

# 白汤酱油储藏期间褐变与美拉德反应的关系

孙佳贺<sup>1,3</sup>, 赵建伟<sup>1,3</sup>, 陈奎<sup>4</sup>, 吴春森<sup>1,3</sup>, 周星<sup>1,3</sup>, 金征宇<sup>\*1,2,3</sup>

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122;

3. 江南大学 食品安全与营养协同创新中心, 江苏 无锡 214122; 4. 江苏苏美食品有限公司, 江苏 淮安 223400)

**摘要:** 白汤酱油在储藏期间会发生褐变并引起品质变化。以褐变指数为测定指标考察了温度、氧气和光照条件对白汤酱油色变的影响, 并进一步分析了酱油褐变(褐变指数、色率、红色指数、色差等)与美拉德反应(氨基氮、总糖、还原糖和游离氨基酸等)的关系。结果表明: 温度和氧气含量对白汤酱油的褐变反应影响较大, 而光照影响不明显。褐变指数、色率和照度与储藏时间之间符合指数拟合方程。在储藏过程中, 总氮基本不变, 氨基氮、总糖和还原糖含量下降, pH、总酸升高; 丙氨酸、甘氨酸、甲硫氨酸含量基本不变, 酪氨酸含量增加, 其他多数氨基酸含量呈下降趋势; 葡萄糖含量降低, 其他还原糖类变化缓慢。白汤酱油中含量最多的氨基化合物谷氨酸和羧基化合物葡萄糖间的美拉德反应对白汤酱油颜色影响最大。

**关键词:** 白汤酱油; 储藏; 褐变; 美拉德反应

中图分类号: TS 264.2 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2015)10—1062—07

## Relation Between Browning of White Soy Sauce and Maillard Reaction During Storage

SUN Jiahe<sup>1,3</sup>, ZHAO Jianwei<sup>1,3</sup>, CHEN Kui<sup>4</sup>, WU Chunsen<sup>1,3</sup>, ZHOU Xing<sup>1,3</sup>, JIN Zhengyu<sup>\*1,2,3</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 4. Jiangsu Sumei Food Co., Ltd, Huai'an 223400, China)

**Abstract:** The browning during storage is responsible for the quality deterioration of white soy sauce. The effects of temperature, oxygen and illumination on the color of white soy sauce based on browning index were investigated. The relation between the browning (browning index, coloration, red index etc.) and Maillard reaction (amino nitrogen, total sugar, reducing sugar and free amino acids etc.) was analyzed. Results indicated that the temperature and oxygen content significantly accelerated the browning of white soy sauce, while the effect of illumination was not distinct. The browning index, coloration and luminosity of white soy sauce were expressed as exponential regression equation with storage time. During storage, the total nitrogen content remained constant;

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 江苏省农业支撑项目(苏财教(2013)90号)。

\* 通信作者: 金征宇(1960—), 男, 江苏扬州人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事碳水化合物资源开发与利用研究。

E-mail: jinlab2008@yahoo.com

the amino nitrogen, total sugar and reducing sugar decreased; pH and titratable organic acid increased. The content of alanine, glycine and methionine changed slightly and tyrosine increased significantly, while the other free amino acids showed a downward tendency. Glucose decreased, but the content of other reducing sugars changed slightly. It was concluded that browning would be mostly ascribable to the formation of melanoidins between glucose and glutamic, which were the dominant reducing sugar and amino acid in white soy sauce.

**Keywords:** white soy sauce, storage, browning, Maillard reaction

酱油是我国的重要调味品,传统酱油多以大豆、小麦为原料。苏北一带生产的白汤酱油主要以面粉为原料发酵而成,并在整个生产过程中抑制了酱油色泽的深化,制得的新鲜成品色泽较浅,呈浅黄色,清澈透明,味道偏甜,香气和风味独特。然而白汤酱油在储藏过程中,随着储藏时间延长,颜色逐渐加深,从而影响了酱油的颜色稳定性和可接受性,降低了食用及营养价值,限制了其在食品工业中的应用<sup>[1]</sup>。

酱油颜色的形成原因主要有美拉德反应和多酚类物质的酶促褐变两种,前者是主因。美拉德反应是羰基化合物(还原糖类)和氨基化合物(氨基酸和蛋白质)经过复杂的历程最终生成棕色甚至黑色的物质类黑精的褐变反应。目前对酱油颜色的研究多集中在发酵过程中酱油颜色的生成以及美拉德反应的产物上。Sittiwat 等<sup>[2]</sup>研究了美拉德反应对两种泰式酱油酱醪发酵过程中褐变的影响,发现酱醪的颜色与发酵时间均呈指数关系。Lee 等<sup>[3]</sup>发现酱油发酵中 3-脱氧葡萄糖醛酮(3-DG)和 3-脱氧戊糖醛酮(3-DP)的含量和颜色强度具有相关性。李丹等<sup>[4]</sup>研究了高盐稀态酱油在发酵期间的色泽变化,发现随发酵时间的延长,酱油的色率和色深物质含量不断增加,两者有较好的相关性( $R^2=0.976$ ,  $P<0.01$ );红色指数和黄色指数先增加后缓慢下降;色差 L 值在前 10 d 波动,后期下降, a 值和 b 值先下降后上升再下降,但 b 值整体呈下降趋势, L 值变化与 4 个传统指标呈极显著的负相关关系 ( $P<0.01$ )。关于成品酱油在储藏过程中的色泽变化,陈敏等<sup>[5]</sup>发现采用内衬黑色膜的聚乙烯包装材料、添加 L-抗坏血酸等措施可有效稳定贮藏阶段袋装酱油的色泽。

白汤酱油在储藏期间持续缓慢的发生着褐变反应,对酱油品质产生不可逆转的影响。由于酱油

变色主要归因于美拉德反应的发生,因此与美拉德反应密切相关的羰基化合物和氨基化合物的变化与酱油颜色密切相关。作者研究储藏条件(温度、氧气、光照)对白汤酱油颜色的影响,以及储藏过程中颜色(褐变指数、色率、红色指数、色差)和各种成分(总氮、氨基氮、总糖、还原糖、总酸、pH、还原糖和游离氨基酸)变化的关系,为有效控制白汤酱油的色变提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

白汤酱油:江苏苏美食品有限公司产品;硫酸、氢氧化钠、甲醛、3,5-二硝基水杨酸、苯酚、三氯乙酸等均为分析纯;购自国药集团化学试剂有限公司产品;TU-1900 双光束紫外可见分光光度计:北京普析通用仪器有限责任公司产品;高精度分光测色仪:美国 HunterLab 公司产品;ICS-5000 离子色谱仪:美国 Dionex 公司产品;HP1100 高效液相色谱仪:美国安捷伦有限公司产品。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 白汤酱油试样的储藏** 取 45 支 25 mL 具塞玻璃试管,将同一批次的新鲜白汤酱油倒入其中。试样的 5 种储藏条件如表 1 所示,每种条件包括温度、光照、氧气 3 个因素。储藏温度,分别置于 4℃、25℃和 40℃的恒温培养箱中;光照,自然光照及避光保存(3 层锡纸包覆);氧气,向 25 mL 试管中分别倒入 25 mL 和 5 mL 酱油(无氧和有氧)。每种储藏条件分别于 0、10、20、30 d 取 3 支试管(平行样)测定褐变指数,取算术平均值为结果。

**1.2.2 白汤酱油在高温储藏条件下的颜色与成分变化** 取 18 支 25 mL 具塞玻璃试管,将同一批次的新鲜白汤酱油倒入其中,储藏条件为 40℃、避光、无氧。分别于 0、5、10、15、20、25、30 d 取 3 支试

表 1 白汤酱油的储藏条件

Table 1 Storage conditions of white soy sauce

| 试验号 | 温度/℃ |    |    | 光照 |   | 氧气 |   |
|-----|------|----|----|----|---|----|---|
|     | 4    | 25 | 40 | 有  | 无 | 有  | 无 |
| 1   | -    | -  | +  | -  | + | -  | + |
| 2   | -    | +  | -  | -  | + | -  | + |
| 3   | +    | -  | -  | -  | + | -  | + |
| 4   | -    | -  | +  | +  | - | -  | + |
| 5   | -    | -  | +  | -  | + | +  | - |

注: +表示采用该条件, -表示未采用该条件。

管进行颜色与成分测定。

### 1.3 理化指标测定

褐变指数<sup>[6]</sup>、色率、红色指数的测定<sup>[5]</sup>, 取 1 mL 酱油样品加水稀释到 10 mL, 分别测定 420、510、610 nm 的吸光值, 以  $A_{420\text{nm}}$  为褐变指数, 色率= $A_{610\text{nm}} \times$ , 红色指数= $10 \lg(L^*, a^*, b^*)$  的测定: 高精度分光测色仪; 总氮和氨基氮的测定: GB 18186-2000; 总酸的测定: GB/T 5009.39-2003; 还原糖的测定, 3,5-二硝基水杨酸法; 总糖的测定, 硫酸-苯酚法<sup>[7]</sup>; 还原糖组成的测定, 用离子色谱测定<sup>[8]</sup>; 氨基酸组成的测定, 用氨基酸自动分析仪测定<sup>[9]</sup>。

### 1.4 统计分析

采用 Spss17.0 和 Excel 2013 软件对试验数据进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 储藏条件对白汤酱油颜色变化的影响

白汤酱油在不同储藏条件下褐变指数随时间变化的趋势见图 1, 可以看出: 温度是影响白汤酱油褐变的主要因素, 低温储藏能明显抑制白汤酱油颜色变深。储藏 30 d 时, 无氧、避光下 4℃ 储藏的酱油的褐变指数值分别是 25℃ 和 40℃ 储藏时的 0.8 倍和 0.5 倍, 仅比储藏前升高了 10%。含氧量对白汤酱油褐变的影响比光照更加明显, 以 40℃ 无氧避光储藏 30d 时褐变指数 0.690 为参照, 有氧时酱油的褐变指数达到了 0.937, 提高了 35.8%, 而光照样品的褐变指数为 0.72, 仅提高了 4.3%。降低酱油中氧气浓度比避光贮藏对延缓酱油颜色加深更有效。因此, 降低储藏温度并在灌装时脱气有利于减缓白汤酱油的褐变过程。

### 2.2 白汤酱油储藏过程中颜色的变化

为了缩短试验时间, 作者将试样在较高温度 40

℃ 储藏 30 d。白汤酱油在无氧、避光下 40℃ 储藏过程中的颜色变化见表 2。由表可知, 随着储藏时间的延长, 白汤酱油的褐变指数和色率不断增高; 红色指数在储藏初期不断增高, 而后趋于稳定。色率和红色指数的变化规律与李丹<sup>[4]</sup>的发现相似之处。而郑海燕<sup>[10]</sup>指出当酱油中的红色物质一定时, 红色指数与色率成反比, 即红色指数越高, 色率越低。可能在储藏后期随着色率的进一步增加, 酱油中的红色指数会缓慢下降<sup>[4]</sup>。色差中的明度  $L^*$  不断下降, 而红度  $a^*$  和黄度  $b^*$  则在前 5 d 增加, 而后不断下降。随着大量深色物质的生成, 酱油颜色变深, 从而引起  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  的变化。

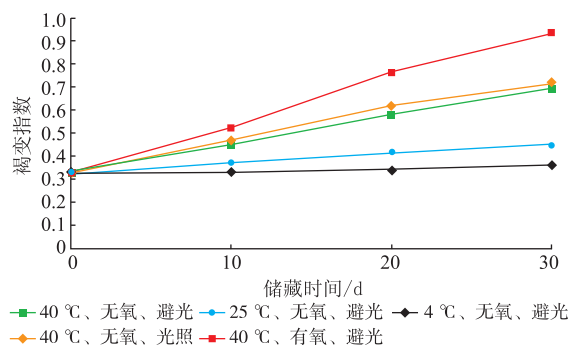


图 1 不同储藏条件下白汤酱油褐变指数随储藏时间的变化  
Fig. 1 Browning index of white soy sauce under different storage conditions

由表 3 各种颜色指标的相关性分析可知, 褐变指数和酱油色率呈显著正相关 ( $R^2=0.997$ ), 和  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  均呈显著负相关 ( $R^2=-0.974$ ,  $-0.972$  和  $-0.960$ ), 由于褐变指数是美拉德反应褐变程度进行的重要指标, 因此美拉德反应产物的积累是引起酱油颜色不断变化的根本原因。除红色指数外, 其余各指标之间均呈显著相关性。因此, 色率、褐变指数及色差均

表 2 白汤酱油储藏过程中颜色的变化

Table 2 Changes in color of white soy sauce during storage

| 储藏时间/d | 褐变指数                     | 色率                     | 红色指数                    | $L^*$                    | $a^*$                    | $b^*$                   |
|--------|--------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0      | 0.330±0.006 <sup>e</sup> | 1 000±79 <sup>d</sup>  | 4.36±0.06 <sup>d</sup>  | 34.36±0.34 <sup>a</sup>  | 21.79±0.56 <sup>a</sup>  | 17.22±0.48 <sup>a</sup> |
| 5      | 0.378±0.004 <sup>f</sup> | 1 053±26 <sup>d</sup>  | 4.64±0.05 <sup>c</sup>  | 34.20±0.67 <sup>a</sup>  | 23.69±0.68 <sup>a</sup>  | 18.69±0.55 <sup>a</sup> |
| 10     | 0.453±0.003 <sup>e</sup> | 1 250±13 <sup>c</sup>  | 4.71±0.03 <sup>bc</sup> | 31.39±0.47 <sup>b</sup>  | 19.31±0.77 <sup>b</sup>  | 12.32±1.06 <sup>b</sup> |
| 15     | 0.501±0.010 <sup>d</sup> | 1 360±30 <sup>c</sup>  | 4.95±0.11 <sup>a</sup>  | 29.77±0.62 <sup>c</sup>  | 16.44±0.63 <sup>c</sup>  | 8.99±0.68 <sup>c</sup>  |
| 20     | 0.580±0.016 <sup>c</sup> | 1 614±30 <sup>b</sup>  | 4.83±0.07 <sup>ab</sup> | 28.55±0.40 <sup>d</sup>  | 14.23±0.55 <sup>cd</sup> | 6.79±0.18 <sup>d</sup>  |
| 25     | 0.623±0.022 <sup>b</sup> | 1 667±145 <sup>b</sup> | 4.96±0.12 <sup>a</sup>  | 27.90±0.73 <sup>de</sup> | 12.41±2.50 <sup>de</sup> | 5.72±1.51 <sup>de</sup> |
| 30     | 0.692±0.002 <sup>a</sup> | 1 842±95 <sup>a</sup>  | 4.97±0.16 <sup>a</sup>  | 27.47±0.49 <sup>e</sup>  | 10.96±2.15 <sup>e</sup>  | 4.69±1.26 <sup>e</sup>  |

注: $a, b, c, d, e, f, g$  同列数字上标有不同字母者表示差异显著( $P<0.05$ )。

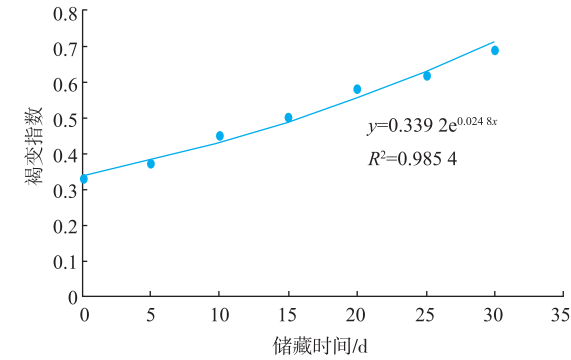
表 3 白汤酱油颜色指标间的相关性分析

Table 3 Analysis of correlation between color indexes of white soy sauce

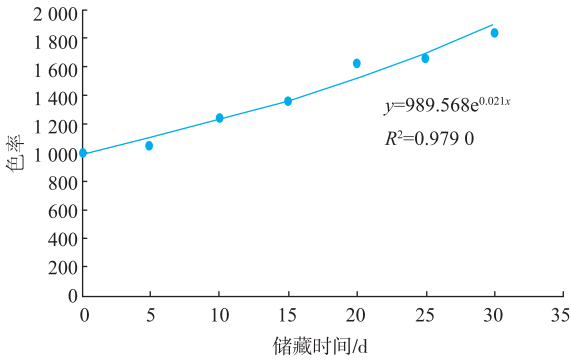
| 颜色指标  | 褐变指数     | 色率       | 红色指数     | $L^*$    | $a^*$    | $b^*$    |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 褐变指数  | 1.000    | 0.997**  | 0.871*   | -0.974** | -0.972** | -0.960** |
| 色率    | 0.997**  | 1.000    | 0.838*   | -0.972** | -0.979** | -0.964** |
| 红色指数  | 0.871*   | 0.838*   | 1.000    | -0.892** | -0.817*  | -0.857*  |
| $L^*$ | -0.974** | -0.972** | -0.892** | 1.000    | 0.981**  | 0.996**  |
| $a^*$ | -0.972** | -0.979** | -0.817*  | 0.981**  | 1.000    | 0.987**  |
| $b^*$ | -0.960** | -0.964** | -0.857*  | 0.996**  | 0.987**  | 1.000    |

注:注:\*\*. 在 0.01 水平(双侧)上显著相关( $p<0.01$ )。\*. 在 0.05 水平(双侧)上显著相关( $p<0.05$ )。

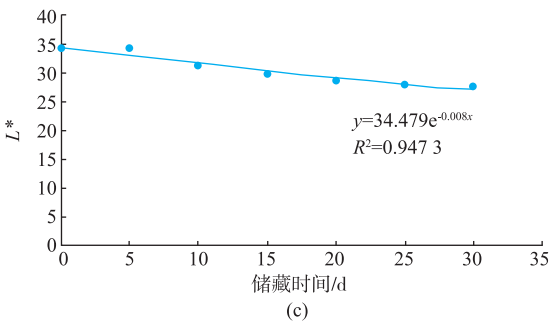
能较好的反映酱油颜色在储藏过程中的变化。



(a)



(b)



(c)

图 2 白汤酱油颜色指标与储藏时间的关系

Fig. 2 Relation between color indexes and storage time of white soy sauce

对褐变指数、色率和  $L^*$  与储藏时间之间做指数拟合, 拟合方程分别为  $y=0.3392e^{0.0248x}$ ,  $y=989.57e^{0.0215x}$ ,  $y=34.479e^{-0.008x}$ , 相关系数分别为 0.985 4、0.979 1 和 0.947 3, 均体现了较高的相关性。这为预测一定储藏条件下酱油在货架期内的颜色变化提供了参考。

2.3 白汤酱油储藏过程中基本化学成分的变化

由表 4 白汤酱油储藏过程中基本化学成分的变化可知, 总氮含量基本不变, 氨基氮下降, 但变化较小; 总糖在储藏初期下降很快, 之后逐渐变慢, 还



表 4 白汤酱油储藏过程中基本化学成分的变化

Table 4 Changes in essential chemical composition of white soy sauce during storage

| 时间/d | 总氮/<br>(g/dL)            | 氨基氮/<br>(g/dL)            | 总糖/<br>(g/dL)               | 还原糖/<br>(g/dL)            | pH                     | 总酸/<br>(g/dL)             |
|------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0    | 0.724±0.002 <sup>a</sup> | 0.436±0.002 <sup>a</sup>  | 15.960±0.750 <sup>a</sup>   | 11.940±0.012 <sup>a</sup> | 5.01±0.01 <sup>a</sup> | 0.625±0.021 <sup>c</sup>  |
| 5    | 0.724±0.017 <sup>a</sup> | 0.440±0.006 <sup>a</sup>  | 12.132±0.900 <sup>b</sup>   | 11.531±0.269 <sup>b</sup> | 4.98±0.01 <sup>b</sup> | 0.675±0.000 <sup>d</sup>  |
| 10   | 0.704±0.005 <sup>a</sup> | 0.414±0.004 <sup>b</sup>  | 11.681±0.717 <sup>bc</sup>  | 10.206±0.134 <sup>c</sup> | 4.92±0.01 <sup>c</sup> | 0.690±0.007 <sup>cd</sup> |
| 15   | 0.719±0.029 <sup>a</sup> | 0.411±0.000 <sup>bc</sup> | 11.573±0.459 <sup>bc</sup>  | 9.580±0.086 <sup>d</sup>  | 4.91±0.01 <sup>d</sup> | 0.697±0.013 <sup>c</sup>  |
| 20   | 0.711±0.010 <sup>a</sup> | 0.411±0.001 <sup>bc</sup> | 10.951±0.243 <sup>bcd</sup> | 9.490±0.244 <sup>d</sup>  | 4.88±0.01 <sup>e</sup> | 0.731±0.005 <sup>b</sup>  |
| 25   | 0.713±0.007 <sup>a</sup> | 0.407±0.004 <sup>c</sup>  | 10.573±0.825 <sup>de</sup>  | 9.401±0.155 <sup>d</sup>  | 4.87±0.01 <sup>e</sup> | 0.774±0.009 <sup>a</sup>  |
| 30   | 0.721±0.002 <sup>a</sup> | 0.407±0.002 <sup>c</sup>  | 10.132±0.475 <sup>e</sup>   | 8.946±0.102 <sup>e</sup>  | 4.86±0.01 <sup>f</sup> | 0.774±0.011 <sup>a</sup>  |

注:<sup>a,b,c,d,e,f</sup>同列上标字母有不同者差异显著( $P<0.05$ )。

表 5 白汤酱油中基本化学成分的相关性分析

Table 5 Analysis of correlation between essential chemical composition of white soy sauce

| 项目  | 氨基氮                 | 总糖                   | 还原糖                 | pH                   | 总酸                   |
|-----|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 氨基氮 | 1.000               | 0.755 <sup>*</sup>   | 0.962 <sup>**</sup> | 0.945 <sup>**</sup>  | -0.862 <sup>*</sup>  |
| 总糖  | 0.755 <sup>*</sup>  | 1.000                | 0.818 <sup>*</sup>  | 0.896 <sup>**</sup>  | -0.905 <sup>**</sup> |
| 还原糖 | 0.962 <sup>**</sup> | 0.818 <sup>*</sup>   | 1.000               | 0.917 <sup>**</sup>  | -0.852 <sup>*</sup>  |
| pH  | 0.945 <sup>**</sup> | 0.896 <sup>**</sup>  | 0.917 <sup>**</sup> | 1.000                | -0.956 <sup>**</sup> |
| 总酸  | -0.862 <sup>*</sup> | -0.905 <sup>**</sup> | -0.852 <sup>*</sup> | -0.956 <sup>**</sup> | 1.000                |

注: \*\*. 在 0.01 水平(双侧)上显著相关( $p<0.01$ )。\*. 在 0.05 水平(双侧)上显著相关( $p<0.05$ )。

原糖含量不断降低;pH 下降,总酸含量增加。由表 5 各组分的相关性分析可以看出,总酸和 pH 值呈极显著负相关( $R^2=-0.956, p<0.01$ ),pH 值与氨基氮呈极显著正相关( $R^2=0.945, p<0.01$ ),可能储藏过程中白汤酱油内部仍有氨基酸在不断生成和溶出,或参与美拉德反应而消耗,以及蛋白质水解成含有羰基端的多肽等,从而影响体系 pH 值。氨基氮和还原糖呈极显著正相关性( $R^2=0.962, p<0.01$ ),作为共同参与美拉德反应的两个不可或缺的组分,两者间的相关性验证了储藏过程中美拉德反应的进程。

#### 2.4 白汤酱油储藏过程中游离氨基酸的变化

0 d 时白汤酱油中谷氨酸的含量是其他各种氨基酸含量的 3.91 倍,酸性氨基酸含量是碱性氨基酸含量的 36.63 倍。在所检测出的 17 种氨基酸中,谷氨酸、脯氨酸、亮氨酸和天冬氨酸的含量较高,半胱氨酸、丝氨酸、组氨酸和甲硫氨酸的含量较少,这与白汤酱油的生产原料——面粉的氨基酸组成有关。小麦蛋白质含有大量谷氨酸、脯氨酸及亮氨酸的含量均高,而包括赖氨酸在内的亲水性氨基酸较少,麦醇溶蛋白及谷蛋白的盐基酸少<sup>[11]</sup>。储藏过程中各

种氨基酸的含量变化见表 6 和表 7,可以看出,丙氨酸、甘氨酸、甲硫氨酸含量基本不变,酪氨酸含量增加,其余多数氨基酸含量随储藏时间的增加而波动性下降。总氨基酸含量始终降低,说明氨基酸参与美拉德反应导致其含量减少是不可逆的。而氨基酸含量的波动变化可能是由于成品酱油中仍有蛋白质或肽的进一步水解。损失率较大的有脯氨酸、半胱氨酸、天冬氨酸等,损失含量较高的分别是谷氨酸、脯氨酸、天冬氨酸等。

一般认为赖氨酸因具有两个氨基基团而容易发生美拉德反应,而半胱氨酸等含硫氨基酸和肽类则抑制美拉德反应的进行。Kwak 等<sup>[12]</sup>发现碱性氨基酸和非极性氨基酸最易发生美拉德反应,酸性氨基酸次之,半胱氨酸最不易发生,但由于谷氨酸是豆瓣酱中含量最多的氨基化合物,因此赖氨酸和谷氨酸与葡萄糖之间的美拉德反应对豆瓣酱颜色的影响最大。王春玲等<sup>[13]</sup>研究发现,对酱醪色泽影响最大的是天冬氨酸和谷氨酸,影响最小的是精氨酸、赖氨酸和组氨酸,从而得出酱醪发酵过程中氨基酸对酱醪色泽影响的强弱次序为酸性氨基酸>中性氨基

表 6 白汤酱油储藏过程中游离氨基酸的质量浓度的变化

Table 6 Changes in free amino acids content of white soy sauce during storage (μg/mL)

| 氨基酸  | 储藏时间/d |        |        |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|      | 0      | 5      | 10     | 15     | 20     | 25     | 30     |
| 天冬氨酸 | 917    | 935    | 918    | 747    | 731    | 741    | 762    |
| 谷氨酸  | 38 384 | 37 450 | 37 050 | 34 592 | 34 308 | 34 195 | 34 499 |
| 丙氨酸  | 606    | 618    | 612    | 627    | 622    | 631    | 627    |
| 甘氨酸  | 406    | 410    | 396    | 372    | 374    | 372    | 390    |
| 丝氨酸  | 176    | 175    | 176    | 166    | 171    | 119    | 159    |
| 苏氨酸  | 493    | 492    | 486    | 473    | 466    | 471    | 471    |
| 脯氨酸  | 2176   | 2322   | 1772   | 2430   | 2540   | 2586   | 1321   |
| 赖氨酸  | 326    | 332    | 311    | 273    | 276    | 270    | 278    |
| 精氨酸  | 558    | 552    | 543    | 531    | 535    | 536    | 495    |
| 组氨酸  | 189    | 183    | 182    | 156    | 154    | 150    | 169    |
| 异亮氨酸 | 602    | 596    | 583    | 565    | 558    | 558    | 557    |
| 亮氨酸  | 1025   | 1021   | 997    | 995    | 992    | 985    | 969    |
| 甲硫氨酸 | 212    | 217    | 210    | 212    | 208    | 224    | 205    |
| 苯丙氨酸 | 772    | 770    | 741    | 831    | 815    | 841    | 679    |
| 酪氨酸  | 587    | 562    | 605    | 575    | 559    | 567    | 777    |
| 缬氨酸  | 719    | 723    | 704    | 708    | 688    | 708    | 625    |
| 半胱氨酸 | 52     | 51     | 36     | 45     | 44     | 40     | 32     |
| 总氨基酸 | 48 200 | 47 408 | 46 323 | 44 300 | 44 041 | 43 995 | 43 015 |

酸>碱性氨基酸。在本试验中,由于酸性氨基酸的含量要远远大于碱性氨基酸,参与美拉德反应的损失率更高,因此对白汤酱油在储藏中变色的影响更大。

表 7 白汤酱油储藏过程中游离氨基酸的损失情况

Table 7 Loss of free amino acids of white soy sauce during storage

| 氨基酸  | 损失率/%  | 质量浓度/(μg/mL) |
|------|--------|--------------|
| 天冬氨酸 | -16.88 | -155         |
| 谷氨酸  | -10.12 | -3 885       |
| 丙氨酸  | 3.54   | 21           |
| 甘氨酸  | -4.06  | -16          |
| 丝氨酸  | -9.61  | -17          |
| 苏氨酸  | -4.42  | -22          |
| 脯氨酸  | -39.30 | -855         |
| 赖氨酸  | -14.77 | -48          |
| 精氨酸  | -11.21 | -63          |
| 组氨酸  | -10.84 | -21          |
| 异亮氨酸 | -7.55  | -45          |
| 亮氨酸  | -5.47  | -56          |
| 甲硫氨酸 | -3.64  | -8           |

续表 7

| 氨基酸  | 损失率/%  | 质量浓度/(μg/mL) |
|------|--------|--------------|
| 苯丙氨酸 | -12.03 | -93          |
| 酪氨酸  | 32.46  | 191          |
| 缬氨酸  | -13.00 | -93          |
| 半胱氨酸 | -38.63 | -20          |
| 总氨基酸 | -10.76 | -5 186       |

2.5 白汤酱油储藏过程中还原糖组成的变化

0 d 时白汤酱油中葡萄糖的含量是其他各种还原糖含量的 8.02 倍。葡萄糖含量随储藏时间的延长而下降,其他还原糖类变化缓慢。从白汤酱油中检出的五碳糖主要是木糖和阿拉伯糖,五碳糖的美拉德反应速度约是六碳糖的 10 倍。相对于六碳糖来说,五碳糖的碳链较短,碳架空间位阻效应小,故其活性大,因此浓色酱油生产中常利用富含五碳糖的麸皮作为原料。白汤酱油为保持浅色,采用五碳糖含量很低的面粉为原料。30 d 时木糖和阿拉伯糖质量浓度小于 0.2 g/dL,因此葡萄糖的美拉德反应对白汤酱油颜色的变化起主要作用。

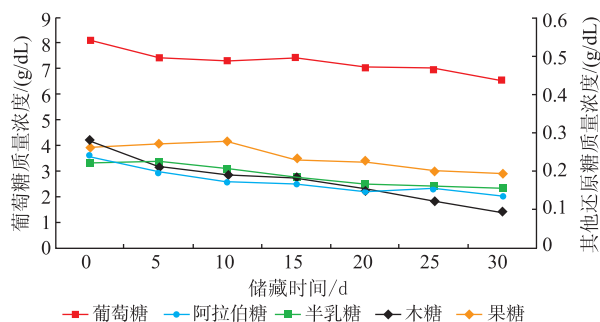


图3 白汤酱油储藏过程中还原糖成分的变化

Fig. 3 Changes in reducing sugar of white soy sauce during storage

### 3 结 语

1) 温度和含氧量是影响白汤酱油褐变的主要

### 参考文献:

- [1] 吴国光,周峙苗,阮富升,等.淡色本酿造酱油的生产及其在焙烤食品中的应用[J]. 中国调味品,2005,1:33-34,55.  
WU Guoguang,ZHOU Zhimiao,RUAN Fusheng, et al. Process technology of tinge zymotechnics soy sauce and its application in grilled food[J]. **China Condiment**,2005,1:33-34,55.(in Chinese)
- [2] Sittiwat L,Roungdao M,Apinya A,et al. Roles of the Maillard reaction in browning during moromi process of Thai soy sauce[J]. **Journal of Food Processing Preservation**,2001,25:149-162.
- [3] Lee Y S,Homma S,Kwak E J. Determination of 3-deoxyglucosone and 3-deoxypentosone in soy sauces and fish sauces produced in Asian countries[J]. **Food Science and Technology Research**,2013,19(2):319-322.
- [4] 李丹,崔春,赵谋明. 高盐稀态酱油酿造过程中的色泽变化[J]. 食品与发酵工业,2010,36(4):75-79.  
LI Dan,CUI Chun,ZHAO Mouming. Study on the changes of color during the fermentation of high-salt diluted soy sauce[J]. **Food and Fermentation Industries**,2010,36(4):75-79.(in Chinese)
- [5] 陈敏,蒋予箭,励建荣. 包装材料和 L- 抗坏血酸对酿造酱油色泽的影响[J]. 中国食品学报,2006,6(1):67-70.  
CHEN Min,JIANG Yujian,LI Jianrong. Effect of packing materials and L-ascorbic acid on EBC and red index of soy sauce[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**,2006,6(1):67-70.(in Chinese)
- [6] Ajandouz E H,Tchiakpe L S,Ore F D,et al. Effects of pH on caramelization and maillard reaction kinetics in fructose-lysine model system[J]. **Journal of Food Science**,2001,66(7):926-931.
- [7] Lee S M,Sep B C,Kim Y. Volatile compounds in fermented and acid-hydrolyzed soy sauces [J]. **Journal of Food Science**,2006,71(3):C146-156.
- [8] 朱松,戴军,陈尚卫,等. 高效离子交换色谱法检测酱油中的单糖及双糖[J]. 分析测试学报,2012,31(11):1411-1415.  
ZHU Song,DAI Jun,CHEN Shangwei,et al. Determination of monosaccharide and disaccharide in soy sauce by ion chromatography[J]. **Journal of Instrumental Analysis**,2012,31(11):1411-1415.(in Chinese)
- [9] 冯杰,詹晓北,张丽敏,等. 两种膜处理生酱油的除菌效果和理化指标分析[J]. 食品与生物技术学报,2009,28(4):536-543.  
FENG Jie,ZHAN Xiaobei,ZHANG Limin,et al. Comparative analysis on treatment bacteria removing and physicochemical factors of raw soy sauce in two different membranes[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2009,28(4):536-543.
- [10] 郑海燕. 酱油中红色指数的测定方法[J]. 中国调味品,1999(1):27-30.  
ZHENG Haiyan. The determination of red index of soy sauce[J]. **China Condiment**,1999(1):27-30.(in Chinese)
- [11] 包启安. 酱油科学与酿造技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2011.
- [12] Kwak E J,Lim S. The effect of the sugar, amino acid, metal ion and NaCl on modal maillard reaction under pH control[J]. **Amino Acids**,2004,27:85-90.
- [13] 王春玲,张博华,崔琪,等. 影响酱油色泽和色调因素的分析[J]. 中国酿造,2010,7:80-82.  
WANG Chunling,ZHANG Bohua,CUI Qi,et al. Analysis on influencing factors on color and hue of soy sauce [J]. **China Brewing**,2010,7:80-82.(in Chinese)

因素,而光照影响不明显。灌装时脱气并尽可能降低储藏温度有利于保持白汤酱油的浅金黄色的颜色特征。储藏期间,白汤酱油的褐变指数、色率和色差中的明度与储藏时间之间符合指数拟合方程。

2)随着白汤酱油颜色的加深,酱油中总氮含量基本不变,氨基氮、总糖和还原糖含量下降,pH、总酸升高;丙氨酸、甘氨酸、甲硫氨酸含量基本不变,酪氨酸含量增加,其他多数氨基酸的含量呈下降趋势;葡萄糖含量降低,其他还原糖类变化缓慢。白汤酱油中含量最多的氨基化合物谷氨酸和羧基化合物葡萄糖间的美拉德反应对白汤酱油颜色影响最大。