

文章编号:1673-1689(2009)04-0535-09

两种膜处理生酱油的除菌效果和理化指标分析

冯杰, 詹晓北* 张丽敏, 郑志永, 吴剑荣

(江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 利用有机膜和无机膜对生酱油进行了膜过滤实验, 考察了膜过滤的除菌效果, 检测了膜过滤前后与酱油风味品质直接相关的 11 个指标的差异, 包括酱油风味成分, 氨基酸, 有机酸, 氨基态氮和总氮等相关质量指标。比较得出在除菌效果上有机膜的处理效果要远好于无机膜, 而理化指标和风味指标的对比也表明有机膜的处理效果要优于无机膜和常规的热灭菌处理效果。因此, 采用 0.1 μm 孔径的聚偏二氟乙烯材质的有机膜, 在操作压力 1.0 MPa, 温度为 31~33 $^{\circ}\text{C}$ 时, 能有效除去生酱油中的所有微生物, 并且不损害酱油的原有风味。

关键词: 有机膜; 无机膜; 过滤; 酱油; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: Q 819; TS 264.21

文献标识码: A

Comparative Analysis on Treatment Bacteria Removing and Physicochemical Factors of Raw Soy Sauce in Two Different Membranes

FENG Jie, ZHAN Xiao-bei*, ZHANG Li-min, ZHENG Zhi-yong, WU Jian-rong

(Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, two different membranes (organic and inorganic) were used to remove the microorganism in the raw-soy sauce. In order to choose the optimum process, evaluating the effect of membranes, eleven parameters (flavor component, amino acid, organic acid, amino nitrogen and total nitrogen) in the raw-soy sauce were compared. It was found that organic membrane exhibited the superiorities on the removal bacteria and those eleven parameters. Based on this result, a 0.1 μm poly vinylidene fluoride (PVDF) organic membrane with pressure 1MPa, 31-33 $^{\circ}\text{C}$ was applied on the industrial production of raw-soy sauce.

Key words: organic membrane, inorganic membrane, filtration, soy sauce, gas chromatography-mass spectrum (GC-MS)

酱油是我国传统的酿造调味品,早在周朝就已经开始制作并食用^[1],至今已有 3000 多年的历史。酱油酿造过程中常用的灭菌方法是加热,通过蛋白

质的热变性,达到灭酶,杀菌的目的^[2-3]。但同时会使酱油的颜色加深,美拉德反应会令酱油的风味在一定程度上失去其原有的鲜味,增加些焦糊的感

收稿日期:2008-10-27

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2008BAI63B06,2007BAK36B03)。

* 通讯作者:詹晓北(1962-),男,北京人,工学博士,教授,博士生导师。主要从事生化工程与反应器等研究。

Email:xbzhan@yahoo.com.

觉,这就是加热给酱油品质带来的负面效应^[4]。同时,传统的硅藻土过滤往往很难获得理想的澄清效果,直接影响产品的品质和货价期。而且硅藻土过滤机的占地面积大,其高能耗及硅藻土的排放和污染是企业面临的巨大难题。

目前国内酱油生产中成品灭菌大多采用蒸汽加热方法。此法虽简便易行,但能耗大,且酱油风味也受影响;如果温度低,灭菌不彻底,酱油卫生指标难以达到要求。另外,灭菌后酱油的颜色加深,并有大量细菌残骸留在产品中,造成酱油有浑浊现象,对品质影响较大。

膜分离技术是一种常温处理、无相变、操作简单的新型分离技术,采用膜技术对生酱油进行除菌和澄清处理,可以不损害酱油的原有风味,在常温下有效去除细菌、酶等物质以及其它悬浮物^[5],获得味道丰满圆润的酱油,同时省去硅藻土过滤工序,简化工艺流程^[6]。日本在20世纪80年代已将超滤应用于酱油生产^[7]。

实验中对发酵后的酱油原液,采用中空纤维微滤膜(有机膜)和陶瓷微滤膜(无机膜)^[8]进行过滤,并对微滤处理生酱油的技术可行性进行分析研究,重点分析研究膜过滤除菌效果和 Related 质量指标在膜过滤前后的变化,同时与传统的热灭菌技术进行比较,为膜澄清酱油新技术的实际应用奠定基础^[9-10]。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

膜过滤装置:由 PALL 过滤器(北京)有限公司广州分公司提供的中空纤维小试系统(PALL Oenoflow 系统)和陶瓷膜小试系统(XLAB 可滤性实验装置);膜为 PALL 公司产的中空纤维膜(聚偏二氟乙烯材质)和陶瓷膜(Membralox)。

酱油:由国内某酱油厂提供的原油。

1.2 实验方法

采用错流过滤技术^[11]。

采用中空纤维膜柱和陶瓷膜柱对国内某酱油厂提供的原油进行了可滤性实验,料液处理量为 2~3 L,错流过滤操作温度为 31~33 ℃。过滤结束后先用冷水冲洗系统至回流液无色,接着使用 60 ℃热水循环清洗 10 min,然后使用 60 ℃质量分数 1% 的 NaOH 和质量分数 0.2% 的 H₂O₂ 混合溶液循环清洗 30 min。

1.2.1 膜材料和膜孔径的选择 中空纤维微滤膜(有机膜):聚偏二氟乙烯材质,孔径分别为 0.1、

0.2、0.45 μm,膜外径分别为 2.2、3.9、2.0 mm,膜壁厚分别为 0.8、1.3、0.9 mm,膜件过滤面积分别为 0.12、0.08、0.1 m²,水通量分别为 15、8、29 L/(m²·h)。陶瓷微滤膜(无机膜):氧化铝材质,孔径分别为 0.05、0.1、0.2、0.8 μm,膜内径均为 7 mm,膜壁厚为 0.6~0.9 mm,膜件过滤面积均为 0.005 m²,水通量分别为 32、28、37、65 L/(m²·h)。

1.2.2 分析方法

细菌总数的测定:营养琼脂平板计数法^[12]。其中营养琼脂培养基成分(g/dL):蛋白胨 1,牛肉膏 0.5,氯化钠 0.3,琼脂 2;用碱液调 pH 至 7.2~7.4,121 ℃高压灭菌 15 min。

大肠菌群的测定:伊红美蓝平板培养染色法^[12]。

pH 值的测定:采用上海梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 320-S 型精密 pH 计测定。

总酸的测定:碱液滴定法^[12]。

有机酸的测定:高效液相色谱(HPLC)法。条件:高效液相色谱仪为安捷伦 1100 型,色谱柱为安捷伦 ZORBAX SB-Aq 柱(150 mm×4.6 mm,5 μm),柱温 30 ℃,进样量为 10 μL,检测波长 210 nm。流动相体积流量 0.5 mL/min;流动相组成:0.5%(体积分数)乙腈、99.5%(体积分数)0.02 mol/L KH₂PO₄,调 pH 至 2.0(用磷酸调节)。

色度的测定:采用上海精密科学仪器有限公司生产的 722 型分光光度计在 520 nm 波长下比色,具体操作见参考文献[12]。

浊度的测定:采用日本 UT-21 型浊度仪测量。

氨基态氮的测定:甲醛滴定法^[12]。

总氮的测定:采用瑞典 FOSS-TECATOR 公司生产的 2300 型全自动凯氏定氮仪,结合凯氏定氮法^[7]测定。

氨基酸的测定:采用美国安捷伦公司所制氨基酸分析仪。条件:安捷伦氨基酸分析柱,柱温 40 ℃,进样量为 20 μL,检测波长 338 nm,流动相体积流量 1 mL/min。流动相组成:A 相:称取 8.0 g 结晶乙酸钠于 1 L 刻度的烧杯中,加入 1 000 mL 水搅拌至所有结晶水溶解,再加入 225 μL 三乙胺,搅拌并滴加体积分数 5% 的乙酸,将 pH 调至 7.20±0.05,加入 5 mL 四氢呋喃,混合后备用。B 相:称取 8.0 g 结晶乙酸钠于 800 mL 的烧杯中,加入 400 mL 水搅拌至所有结晶水溶解,滴加体积分数 2% 的乙酸,将 pH 调至 7.20±0.05,转移至更大容器,将此溶液加入 800 mL 乙腈和 800 mL 甲醇,混合后备用。梯度洗脱。

食盐(以氯化钠计)的测定:硝酸银滴定法^[12]。

可溶性无盐固形物测量:烘干恒量称重法^[12]。

风味成分的测定:采用美国瓦里安公司所产气相色谱串联质谱联用仪(1 200 L GC/MS-MS)。色谱条件:色谱柱为 DB-WAX, 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱, 载气 He 气, 体积流量 0.8 mL/min, 不分流进样; 程序升温: 起始温度 40 ℃, 保持 4 min, 以 6 ℃/min 的速率升至 160 ℃, 再以 10 ℃/min 的速率升至 220 ℃, 保持 6 min。质谱条件: 接口温度 250 ℃, 离子源温度 200 ℃, 离子化方式 EI, 电子能量 70 eV, 检测电压 350 V, 发射电流 200 μA。

2 结果与讨论

2.1 不同膜材料对生酱油滤出性能的影响

采用 0.1、0.2 μm 和 0.45 μm 中空纤维膜柱对酱油发酵液进行了可滤性实验。中空纤维膜清洗结束后测定水通量。实验结果见表 1 和图 1。

表 1 中空纤维膜可滤性实验结果

Tab.1 Filterable experimental result of hollow fiber membrane

膜柱孔径/ μm	过滤时间/ h	过滤体积/ L	平均流量/ (L/(m ² ·h))	过膜压力/ MPa	恢复率/%
0.1	0.39	2	42.4	1	100
0.2	0.93	2	26.8	1	100
0.45	0.30	2	67.4	1	100

注:恢复率是指膜柱在清洗后的水通量与使用水通量之比。

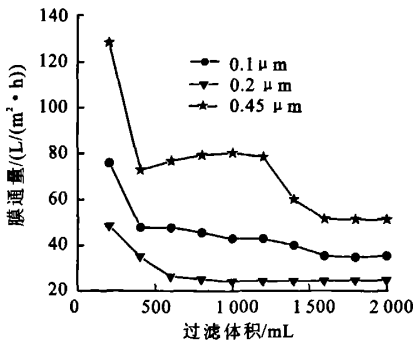


图 1 中空纤维膜滤速随滤出液体积的变化

Fig.1 Effect of filtrate volume on filtration rate in hollow fiber membrane

如表 1 和图 1 所示,使用 0.1、0.2、0.45 μm 中空纤维膜柱在 1 MPa 膜压力、32 ℃ 下对生酱油澄清过滤时,平均滤速分别为 42.4、26.8 L/(m²·h) 和 67.4 L/(m²·h)。过滤结束清洗 30 min, 通量

恢复率均为 100%。孔径为 0.45 μm 的中空纤维膜通量最高,由于孔径较大,生酱油中一些长链大分子物质及微粒易进入膜孔道内,造成膜孔堵塞,导致通量下降最急剧;而孔径为 0.1、0.2 μm 膜由于孔径较小,长链大分子物质及微粒刚开始主要是在膜面吸附而形成一层凝胶层和浓差极化层,随着过滤的继续进行,凝胶层中的一些细小颗粒又开始向膜孔道内传质,造成膜孔堵塞,致使孔径稍大的 0.2 μm 中空纤维膜通量在 600 mL 后又急剧下降。

再采用 0.05、0.1、0.2、0.8 μm 陶瓷膜柱对酱油发酵液进行可滤性实验。陶瓷膜清洗结束后测定水通量。实验结果见表 2 和图 2。

表 2 陶瓷膜可滤性实验结果

Tab.2 The results of ceramic membrane

膜柱精度/ μm	过滤时间/ h	过滤体积/ L	平均流量/ (L/(m ² ·h))	过膜压力/ MPa	恢复率/%
0.05	2.42	0.6	49.7	1.3	98
0.1	2.90	0.6	41.4	1.3	95
0.2	2.18	0.6	55.0	1.3	100
0.8	0.98	0.6	122	1.3	98

注:恢复率指膜柱在清洗后的水通量与使用水通量之比。

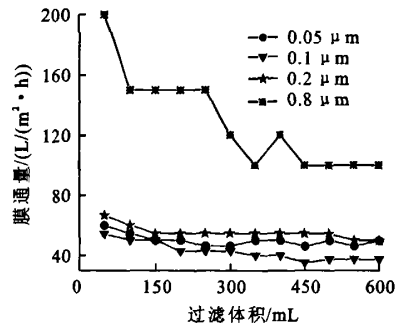


图 2 陶瓷膜滤速随滤出体积的变化

Fig.2 Effect of filtrate volume on filtration rate in ceramic membrane

如表 2 和图 2 所示,使用 0.05、0.1、0.2 μm 和 0.8 μm 陶瓷膜柱在 1.3 MPa 膜压力、33 ℃ 下对生酱油澄清过滤时,平均滤速分别为 49.7、41.4、55.0、122 L/(m²·h)。0.8 μm 膜柱的滤速明显高于 0.05、0.1、0.2 μm 膜柱的。膜柱经循环清洗 30 min 后通量恢复率分别为 98%、95%、100% 和 98%。

2.2 菌落总数和大肠杆菌的测定结果

有机膜和无机膜过滤后酱油的菌落总数和大肠菌群测定结果如表 3 所示。

表3 两种膜过滤除菌和大肠菌群测定结果

Tab. 3 Removal of bacteria and *E. coli* group by organic membrane

相关指标	过滤前的生酱油	过滤后的酱油							热灭菌的酱油
		0.1 μm 中空纤维膜	0.2 μm 中空纤维膜	0.45 μm 中空纤维膜	0.05 μm 陶瓷膜	0.1 μm 陶瓷膜	0.2 μm 陶瓷膜	0.8 μm 陶瓷膜	
前期滤液菌落总数/ dL^{-1}	N/A	ND	ND	15	N/A	N/A	N/A	N/A	ND
后期滤液菌落总数/ dL^{-1}	N/A	ND	ND	2	N/A	N/A	N/A	N/A	ND
大肠菌群(MPN)/ dL^{-1}	>30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: N/A—不可计数, ND—未检出。

如表3中菌落总数的测定结果所示, 0.1、0.2 μm 孔径的有机膜对于酱油达到了完全除菌效果。0.45 μm 孔径的有机膜则不能完全除菌。可能的原因是由于孔径过大, 致使部分菌没有被完全截留。又经过实验发现, 不同孔径的陶瓷膜均不能达到除菌的效果。

再如表3中大肠菌群的测定结果所示, 对过滤后的滤液进行大肠杆菌的检验, 结果发现, 过滤前

的生酱油大肠菌群数不可计数, 远远超过酱油卫生标准。而过滤后的酱油, 不论是有机膜还是无机膜, 大肠杆菌的检验均呈阴性, 即对于大肠杆菌均可以达到百分之百的完全去除效果。同样, 对于热灭菌酱油, 大肠菌群也未检出。

2.3 膜过滤前后常见理化指标的比较

有机膜和无机膜过滤前后的常见理化指标, 如表4所示。

表4 膜过滤前后常见理化指标的比较

Tab. 4 Common physicochemical parameters before and after the membrane filtration

相关指标	过滤前的生酱油	过滤后的酱油							热灭菌的酱油
		0.1 μm 中空纤维膜	0.2 μm 中空纤维膜	0.45 μm 中空纤维膜	0.05 μm 陶瓷膜	0.1 μm 陶瓷膜	0.2 μm 陶瓷膜	0.8 μm 陶瓷膜	
pH	4.62	4.85	4.80	4.80	4.71	4.71	4.73	4.71	4.67
总酸质量浓度/(g/L)	18.5	19.6	18.3	19.9	19.2	20.3	19.9	20.3	23.4
丙酮酸质量浓度/(g/L)	0.51	0.46	0.56	0.42	0.12	0.41	0.41	0.41	0.19
乳酸质量浓度/(g/L)	2.5	2.3	2.6	2.2	1.3	2.6	2.6	2.7	0.6
乙酸质量浓度/(g/L)	0.45	0.44	0.44	0.35	0.25	0.43	0.43	0.44	0.07
色度	11.11	9.43	10.07	10.51	11.26	11.31	10.95	11.70	16.30
浊度/U	360	0.72	-0.10	0.70	17.1	17.3	10.5	10.0	47.0
氨基态氮质量浓度/(g/L)	5.6	4.6	5.4	5.4	5.5	5.5	5.5	5.6	7.3
总氮质量浓度/(g/L)	9.3	8.8	8.9	8.3	9.2	9.0	9.2	8.9	8.6

注: 浊度出现负值是因为以自来水作为参照物进行对比, 水中含有一定的杂质。

如表4中的结果所示, 由于膜的截留, 可能使一些相对分子质量较大的酸性物质(比如有机酸等)被截留, 从而使pH略有增加, 使得总酸含量(以乳酸含量计)值在过滤后大多有不同程度的增加。有机膜和无机膜过滤前后的总酸变化幅度较小的大多也是有机膜, 而且有机膜的稳定性通过数据来看也比无机膜的要好。从表4中可以明显发现, 经万方数据

过热灭菌处理后的酱油, 其pH值, 总酸含量和有机酸含量的值相比较于膜过滤的结果要损失很多。特别是有有机酸损失过大, 对酱油的口味会有较大的影响。

有机膜过滤对色度的影响要明显大于无机膜对色度的影响。膜的孔径与色度呈现正比例关系, 原因是孔径越大, 有色物质被截留得越少。比较来

看,过滤前后色度的不同程度的改变对于淡色酱油的生产是有利的。而膜过滤对于浊度的影响是非常大的。另外,比较两种膜,发现有机膜过滤后的酱油浊度要小于同等情况下的无机膜的情况。因此,有机膜对于酱油过滤的澄清效果也更好。从表5中经过热灭菌处理后酱油的状况来看,色度比膜过滤后的色度大,主要原因是酱油在加热灭菌时,由于较高温度的作用会进行呈色反应,使酱油颜色加深。浊度值也偏大,这是因为灭菌后有大量细菌残骸留在产品中,造成酱油有浑浊现象。

有机膜过滤酱油前后的氨基态氮无太大变化,无机膜过滤酱油前后的氨基态氮几乎无变化。因此,膜过滤致使氨基态氮的损失是较小的。从两种膜比较来看,无机膜过滤所致损失会更小一些。同氨基态氮一样,有机膜和无机膜过滤前后总氮的损失不大。因此,膜过滤对总氮的影响较小。从两种膜比较来看,无机膜过滤所致损失会更小一些。但是,经过热灭菌处理后,酱油由于瞬时高温的作用使得氨基态氮含量增加,理论上对于酱油的品质有促进作用。但是,与膜过滤后酱油的指标相比较而言,虽然热灭菌处理后酱油的氨基态氮是增加的,

但是其增加的幅度并不大,实际上对酱油品质的影响微乎其微。而且,经过热灭菌处理后,酱油的总氮数值降低。

2.4 氨基酸测定结果的比较

有机膜和无机膜过滤后的酱油的氨基酸测定结果如表5所示。

膜过滤后氨基酸有一定的损失,含量较高的氨基酸对于酱油口味的影响是主要的。比如从谷氨酸的损失情况看,不论是有机膜还是无机膜,过滤处理后酱油中的氨基酸损失都在质量允许范围内。因此,膜过滤前后酱油中相对分子质量小的游离氨基酸含量的变化不大。

而经过热灭菌处理的酱油其氨基酸含量大多比灭菌前的值偏低,其原因主要是由于加热过程利于氨基酸的生成,这是膜过滤所不具备的优点。但是,对于膜过滤损失的氨基酸,可以在后期另外添加,这样则不会影响酱油的口味。

2.5 食盐(以氯化钠计)和可溶性无盐固形物的测定结果

有机膜和无机膜过滤后的酱油食盐(以氯化钠计)和可溶性无盐固形物的测定结果如表6所示。

表5 膜过滤前后酱油的氨基酸含量的比较

Tab. 5 The changes of amino acid content before and after the membrane filtration

氨基酸种类	过滤前生酱油氨基酸质量浓度/(g/L)	过滤后酱油氨基酸质量浓度/(g/L)							热灭菌酱油氨基酸质量浓度/(g/L)
		0.1 μm 中空纤维膜	0.2 μm 中空纤维膜	0.45 μm 中空纤维膜	0.05 μm 陶瓷膜	0.1 μm 陶瓷膜	0.2 μm 陶瓷膜	0.8 μm 陶瓷膜	
Glu	11.85	10.58	11.04	10.55	10.94	10.65	11.15	11.22	13.82
Leu	3.22	2.91	3.00	2.89	3.05	2.95	3.12	3.11	3.17
Asp	2.77	2.53	2.61	2.50	2.68	2.60	2.72	2.73	3.72
Ile	2.19	2.01	2.04	1.96	2.00	1.95	2.05	2.04	2.33
Ala	2.18	2.00	2.05	1.98	2.11	2.07	2.16	2.15	2.50
Val	2.07	1.88	1.94	1.87	2.06	1.99	2.09	2.09	2.48
Phe	1.94	1.86	1.79	1.73	1.85	1.77	1.89	1.91	2.54
Lys	1.88	1.73	1.81	1.74	1.90	1.97	1.97	1.95	2.38
Pro	1.45	0.00	1.33	1.30	1.45	0.82	1.43	1.44	1.09
Thr	1.35	1.23	1.26	1.22	1.29	1.29	1.31	1.31	1.53
Gly	1.23	1.15	1.16	1.12	1.12	1.15	1.14	1.14	1.37
Arg	0.67	0.61	0.63	0.61	0.66	0.64	0.68	0.68	0.77
Tyr	0.53	0.48	0.49	0.48	0.51	0.51	0.52	0.53	0.64
Met	0.52	0.46	0.49	0.46	0.48	0.46	0.48	0.48	0.47
His	0.49	0.45	0.46	0.46	0.49	0.54	0.51	0.51	0.77
Ser	0.36	0.34	0.35	0.34	0.36	0.39	0.37	0.37	0.37
Cys-s	0.06	0.05	0.05	0.05	0.00	0.07	0.07	0.08	0.06

表 6 酱油膜过滤前后的食盐(以氯化钠计)和可溶性无盐固形物的测定结果
Tab. 6 Salt (NaCl) and soluble saltless solid before and after the membrane filtration

相关指标	过滤前的生酱油	过滤后的酱油							热灭菌的酱油
		0.1 μm 中空纤维膜	0.2 μm 中空纤维膜	0.45 μm 中空纤维膜	0.05 μm 陶瓷膜	0.1 μm 陶瓷膜	0.2 μm 陶瓷膜	0.8 μm 陶瓷膜	
食盐含量(以氯化钠计)/(g/L)	186.8	172.1	175.0	175.0	175.9	179.2	180.3	178.6	234.0
无盐固形物含量/(g/L)	283.6	236.7	270.6	237.6	250.3	234.6	231.9	259.0	690.8

分析表 6 中的结果可知,膜过滤前后食盐质量浓度依然在 170~190 g/L。因此,膜过滤对酱油中食盐含量的影响也不大。

如表 6 所示,酱油有机膜和无机膜过滤后的可溶性无盐固形物含量的数值比过滤前降低,对于酱油产品的质量和货价期是很有益处的。

与经传统的热灭菌处理酱油相比较,膜过滤前后由于食盐含量变化不大,即使食盐含量偏低,也可以选择另外添加。而如果食盐含量较高,比如经

热灭菌处理的酱油,若想降低食盐含量,则具有一定的难度。另外,经热灭菌处理的酱油,其可溶性无盐固形物含量增加幅度较大,对于酱油产品的质量和货价期非常不利。

2.6 风味成分的测定结果比较

过滤前生酱油中挥发性风味成分如图 3 所示。

经有机膜和无机膜过滤的酱油中风味成分的测定结果如表 7 所示。

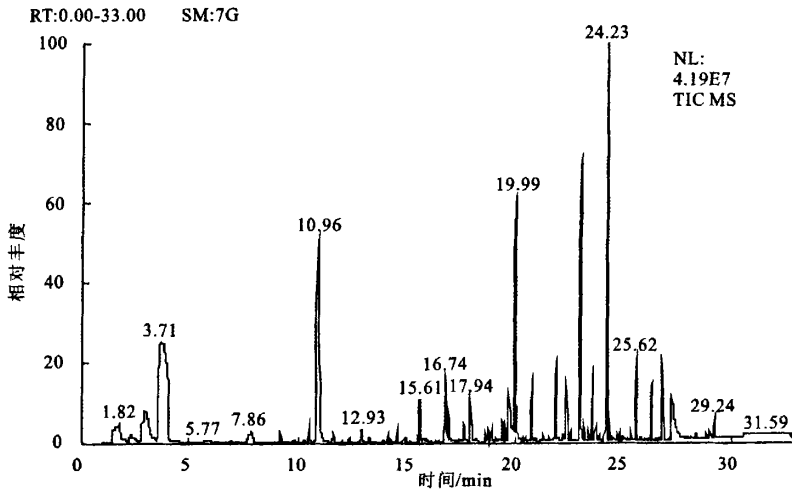


图 3 过滤前的生酱油挥发性风味成分总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatograms of volatile flavor components of raw soy sauce before and after the filtration

表 7 膜过滤前后酱油中风味成分分析比较

Tab. 7 The changes of flavor components before and after the membrane filtration

风味物质	样品						
	过滤前生酱油峰面积	0.1 μm 中空纤维膜过滤后酱油		0.1 μm 陶瓷膜过滤后酱油		热灭菌酱油	
		峰面积	回收率	峰面积	回收率	峰面积	回收率
醇类 乙醇	21.69	16.27	65	18.99	94	16.05	86
3-甲基-1-丁醇	11.68	8.52	63	9.55	87	ND	ND
苯乙醇	8.54	7.65	78	6.49	81	6.71	91

续表7

风味物质	样品						
	过滤前 生酱油 峰面积	0.1 μm 中空纤维膜 过滤后酱油		0.1 μm 陶瓷膜 过滤后酱油		热灭菌酱油	
		峰面积	回收率	峰面积	回收率	峰面积	回收率
2-呋喃甲醇	6.22	6.29	88	4.96	85	4.56	85
3-(甲硫基)-1-丙醇	1.55	1.00	56	1.05	73	ND	ND
2-甲基-1-丙醇	1.17	0.66	49	0.68	62	3.71	67
辛醇	0.61	0.16	22	0.59	104	ND	ND
1-辛烯-3-醇	0.61	1.42	202	1.08	89	ND	ND
4-乙炔基-4-甲基-1,5-己二烯-3-醇	0.50	0.63	111	ND	ND	ND	ND
3-环己烯-1-甲醇	0.50	ND	ND	0.31	68	ND	ND
1-(2-呋喃基)-乙醇	0.45	0.35	67	0.54	128	ND	ND
乙基,苯乙基乙醇	0.41	0.10	22	0.18	48	0.06	17
苯甲醇	0.29	0.21	63	0.19	69	0.07	28
1-辛醇	0.26	ND	ND	ND	ND	0.06	24
5-甲基-3-庚醇	0.17	0.16	81	ND	ND	ND	ND
3-庚醛-1-醇	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-苯基-2-丁烯-1-醇	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5-十九烯-1-醇	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酚类							
4-乙基-2-甲氧基苯酚	9.24	9.20	99	7.28	78	ND	ND
2-甲氧基苯酚	1.20	1.10	79	0.95	85	0.3	29
4-乙基-苯酚	1.75	1.51	75	1.36	83	0.26	17
2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚	1.46	0.13	8	0.35	26	ND	ND
苯酚	0.19	0.15	66	0.13	72	0.06	33
酯类							
乙酸乙酯	2.91	ND	ND	ND	ND	0.57	23
2-苯乙基乙酸酯	1.64	ND	ND	ND	ND	ND	ND
十六碳酸乙酯	1.00	0.10	9	0.23	25	ND	ND
甲酸丁酯	0.41	0.10	27	ND	ND	ND	ND
2-羟基-丙酸乙酯	0.33	0.33	87	0.31	100	0.52	83
羟基乙酸甲酯	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5-己烯酸甲酯	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-苯二甲酸,双(2-甲基丙基)乙酯	0.15	0.26	48	0.11	79	ND	ND
醛类							
苯乙醛	2.00	3.64	58	3.78	102	1.08	62
壬醛	1.25	ND	ND	1.28	110	ND	ND
糠醛	1.05	1.93	59	1.36	138	3.46	81
苯甲醛	1.03	2.93	46	2.52	60	0.56	63
亚乙基-苯乙醛	0.48	0.20	36	0.58	128	0.15	36
癸醛	0.45	0.52	100	0.86	102	0.37	95
2-甲基丁醛	0.21	4.04	37	ND	ND	ND	ND
3-甲基-2-丁烯醛	0.13	0.33	217	0.74	105	ND	ND

续表7

风味物质	样品							
	过滤前 生酱油 峰面积	0.1 μm 中空纤维膜 过滤后酱油		0.1 μm 陶瓷膜 过滤后酱油		热灭菌酱油		
		峰面积	回收率	峰面积	回收率	峰面积	回收率	
酮类	1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮	1.47	1.37	81	1.14	83	ND	ND
	丙酮	0.88	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-(2-咪唑基)-1-丙酮	0.39	0.38	85	0.43	120	ND	ND
	双环[3.3.0]辛-1(2)-烯-3-酮	0.13	0.11	74	ND	ND	ND	ND
酸类	乙酰乙酸	1.92	ND	ND	1.90	106	ND	ND
	戊酸	0.45	0.33	63	0.19	44	ND	ND
胺类	甲基胍	21.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2-二甲基胍	2.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND
杂环类	2,6-二甲基-吡嗪	0.33	0.25	67	0.29	94	ND	ND
	1-甲基-2-氰基-2-哌啶	0.18	ND	ND	0.15	89	ND	ND
	甲基-吡嗪	0.21	0.21	88	0.19	97	0.15	86
	乙基-吡嗪	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
烃类	1-甲基-环十二碳烯	3.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-氯辛烷	0.38	0.29	65	0.46	128	ND	ND
	1-甲基乙基-环丙烷	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苯类	丙基苯	0.59	0.86	126	ND	ND	ND	ND
	十一烷基-苯	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND—未检出。

表7中的结果显示,酱油风味成分在膜过滤前后是有损失的。

其中,检出的苯乙醇对酱油风味起重要作用。苯乙醇特有的玫瑰样香气,先苦后甜的桃子样味道,以游离态或酯化结合态存在于某些天然产物中,在发酵酒类中也曾检出^[4]。如表7所示,其回收率较高。

在检出的酚类物质中,4-乙基-2-甲氧基苯酚(4-EG)的香气特征明显,香气活性强,对风味贡献大,可以认为它是酱油风味中有代表性的化合物之一,经0.1 μm 的有机膜过滤后其回收率高达99%。

以甲酸丁酯及长链脂肪酸酯为代表的酯类化合物,经0.1 μm 的有机膜过滤后的回收率也高于无机膜的。总体比来看,0.1 μm 的有机膜过滤酱油中未检出的风味物质要少于0.1 μm 的无机膜过滤酱油中未检出的风味物质。由于未检出的物质均是含量相对较低且对酱油风味不会产生主要影响的风味物质,而且,通过热灭菌的酱油虽然一些风味成分的含量有所增加,但是其未检出的风味成分的数量要远多于膜过滤处理后风味成分的数量,所以膜过滤相比较于热灭菌对于酱油风味物质造成的损失要更小。

万方数据

3 结 语

1) 从实验结果可知,膜过滤法用于过滤酱油,在生产中是可行的,与传统的硅藻土过滤相比较,虽然使用膜过滤的成本比硅藻土过滤稍高,但是减少了使用硅藻土等助滤剂而带来的废弃物的排放量,有利于环境保护。因此,以膜过滤代替传统的硅藻土过滤是切实可行的。

2) 通过膜的筛选,选用0.1 μm 的有机膜过滤可达到所要求的除菌效果。并且一些重要的成分包括风味物质、氨基酸、有机酸、总氮、氨基态氮、总酸、食盐、可溶性无盐固形物等的指标要优于传统的热灭菌处理后酱油的指标。而且0.1 μm 的有机膜通量相对较大。

3) 通过膜过滤后的酱油感官指标,理化和卫生指标均符合国家酿造酱油标准。

4) 膜技术用于酱油过滤,由于设备及运行成本高,在国内仍然没有普及,如果能够进一步提高膜的过滤能力和延长使用寿命并降低运行成本,则膜过滤在纯生酱油的生产中将会被广泛应用。

参考文献(References):

- [1] 包启安. 酱油小史[J]. 科技文粹. 1994(9): 104.
BAO Qi-an. History of soy sauce[J]. **Technology**, 1994(9): 104. (in Chinese)
- [2] 江雄辉, 廖国洪, 张余权. 酵母精在酱油生产中的应用[J]. 食品与机械. 2002(2): 29-30.
JIANG Xiong-hui, LIAO Guo-hong, ZHANG Yu-quan. Application of yeast extract in production of soy sauce[J]. **Food and Machinery**, 2002(2): 29-30. (in Chinese)
- [3] 曹景滇. 膜分离技术在酱油生产中的应用[J]. 中国酿造. 1999(4): 28-29.
CAO Jin-dian. Application of membrane separation technology in soy sauce production[J]. **China Brewing**, 1999(4): 28-29. (in Chinese)
- [4] 宋钢. 采用超滤膜处理生酱油的技术[J]. 中国酿造. 2004(2): 25-27.
SONG Gang. Soy sauce production technology with ultra-filtration membrane[J]. **China Brewing**, 2004(2): 25-27. (in Chinese)
- [5] Balbuena M B. Regeneration of Spanish style green table olive brines by ultrafiltration[J]. **Journal of Food Science**, 1998(6): 1733-1736.
- [6] 李梅生, 赵宜江, 张艳, 等. 陶瓷微滤膜处理生酱油的工艺研究[J]. 食品与机械. 2007(1): 120-124.
LI Mei-sheng, ZHAO Yi-jiang, ZHANG Yan, et al. Study on treatment of raw soy sauce by ceramic micro-filtration membrane [J]. **Food and Machinery**, 2007(1): 120-124. (in Chinese)
- [7] Nichol D J, Cheryan M. Production of soy isolates by ultrafiltration; process engineering characteristics of the hollow fibre system[J]. **Journal Food Process Preserve**, 1981, 5(2): 103-108.
- [8] 黄秀锦. 无机陶瓷膜超滤提高黄酒非生物稳定性的研究[J]. 食品科技, 2006(6): 77-80.
HUANG Xiu-jin. Study on the enhancement of the non-biological stability of the rice wine by the inorganic ceramic membrane ultrafiltration[J]. **Food Science and Technology**, 2006(6): 77-80. (in Chinese)
- [9] Hyung J K, Hyung H B. Characterization of the aroma of salt-fermented anchovy sauce using solid phase micro extraction gas chromatography-olfactometry based on sample dilution analysis[J]. **Food Science and Biotechnology**, 2005, 14(2): 238-241.
- [10] Hyung H B, Hyung J K. Solid phase micro extraction gas chromatography-olfactometry of soy sauce based on sample dilution analysis[J]. **Food Science and Biotechnology**, 2004, 13(1): 90-95.
- [11] 谭佩毅. 无机陶瓷膜酱油的澄清工艺研究[J]. 江苏食品与发酵. 2006(4): 22-23.
TAN Pei-yi. Study on clarification of soy sauce by the inorganic ceramic membrane ultrafiltration[J]. **Jiangsu Food and Fermentation**, 2006(4): 22-23. (in Chinese)
- [12] 上海酿造科学研究所. 发酵调味品生产技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 1998: 561-646.
- [13] 济南市轻工研究所. 合成实用香料手册[M]. 北京: 化学工业出版社. 1985.

(责任编辑:秦和平)