 107.7               | 101.2                | 6.0  | 106.4                | 1.2  |
| 全氨基酸氮   | 688.0               | 633.0                | 8.0  | 653.6                | 65.0 |
| 全 糖③    | 330.0               | 241.0                | 27.0 | 229.0                | 30.6 |
| O.D     | 0.094               | 0.840                | —    | 0.660                | —    |

① 试样30°C开口保存75小时；

② 试样120°C于高压釜加热60分钟密封。

③ 按葡萄糖计。

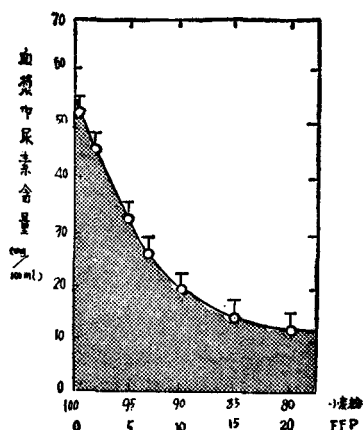
氧化褐变反应中，氨基酸约减少10~14%；加热褐变中损失较少。有的厂多年对酱油生产过程中的物料平衡统计，表明酱油经90°C加热杀菌后，氨基酸的损失达5%左右，这一数据仅系加热杀菌时的损失，如加上发酵过程中的耗用量，必更为可观。

大西研究了酱油氧化增色和香气的关系，他通过气相色谱分析证明低沸点香气成分的醋酸乙酯随存放时间的增长而减少，但糠基化合物却有所增加，这与色度的增加有很大的关系。这可能与酱油香气的减退有关。

目前为了提高酱油质量，无论选育菌种方便筛选或培育氨基酸生成力强的菌株，在发酵工艺方面则采取低温或降低盐度等等措施，都是在千方百计设法提

(下转第29页)

使用浓缩鱼类蛋白来强化小麦粉的配比量,据联合国世界粮食计划所采用的,以4%为适当。对大米来讲,因为它比小麦含有蛋白质数量少,所以添加5%为合适。



## 7. 结束语

据瑞典Astra公司就最新研制成功的功能性鱼类蛋白,其始末概述如下:

功能性鱼类蛋白是与经过几十年研究历史的著名的浓缩鱼类蛋白,其用意和用途是完全不同的。新的

制作方法和制品的特征,主要有以下几方面。

1. 不论是什么鱼种还是鱼的哪一部分,都可以用来制作高质量的干燥的蛋白制品。
2. 制品具有水和性、乳化性、胶化性等功能性,很容易与鱼类和肉类加工品配合使用。
3. 制品具有自然食品所具有的风味和色泽。
4. 所用鱼的原料可以全部加以利用,没有加工损耗,节约制作原料。
5. 由于原料用鱼没有废料,故无公害污染。
6. 制品中钙磷等矿物质含量丰富,可以补充营养需要。
7. 制品是含脂肪很少的干燥制品,便于在常温下贮存,使用起来也很方便。
8. 由于采用乙醇为溶剂的处理,可以抑制细菌,保证制品卫生。在日本搞这项技术有利条件很多,可以利用大量的低价鱼类。为适应国际上动物性蛋白需要的增长和供应不足,日本完全可以充分利用200海里的水产资源的。同时用这项技术,也可以考虑有效利用红肉鱼类,扩大其应用范围,作鱼肉,畜肉辅助材料,作粮食的营养强化材料等等。

姜珍元 丘志祥译自日文《食品工业》1980.4下

(上接第11页)

表5 酱油低沸点物在气相色谱分析时所出现高峰的比较

| 峰号<br>种类 | DMS<br>2 | 乙醛<br>3 | 丙酮<br>5 | 乙酸乙酯<br>7 | 甲乙酮<br>8 | 异戊醛<br>9 | 乙醛<br>10 | 计   |
|----------|----------|---------|---------|-----------|----------|----------|----------|-----|
| 贮藏前      | 3.6      | 1.2     | 13.3    | 57.3      | 0        | 19.5     | 1.2      | 100 |
| 10日后     | 4.6      | 3.4     | 14.8    | 47.4      | 0        | 20.4     | 1.9      | 100 |
| 20日后     | 3.4      | 5.3     | 16.7    | 38.5      | 1.2      | 22.0     | 2.0      | 100 |
| 30日后     | 6.5      | 6.4     | 18.5    | 27.1      | 2.0      | 23.6     | 2.5      | 100 |

高氨基酸的生成。可是一旦变成毫无营养价值的色素实在可惜。以前用小麦、大豆生产酱油色泽发红而浅,为了调节色泽,加用糖色,而糖色可用糖或淀粉糖化液制成,一般色泽呈红色,添加适量即可满足色泽的要求,而且不会产生苦味。另一方面,从经济或合理使用资源来讲,蛋白质是较贵的,经过复杂的工艺,好容易生成营养价值高的氨基酸,特意令其变成毫无营养价值的黑色色素,实是得不偿失,不符合合理使用资源的原则。

焦糖色是目前世界各国常用的天然着色剂。生产

时用铵盐作催化剂,焦糖化时产生4-甲基咪唑,是一种惊厥剂,有损人的神经系统,经过联合国粮农组织及世界卫生组织(FAO/WHO)进行了广泛地市售糖色的分析,氨法所制糖色中4-甲基咪唑含量在50~700ppm,并作了许多药理试验,对糖色的应用作了规定:氨法生产糖色的4-甲基咪唑含量应在200ppm以下,每日最大允许食用量(ADT)为100mg/kg,至于非铵盐生产糖色不限其用量。因此使用合格糖色于酱油就可以免去损失大量氨基酸,是比较合理的。