

文章编号:1673-1689(2008)05-0134-04

蚕豆酱中白点物质的分析

雷宏杰^{1,2}, 刘金霞³, 蒋立胜³, 李崎^{*1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122; 3. 胡玉美酿造食品有限责任公司, 安徽 安庆 246002)

摘要: 成品蚕豆酱随着货架期的延长, 在豆瓣表面及其瓶壁上会出现一些乳白色硬质圆粒状小点, 有时呈较大的片状结构。通过对白点物的研究分析, 发现其主要成分为氨基酸, 由大量的酪氨酸和少量的苯丙氨酸组成。在此基础上, 对酪氨酸在不同溶液中的溶解度进行了研究。

关键词: 蚕豆酱; 白点物; 酪氨酸; 苯丙氨酸

中图分类号: TS 201.2

文献标识码: A

Study on White Particles in Fermented Broad Bean Paste

LEI Hong-jie^{1,2}, LIU Jin-xia³, JIANG Li-sheng³, LI Qi^{*1,2}

(1. Lab of Brewing Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Hu Yumei Fermentating Food LTD, Anqing 246002, China)

Abstract: White particles which appeared on the surface of beans and the wall of bottles, during the shelf life of broad bean paste were investigated. The result showed that the particles were consisted of amino acids, such as tyrosine and phenylalanine. Based on the results, the solubility of tyrosine in different solutions was further investigated.

Key words: broad bean paste; white particles; tyrosine; phenylalanine

豆酱在发酵过程中由于蛋白酶和肽酶的作用, 使大豆蛋白水解生成短肽和游离的氨基酸^[1], 游离氨基酸的生成在豆酱风味中起着重要的作用。使用不同的原料、菌种和控制不同的发酵工艺条件生产得到的产品, 其氨基酸的含量和组成有所不同。由于某些氨基酸的过量积累, 可能对豆酱的风味甚至是质量产生影响。豆酱白点物质是指附着于成熟豆酱表面上的乳白色硬质圆粒状小点, 有时呈较大的片状结构, 常附着在豆瓣表面或辣椒籽上, 或者出现在瓶壁上。随着豆酱产品的货架期的延长, 白点有增多的趋势。豆酱出现白点问题严重影响

到成品的外观质量, 从而严重影响了豆酱的销量, 造成企业巨大的经济损失。不同的豆类发酵产品中白点物质的成分有所不同, 有报道指出黄豆酱中的白点物质主要成分为面筋蛋白和酪氨酸^[2]; 也有一些研究者提出了解决该问题的方法^[3]。为此, 本文对白点物质进行了彻底的分析研究。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

蚕豆酱, 胡玉美酿造食品有限责任公司生产;

收稿日期: 2008-07-09.

作者简介: 雷宏杰(1984-), 男, 陕西渭南人, 酿造工程硕士研究生。

* 通讯作者: 李崎(1971-), 女, 上海人, 工学博士, 教授, 博导。主要从事酿酒工程研究。Email: liqi@jiangnan.edu.cn

L-酪氨酸,分析纯,上海生化试剂厂产品;营养肉汤培养基,YPD培养基。

1.2 检测方法

1.2.1 显微镜观察 挑取白点物质,用0.1 mol/L的盐酸溶液进行溶解,待其完全溶解后进行过滤,于滤液中逐步加入质量分数10%的氢氧化钠溶液至pH为3.0时,溶液出现白色结晶沉淀,继续滴加氢氧化钠溶液至pH为5.7时,结晶析出完全,取结晶置于200倍显微镜下观察其结晶形状。另取酪氨酸结晶粉末进行镜检。

1.2.2 白点物的培养实验 在无菌操作台上取白点物置于盛有玻璃珠的小三角瓶中的无菌生理盐水中,振荡2 min制成悬浮液,分别取1 mL涂布于营养肉汤培养基和YPD培养基,另取固体白点物同样接种于营养肉汤培养基和YPD培养基。分别在30℃和37℃培养3 d后观察结果。

1.2.3 白点物的溶解实验 挑取白点物用蒸馏水进行溶解实验,然后分别逐渐滴加盐酸和氢氧化钠溶液,至白点物完全溶解,测溶液的pH。

1.2.4 金属离子的定量分析 用美国Varian公司的Spectra AA220型原子吸收分光光度计进行定量分析白点的钾、钠、钙、镁等金属离子含量。

1.2.5 氯离子含量分析 用上海优尼柯仪器有限公司生产的UV-2000型紫外分光光度计,比浊法测定^[4]。

1.2.6 灰分的测定 称取一定量的白点物质在105℃烘箱中干燥至恒重,用上海洪纪设备仪器公司生产的SX-4-10型马弗炉在550℃进行灰化,计算灰分的百分比。

1.2.7 白点物的碘色反应分析 取些许白点物质于白瓷板上,滴加数滴0.1 mol/L的碘液,用细玻璃棒搅拌均匀,观察颜色变化。

1.2.8 氨基酸组成分析 称取一定量的绝干白点物,经质量分数5%的三氯乙酸溶解过滤后,用美国Waters公司的氨基酸自动分析仪进行分析。

1.2.9 总氮含量的测定 称取一定量的绝干白点物,加入7 g催化剂和15 mL浓硫酸在420℃消化炉中消化1 h左右,待液体变成透亮的浅绿色时停止消化,冷却后用Sweden Foss-TECATOR生产的2300型自动定氮仪进行总氮含量的测定。

2 结果与讨论

2.1 显微镜观察结果

在200倍显微镜下观察,视野内大多数是针状结晶物,伴有极少量方形和圆形的结晶物,其针状

结晶与生化试剂酪氨酸结晶非常相似。

2.2 白点培养实验

结果见表1。蚕豆酱中的白点经过细菌培养基和真菌培养基培养3 d,均无菌丝体生长,结果表明蚕豆酱中的白点物不是微生物污染产物。

表1 白点的培养结果

Tab.1 Effect of NaCl concentration on tyrosine solubility

| 培养基 | 平板数 | 结果 |
|------|-----|-------|
| 营养肉汤 | 3 | 无菌落生成 |
| YPD | 3 | 无菌落生成 |

2.3 白点物的溶解情况

见表2。

表2 白点的溶解情况

Tab.2 Effect of PEG concentration on tyrosine solubility

| 溶剂 | 溶解程度 |
|-----------------|------|
| 蒸馏水(pH 7.0) | 不溶 |
| HCl溶液(pH 2.0) | 易溶 |
| NaOH溶液(pH 12.0) | 易溶 |

2.4 白点物中离子含量分析

结果见表3。

表3 白点的离子分析结果

Tab.3 Effect of pH on tyrosine solubility

| 离子 | 质量分数/% |
|----|--------|
| K | 0.02 |
| Na | 0.13 |
| Ca | 0.09 |
| Mg | 0.01 |
| Cl | 0.23 |

由上表可以看出,白点物的离子总质量分数为0.48%,白点物不是金属盐结晶物。白点物的灰分仅为0.83%,因此白点物不是以酪氨酸为主体的金属盐,因为如果白点物是酪氨酸的镁盐或钙盐,则灰分含量(以MgO或CaO计)应该是:

$$\text{MgO} = (40.3/384.46) \times 100\% = 10.48\%$$

$$\text{CaO} = (56.1/400.26) \times 100\% = 14.01\%$$

式中:40.3——Mg相对分子质量;384.46——酪氨酸镁相对分子质量;56.1——Ca相对分子质量;400.26——酪氨酸钙相对分子质量。

加碘液于白点物中,不呈蓝色反应,说明白点物不是面粉团粒,不含淀粉成分。

2.5 白点物氨基酸含量分析

结果见表4。

表4 白点中的氨基酸分析结果

Tab. 4 The result of amino acid analysis for white particulate

| 成分 | 质量分数/% |
|------|--------|
| 酪氨酸 | 62.68 |
| 苯丙氨酸 | 2.76 |
| 杂质 | 32.31 |

氨基酸分析实验结果表明,白点物中氨基酸质量分数占到65.44%,其中酪氨酸占白点物的62.68%,苯丙氨酸占白点物的2.76%。白点物的形成一般是粘附在一些芝麻粒、辣椒籽、辣椒皮、残豆瓣等的表面,将其包裹起来,白点物溶解以后这些杂质被释放出来,通过收集、烘干称量可以得知这类杂质的质量分数占到32.31%。

2.6 白点物中总氮的测定结果

采用凯氏定氮仪对白点物中的总氮进行测定,结果表明:白点物中总氮质量分数为6.03%。而根据2.5中氨基酸含量的测定结果,

总氮含量 = $62.68\% \times 14/181.19 + 2.76\% \times 14/165.19 = 5.08\%$

式中:14—N相对分子质量;181.19—酪氨酸相对分子质量;165.19—苯丙氨酸相对分子质量。

通过数字比较可以发现,白点物中夹杂蛋白质的含量非常少。

因此,白点物主要是由酪氨酸以及少量的苯丙氨酸组成,酪氨酸在水中的溶解度只有0.0453 g/dL(20℃),一旦酪氨酸含量过高,超过其溶解度,就会增大其析出的可能性。

2.7 酪氨酸的溶解度实验

考虑到豆酱的发酵是在一定浓度的盐分、乳化剂及一定的pH条件下进行的,所以很有必要进行酪氨酸的溶解度实验。乳化剂在食品行业中的使用范围很广^[5],实验中选用的是PEG(聚乙二醇)。分别测定酪氨酸在不同pH、不同盐质量分数及不同PEG质量分数下的溶解度。在配制好的各种溶液中加入过量的酪氨酸搅拌溶解,置于摇床上25℃振荡24h后过滤,稀释后进行分析^[6]。结果如图1-3所示。

图1、2展示了NaCl质量分数和PEG质量分数与酪氨酸溶解度之间的关系:在NaCl质量分数为5%时酪氨酸的溶解度最大,可达420 mg/L;

PEG质量分数为0.8%时,酪氨酸溶解度达到最大,达470 mg/L。从图3可见酪氨酸在pH 5~6溶解度最低,因为pH 5.68是酪氨酸的等电点。为了防止酪氨酸析出而导致豆瓣酱白点物的生成,可以考虑通过控制发酵过程中酱的盐分、pH及加入一定量的乳化剂PEG,通过增大酪氨酸的溶解度来防止其析出。对于白点物的形成因素及其具体的解决方法还有待进一步研究。

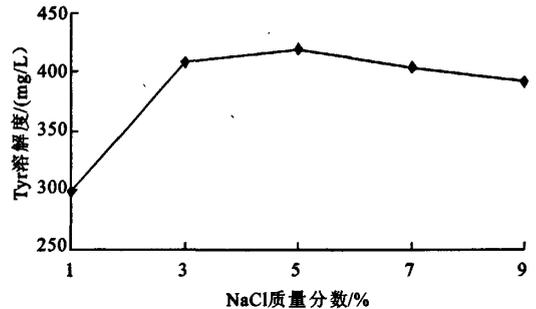


图1 NaCl质量分数对酪氨酸溶解度的影响

Fig. 1 Influence of different NaCl concentration on tyrosine solubility

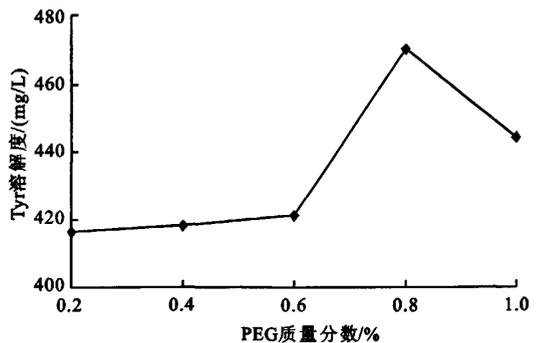


图2 PEG质量分数对酪氨酸溶解度的影响

Fig. 2 Influence of different PEG concentration on tyrosine solubility

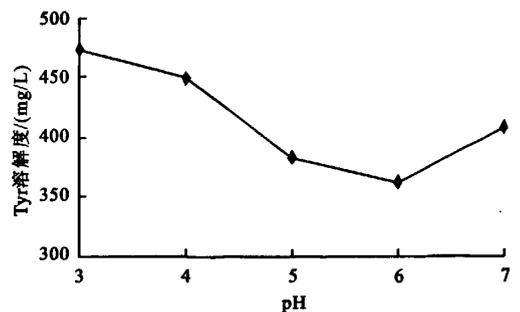


图3 pH对酪氨酸溶解度的影响

Fig. 3 Influence of pH on tyrosine solubility

参考文献(References):

- [1] 孙常雁,马莺,李德海,等. 自然发酵黄豆酱曲培养过程中蛋白酶的形成及蛋白质的分解[J]. 食品科技, 2007(8):188-192.
SUN Chang-yan, MA Ying, GUO Ji-ping. The proteases formation and proteolysis during the incubation of naturally fermented soybean Koji[J]. *Food Science and Technology*, 2007(8):188-192. (in Chinese)
- [2] 耿予欢,李国基,张本山. 豆酱中白色物质的分析研究[J]. 中国酿造, 2005(2):12-14.
GENG Yu-huan, LI Guo-ji, ZHANG Ben-shan. Study on white particles in fermented soybean paste[J]. *China Brewing*, 2005(2):12-14. (in Chinese)
- [3] 夏岩石,夏延斌,杨抚林. 如何控制发酵豆制品表面的白点[J]. 广州食品工业科技, 2004(2):163-165.
XIA Yan-shi, XIA Yan-bin, YANG Fu-lin. How to control the white particles on the surface of fermented soybean product[J]. *Guangzhou Food Science and Technology*, 2004(2):163-165. (in Chinese)
- [4] 高静. 氯化银比浊法测定水泥及原料中的氯[J]. 河北理工学院学报, 2003, 25(1):109-112.
GAO Jing. A study on chloridion in cement and clinker with silver chloride turbidimetry[J]. *Journal of Hebei Institute of Technology*, 2003, 25(1):109-112. (in Chinese)
- [5] 刘艳群,刘钟栋. 食品乳化剂的发展趋势[J]. 食品科技, 2005(2): 32-36.
LIU Yan-qun, LIU Zhong-dong. Dvelopment of food emulsion[J]. *Food Science and Technology*, 2005(2):32-36. (in Chinese)
- [6] 邹明珠,茹钦华,曹占双. 食品中酪氨酸含量的测定[J]. 分析实验室, 1998, 17(4): 61-63.
ZOU Ming-zhu, RU Qin-hua, CAO Zhan-shuang. Determination of tyrosine in foods[J]. *Assay Laboratory*, 1998, 17(4): 61-63. (in Chinese)

(责任编辑:秦和平)

《食品与生物技术学报》2008年征稿征订启事

《食品与生物技术学报》(双月刊)是教育部主管、江南大学主办的有关食品、生物工程及其相关研究的专业性学术期刊,为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊,目前被美国化学文摘(CA)等国内外10余家著名检索系统收录。主要刊发食品科学与工程,食品营养学,粮食、油脂及植物蛋白工程,制糖工程,农产品及水产品加工与贮藏,动物营养与饲料工程,微生物发酵,生物制药工程,环境生物技术等专业最新科研成果(新理论、新方法、新技术)的学术论文,以及反映学科前沿研究动态的高质量综述文章等,供相关领域的高等院校、科研院所、企事业单位的教学、科研等专业技术人员、专业管理人员以及有关院校师生阅读,热忱欢迎广大读者订阅。

《食品与生物技术学报》为A4(大16K)开本,128页,全年6期,每册定价15.00元,邮发代号:28-79,全国各地邮局均可订阅。

《食品与生物技术学报》编辑部