

文章编号 :1009-038X(2003)05-0005-06

无腥味豆乳加工条件的确定

吴玉营, 钟芳, 王璋

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:采用同时蒸馏萃取法提取了经不同条件热烫、打浆及添加还原剂所得豆浆的风味物质,用气相色谱-质谱联用技术分离和鉴定了风味物质的组成成分,并以苯甲醇为内标,用峰面积归一化定量检测了几种对豆腥味有重大贡献化合物(正己醛、正己醇、2-己烯醛、2-戊基呋喃等)的相对质量浓度。结合感官评定,确定大豆最佳处理条件为:浸泡大豆在 90℃热烫 5 min,并用 90℃热水磨浆,可使所得豆粉基本无豆腥味,主要豆腥味成分正己醛仅为对照样品质量分数的 5%。

关键词:同时蒸馏萃取(SDE);内标;大豆豆浆;豆腥味;气相色谱-质谱法

中图分类号:TS 214.2

文献标识码:A

Optimization of Processing Parameters of Beany-Free Soymilk Production

WU Yu-ying, ZHONG Fang, WANG Zhang

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Beany flavor of soybean milks prepared under different blanching temperatures and grinting conditions was extracted by SDE. The constituents of the beany flavor were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). Based on the NBS standard mass spectral data and the method of integrating peak areas, the main constituents of the beany flavor (hexanal, 1-hexanol, 2-hexenal, 2-pentylfuran) in each sample were quantified. Combined with sensory evaluation, optimal processing conditions were determined as: soaked soybean was blanched at 90℃ for 5 minutes, and then grinted with hot water at the same temperature. The soy powder prepared was almostly beany-free, and the hexanal content was only 5% of that of the control.

Key words: SDE; inner standard; soybean milk; beany flavor; gas chromatography-mass spectrometry

大豆中蛋白质含量较高(约为 40%),为谷类作物的 2~5 倍^[1],并且大豆蛋白氨基酸的比例也比较平衡,接近人体所需的理想比例,尤其是赖氨酸含量较高,接近鸡蛋中的水平。因此,大豆蛋白的营养价值可与动物蛋白相媲美,是人类食品中理想的蛋白资源^[1,2]。但是,大豆在湿磨情况下产生的豆腥

味严重影响大豆制品的口感和风味。据报道,豆腥味的形成与大豆中所含的脂肪氧合酶有关,在大豆中,脂肪氧合酶活性很高。大豆在有水的情况下研磨破碎时,脂肪氧合酶可以迅速催化氧分子氧化含顺、顺 1,4-戊二烯的不饱和脂肪酸及其脂肪酸脂,生成氢过氧化物中间体,继而形成一系列挥发性

收稿日期 2003-02-26; 修回日期 2003-03-18.

基金项目 国家科技攻关项目(编号 2001BA501A18)资助课题.

作者简介 吴玉营(1974-),男,山东临沂人,助理工程师,工学硕士研究生.

醛、醇、酮等化合物,产生严重的豆腥味^[3,4]。其中,中等长链的羰基化合物是挥发性豆腥味的主要构成物质,某些呋喃的衍生物也与豆腥味的产生密切相关^[4]。

大豆脱腥的方法很多,常用的且最有效的就是热处理法,即在大豆破碎之前加热使脂肪氧合酶失活^[5]。但是,热处理在使脂肪氧合酶变性失活的同时,又不同程度地使大豆蛋白质变性,从而影响大豆蛋白质的溶解度和提取率。因此,在热烫处理时,应该尽可能使用不太高的处理温度,从而尽可能降低大豆蛋白的变性程度。

在形成豆腥味的风味物质中,正己醛、正己醇、2-己烯醛、2-戊基呋喃等是主要成分^[6]。因此,实验在测定经不同条件处理所得豆浆样品风味物质组成的基础上,通过比较对豆腥味贡献较大的化合物正己醛、正己醇、2-己烯醛、2-戊基呋喃的相对质量浓度,从而确定最佳除腥条件。

1 材料与方法

1.1 原料、仪器及试剂

1.1.1 原材料 市售东北产圆粒大豆,要求籽粒饱满,表面有光泽,无病虫害。

1.1.2 仪器 FDM-Z100型自分离磨浆机(江苏丹徒葛中电器五金厂生产);SDE装置:定制;Oldershow柱:定制;FINNIGAN TRACE色谱-质谱联用仪(美国FINNIGAN公司)。

1.1.3 试剂 乙醚、 Na_2SO_4 、甲醇为分析纯;苯甲醇为色谱标准;消泡剂成分:硅油、轻质碳酸钙、单甘酯、磷脂。

1.2 实验方法

1.2.1 无水 Na_2SO_4 将分析纯 Na_2SO_4 在530~570℃的温度条件下灼烧3h,冷却,包装备用。

1.2.2 内标配制 取色谱标准苯甲醇0.1066g放入10mL容量瓶中,然后用甲醇定容至10mL,包装备用。

1.2.3 重蒸乙醚制备 将分析纯乙醚用Oldershow柱进行蒸馏,去掉前30mL、后30mL,得中间乙醚馏分即为重蒸乙醚,备用。

1.3 实验过程

1.3.1 浆料制备 浆料I:将大豆于室温下用0.5g/dL NaHCO_3 溶液浸泡,直接用冷水进行磨浆[$m(\text{料}):m(\text{水})=1:6$]得浆料I。

浆料II:将大豆于室温下用0.5g/dL NaHCO_3 溶液浸泡,用85℃热水热烫5min,再用冷水磨浆[$m(\text{料}):m(\text{水})=1:6$]得浆料II。

浆料III:将大豆于室温下用0.5g/dL NaHCO_3 溶液浸泡,用85℃热水热烫5min,再用85℃的热水磨浆[$m(\text{料}):m(\text{水})=1:6$]得浆料III。

浆料IV:将大豆于室温下用0.5g/dL NaHCO_3 溶液浸泡,用90℃热水热烫5min,再用90℃热水磨浆[$m(\text{料}):m(\text{水})=1:6$]得浆料IV。

浆料V:将大豆于室温下用0.5g/dL NaHCO_3 、2.5mmol/L半胱氨酸水溶液浸泡,用85℃热水热烫5min,再用85℃热水进行磨浆[$m(\text{料}):m(\text{水})=1:6$]得浆料V。

1.3.2 豆腥味提取与浓缩 采用SDE(同时蒸馏萃取)法^[9,10]分离提取豆浆浆料中的豆腥味,SDE装置图^[7]见图1(右端入口接盛有豆浆的三颈烧瓶,左端入口接溶剂烧瓶)。

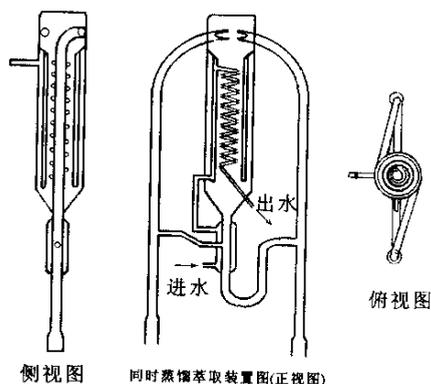


图1 同时蒸馏萃取头

Fig.1 Simultaneous steam distillation-extraction (SDE) head

在磨浆后100min,取浆料样品500mL加入洗净的三颈烧瓶中,加入内标(苯甲醇的甲醇溶液)1mL、消泡剂0.2g,用SDE装置进行同时蒸馏萃取。用重蒸乙醚接收蒸馏过程中挥发出来的腥味物质,乙醚用量为100mL;用电加热套加热三颈烧瓶,保持沸腾;用60℃水浴加热乙醚,使之保持沸腾;同时蒸馏萃取120min,结束实验。在萃取溶剂中加入无水硫酸钠适量,放入冰箱内过夜;第二天过滤,过滤后用Oldershow柱浓缩至约5mL,再转入带刻度溶剂瓶中,用洗耳球吹至1mL,供GC-MS分析鉴定。

1.3.3 测定条件

1) 色谱条件:色谱毛细管柱为OV1701柱(柱长30m,内径0.25mm,液膜厚度0.25 μm);起始温度32℃,保持3min,然后以每分钟4℃的升温速度升温到60℃,再以每分钟10℃的升温速度升温到100℃,最后以每分钟18℃的速度升温到250℃;汽化室温度250℃;进样量1 μL ;载气为He,体

积流量 0.8 mL/min ;分流比 12:1.

2) 质谱条件:电离方式为 EI,电子能量 70 eV,灯丝发射电流为 150 μ A,离子源温度为 200 $^{\circ}$ C,接口温度 250 $^{\circ}$ C.

2 结果与讨论

据报道,在 80 $^{\circ}$ C 时保温 5 min 可使大豆脂肪氧合酶溶液失去 95% 的活力^[4],而对于浸泡后未打浆的大豆来说,要采用热烫的方法使其中脂肪氧合酶失活,可能需要更高强度的热处理.因为在非溶解状态下,处于大豆有机体内的脂肪氧合酶受到其他成分的保护而不易失活.

此外,当大豆研磨破碎时,用热水磨浆可以进一步杀死热烫时未失活的部分酶活力,故在磨浆时可选用热水磨浆.但是,采用热水磨浆时,所得浆料温度约为 50~60 $^{\circ}$ C(自然冷却),此温度恰恰是脂肪氧合酶氧化脂肪的最适反应温度.如果磨浆浆料中的脂肪氧合酶的活力还比较高,那么,脂肪氧合酶有可能快速氧化脂肪而产生豆腥味.

因此,结合豆乳加工的一般工艺,在尽可能不降低生产效率、增加生产成本和加重大豆蛋白变性的前提下,为确定适宜的热烫和打浆温度,本实验采用 SDE 收集风味物质,用 GC-MS 分析风味物质组成,考察了 85 $^{\circ}$ C 热烫 5 min 冷水打浆(浆料 II)、85 $^{\circ}$ C 热烫 5 min 85 $^{\circ}$ C 热水打浆(浆料 III)、90 $^{\circ}$ C 热烫 5 min 90 $^{\circ}$ C 热水打浆(浆料 IV) 3 种实验条件对所得浆料风味物质,尤其是对豆腥味有重大贡献化合物成分相对质量浓度的影响,并将这些结果和未经热烫冷水打浆样品(浆料 I)的风味物质组成(相对含量)进行了比较.各样品的总离子流图见图 2(浆料 I)、3(浆料 II)、4(浆料 III)、5(浆料 IV).由于当温度升高到 95 $^{\circ}$ C 以上时大豆蛋白质严重变性,影响打浆时蛋白质的提取率,且对于敞开式蒸气热烫设备而言,95 $^{\circ}$ C 以上的高温也难以保持,故实验温度最高设计为 90 $^{\circ}$ C.

又据报道,大豆脂肪氧合酶中含有 -S-S-,加入还原剂可以使 -S-S- 还原成 -SH,从而破坏脂肪氧合酶分子的空间结构,使脂肪氧合酶失去活力^[4].在常用食品添加剂中,半胱氨酸价格便宜,而且也是构成蛋白质的氨基酸.若在大豆浸泡液中加入半胱氨酸,不仅可以破坏脂肪氧合酶的活性,而且还可以与已生成的挥发性物质发生反应,以减弱已形成物质的致腥程度;另外半胱氨酸的加入也可以补充大豆蛋白质中含硫氨基酸的不足^[4].因此,实验还考察了在大豆浸泡液中加入还原剂半胱氨

酸(浆料 V)对浆料风味的影响,结果见图 6(浆料 V).

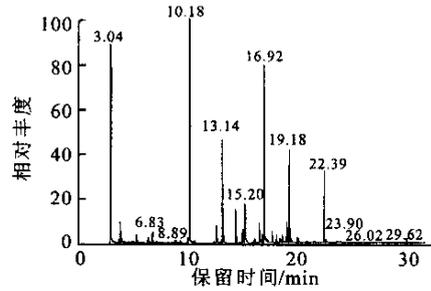


图 2 浆料 I 腥味总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatogram of beany flavor from slurry I

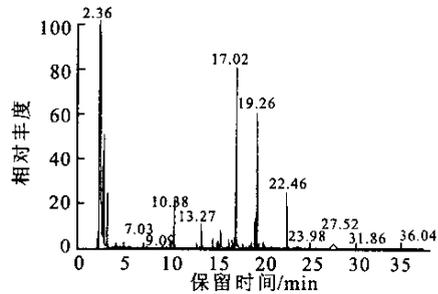


图 3 浆料 II 腥味总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of beany flavor from slurry II

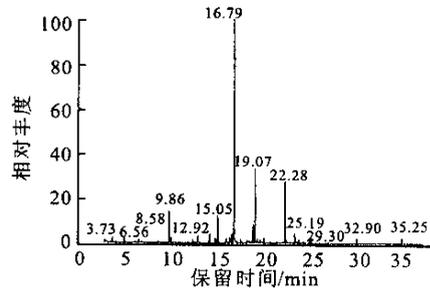


图 4 浆料 III 腥味总离子流图

Fig.4 Total ion current chromatogram of beany flavor from slurry III

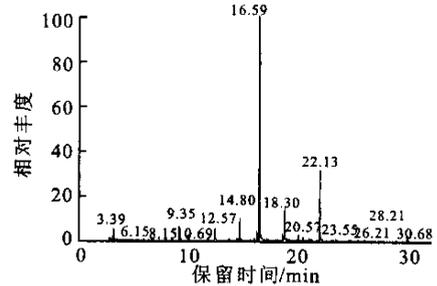


图 5 浆料 IV 腥味总离子流图

Fig.5 Total ion current chromatogram of beany flavor from slurry IV

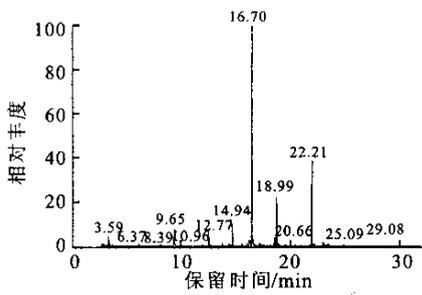


图6 浆料V腥味总离子流图

Fig.6 Total ion current chromatogram of beany flavor from slurry V

经计算机 NBS 谱库检索,可以从这些图中检索到 48 种化合物,其中包括 17 种醛类、9 种醇类、8 种酮类、6 种脂类、2 种吡喃类和 6 种烃类物质(见表 1)。

本实验所检出的风味成分与文献^[4,6,8]报道大豆风味成分有所不同。有些化合物是其他文献中没有报道过的,例如在醛类物质中(5-乙基-1-环戊烯基)甲醛、2-溴正十八醛,在醇类物质中 2-戊烯-1-醇、2-己炔-1-醇,在酮类物质中 2,3-辛二酮、1,13-十四二烯-3-酮,在脂类物质中 9,12,15-十八三烯酸甲酯、乙酸-8-十八烯酯等。但是,经归一化检测,这些未被报道过的化合物含量极少,仅占总风味成分质量分数的 0.1%~0.2%。另外,值得一提的是,Walter F. Wilkens 等人提出对豆腥味有重大贡献的化合

物乙基乙烯基酮^[6]在本实验中没有被检测出,产生差别的原因主要是因为在本实验中所采用的豆腥味提取及测定方法不同。例如在豆腥味提取过程中所采用的使豆浆 100℃ 沸腾 2 h 的方法,可能使腥味中的某些物质发生化学反应生成别的物质;在豆腥味的浓缩过程中可能会使一些低沸点的化合物挥发掉;在采样时,也可能有一些保留时间低于溶剂保留时间的物质,在峰采集时未被采到。

在豆腥味气相色谱所有峰中,没有哪一个峰所表示物质的味道能够代表整体豆腥味。大豆腥味是一种复杂混合物。正己醛是豆腥味的主要组成成分,约占总豆腥味质量分数的 25%,当暴露在空气中,正己醛可能被氧化成正己醛酸,而正己醛酸的气味非常难闻;正己醇质量浓度较高时具有一种青草气味,它被认为是构成草绿腥味的主要醇类之一。2-己烯醛是一种叶醛,有一种非常浓的绿叶气味。2-戊基吡喃有一种特殊的青草气味。在豆腥味中,并不是所有化合物都有难闻气味,有些化合物气味是人们比较欢迎的。例如,苯甲醛有一种类似于樱桃和杏仁的香味;大多数脂肪族甲基酮有水果的芳香味。但是,这些化合物含量在所有挥发性豆腥味中所占比例相当少,因此,对豆浆挥发性成分的气味起不到决定作用^[6]。

表1 豆腥味的组成成分

Tab.1 Chemical constituents of beany flavor from soy slurry by GC/MC

分类	化合物名称	分类	化合物名称	分类	化合物名称	分类	化合物名称
醛类		14	2,4-壬二烯醛	酮类		4	乙酸-8-十八烯酯
1	丁醛	15	2-癸烯醛	1	2-丁酮	5	苯甲酸苯甲酯
2	戊醛	16	2-十一烯醛	2	3-庚酮	6	14-甲基十五酸甲酯
3	正己醛	17	2-溴正十八醛	3	3-甲基丁酮	吡喃类	
4	正壬醛	醇类		4	5-甲基-3-庚酮	1	2-乙基吡喃
5	2-己烯醛	1	1-戊烯-3-醇	5	2,3-辛二酮	2	2-戊基吡喃
6	正庚醛	2	3-甲基-1-丁醇	6	1,13-十四二烯-3-酮	烃类	
7	2-庚烯醛	3	2-甲基-1-丁醇	7	3,4-环氧基辛酮	1	辛烷
8	苯甲醛	4	2-戊烯-1-醇	8	3-二十酮	2	1,2-环氧基环庚烷
9	正辛醛	5	2-己炔-1-醇	酯类		3	1,4-二甲基-2-十八烷基环己烷
10	(5-乙基-1-环戊烯基)甲醛	6	3-己烯-1-醇	1	乙酸乙酯	4	2-甲基-1-壬烯-3-炔
11	2,4-庚二烯醛	7	正己醇	2	9,12,15-十八三烯酸甲酯	5	6-甲基-6-壬烯-4-炔
12	2-辛烯醛	8	1-辛烯-3-醇	3	8,11,14-二十三烯酸甲酯	6	1-氯十四烷
13	6-壬烯醛	9	13-十七炔-1-醇				

由于正己醛、正己醇、2-己烯醛、2-戊基呋喃等几种物质是大豆制品产生腥味的主要物质,所以作者在以苯甲醇为内标的条件下,用峰面积归一化,定量检测了这4种物质于不同热处理条件下在豆浆中的相对质量浓度(见表2)。

表2 浆料样品豆腥味主要组成成分的相对质量浓度
Tab.2 Relative abundance of main constituents in beany flavor from different soy slurry

主要致腥物质	样 品				
	浆料 I	浆料 II	浆料 III	浆料 IV	浆料 V
正己醛 质量浓度/ (mg/L)	35.71	6.56	3.66	1.70	2.14
正己醇 质量浓度/ (mg/L)	13.39	2.47	0.83	1.58	1.71
2-己烯醛 质量浓度/ (mg/L)	2.17	0.61	0.37	0.20	0.26
2-戊基呋喃 质量浓度/ (mg/L)	3.44	0.73	0.51	0.18	0.27

由表2可以看出,浆料II、浆料III、浆料IV、浆料V的4种主要致腥物质相对质量浓度都比豆浆I低得多,这说明热烫处理能在很大程度上破坏脂肪氧合酶活力,从而可以明显降低大豆在磨浆时所产生的腥味。浆料II与浆料III相比较,浆料腥味成分中正己醛、正己醇相对质量浓度已分别从浆料II中的6.56, 2.47 mg/L降低到浆料III中的3.66, 0.83 mg/L。2-己烯醛、2-戊基呋喃相对质量浓度降低的幅度也非常大。这说明在大豆磨浆时,使用热水磨浆要比使用冷水磨浆效果好,热磨时脂肪氧合酶进一步失活所带来的正效应要比其负作用(磨浆后,浆料温度为50~60℃,是脂肪氧合酶作用的最适温度)大得多。

另比较浆料III和浆料IV中的主要风味物质,可以看出,当热烫和打浆温度从85℃提高到90℃时,正己醛相对质量浓度从3.66 mg/L降低到1.70 mg/L。2-己烯醛、2-戊基呋喃的相对质量浓度也分别从0.37, 0.51 mg/L降低到0.20, 0.18 mg/L;风味物质质量浓度降低的幅度约为50%。从整体上看,热烫和打浆温度提高5℃,可以使风味物质的

相对质量浓度大幅度降低。因此,在生产工艺上采用90℃作为热烫和打浆温度是可取的。

再将浆料III与浆料V比较,当在浸泡液中加入部分还原剂半胱氨酸,除正己醇质量浓度有所增加外,正己醛、2-己烯醛、2-戊基呋喃的相对质量浓度分别从3.66, 0.37, 0.51 mg/L降低到2.14, 0.26, 0.27 mg/L,降低的幅度约为40%。因此可以说,在大豆浸泡液中加入半胱氨酸,除腥效果还是相当明显的。

综合以上结果,浆料IV的致腥物质质量浓度最低,其主要致腥成分中正己醛、2-戊基呋喃相对质量浓度约为浆料I的5%;正己醇、2-己烯醛相对质量浓度降低的幅度也非常大。此豆浆所使用的处理温度(90℃)并不是很高,也就是说,在此处理温度下,大豆蛋白质变性程度并不是很大。因此,此温度作为大豆制浆时的处理温度是比较合适的。

将所得浆料进行喷雾干燥,经感官评定,浆料III、浆料IV、浆料V所得豆粉的豆香味重,但都基本不能品尝出豆腥味,惟有浆料II所得豆粉才有轻微的豆腥味。因此,作者认为将大豆在0.5 g/dL NaHCO₃溶液中浸泡,然后在90℃热水中热烫5 min,再用90℃的热水磨浆,经喷雾干燥后所得豆粉基本无豆腥味。如在大豆浸泡液中,再加入部分还原剂半胱氨酸(其浓度约为2.5 mmol/L),效果将会更好。

3 结 论

采用同时蒸馏萃取法提取了经不同条件处理的豆浆风味物质,并用气相色谱-质谱联用技术分离、鉴定了这些风味物质的组成,确定其中含有48种风味化合物,其中包括对豆腥味有重大贡献的化合物正己醛、正己醇、2-己烯醛以及2-戊基呋喃等。以苯甲醇为内标,用峰面积归一化定量检测了5种豆浆中这4种化合物的相对质量浓度。结合感官评定的结果,确定了大豆的最佳处理条件为:浸泡大豆用90℃热水热烫5 min并用90℃热水磨浆,可使所得豆粉基本无豆腥味。如在浸泡液中加入部分还原剂半胱氨酸效果会更好。

参考文献:

- [1] 吴加根, 顾正彪, 钱建亚, 等. 谷物与大豆制品工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.
[2] 谢继志, 张奕莹, 顾瑞霞. 大豆不同脱腥方法对豆乳中蛋白质含量及脱腥效果影响的研究[J]. 中国乳品工业, 1993, 21

(3):102-106.

- [3] 王璋. 食品酶学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1990.
- [4] 石彦国,任莉. 大豆制品工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1993.
- [5] 催东善. 大豆脱腥蛋白粉、大豆组织蛋白脱腥的研究[J]. 食品研究与开发,1999,20(4):24-25.
- [6] Walter F Wilkens, Fang M Lin. Gas chromatographic and mass spectral analyses of soybean milk volatiles[J]. **Agriculture and Food Chemistry**, 1970, 18(3):333-336.
- [7] Thomas H Schultz, Robert A Flath, Richard Mon T, et al. Isolation of volatile components from a model system[J]. **Agriculture and Food Chemistry**, 1977, 25(3):446-449.
- [8] Oliver A L Hsieh, Huang A S, Stephen S Chang. Isolation and identification of objectionable volatile flavor compounds in defatted soybean flour[J]. **J Food Sci**, 1981, 47:16-18.
- [9] 何方奕,孙玉芳,黄爱今,等. 鸽子粪挥发性成分的毛细管气相色谱分析[J]. 色谱,1997,15(1):39-42.
- [10] 何香,许时婴. 蒸煮鸡肉的挥发性香气成分[J]. 无锡轻工大学学报,2001,20(5):497-499.

(责任编辑 杨勇)

(上接第4页)

参考文献:

- [1] Ji M P, Cai T D, Chang K C. Tofu yield and textural properties from three soybean cultivars as affected by ratio of 7 S and 11 S proteins[J]. **J Food Sci**, 1999, 64:763-767.
- [2] Kang L J, Matsumura Y, Mori T. Characterization of texture and mechanical properties of heated-induced soy protein gel[J]. **JAOCs**, 1991, 68:339-345.
- [3] Saio K, Watanabe T. Difference in functional properties of 7 S and 11 S soybean proteins[J]. **J Texture Study**, 1978, 9:135-157.
- [4] Nagano T, Fukuda Y, Akasaka T. Dynamic viscoelastic study on the gelation of β -conglycinin-rich and glycinin-rich soybean protein isolates[J]. **J Agric Food Chem**, 1996, 44:3484-3488.
- [5] 钟芳,王璋,许时婴. 凝固剂种类对大豆蛋白两主要组分——7 S和11 S胶凝能力的影响[J]. 无锡轻工大学学报,2003,22(3):12-17.
- [6] Thanh V H, Shibasaki K. Major protein of soybean seeds. A straightforward fractionation and their characterization[J]. **J Agric Food Chem**, 1976, 24:1117-1121.
- [7] Iwabuchi S, Yamauchi F. Determination of glycinin and β -conglycinin in soybean proteins by immunological methods[J]. **J Agric Food Chem**, 1987, 35:200-205.
- [8] Kyoko S, Masahiro K. Food processing characteristics of soybean proteins part II: effect of sulfhydryl groups on physical properties of Tofu-gel[J]. **Agric Biol Chem**, 1971, 35:890-898.
- [9] Kaoru K, Katsuyoshi N. Rheological studies on the gelation process of soybean 7 S and 11 S protein in the presence of GDI[J]. **J Agric Food Chem**, 1993, 41:8-12.
- [10] 王璋. 食品酶学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997.
- [11] Akio O, Masaru M. Decrease in the gel strength of Tofu caused by an enzyme reaction during soybean grinding and its control[J]. **Biosci Biotech Biochem**, 1993, 57:542-545.

(责任编辑 杨勇)