

5种市售酿造酱油风味物质及氨基酸含量分析

范霞^{1*}, 陈荣顺²

(1. 南京农业大学 食品科技学院, 南京 210095; 2. 南京农业大学 理学院, 南京 210095)

摘要:采用顶空固相微萃取-气质联用(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME/GC-MS)和电子鼻技术对5种市售酿造酱油的风味物质进行研究,并利用全自动氨基酸分析仪对酱油中的氨基酸组成进行比较。利用HS-SPME/GC-MS技术共检测出63种香气物质,主要是醇类、酚类、酯类、醛酮类、酸类、杂环化合物及含硫化合物,这些挥发性物质的种类和含量不同赋予了酱油独特的风味。由主成分分析结果可知,电子鼻技术可以很好地区分开5种酱油。采用全自动氨基酸分析仪对酱油中的氨基酸组成进行分析,5种酿造酱油的氨基酸种类丰富,根据谷氨酸占总氨基酸的比例可以初步判断5种酱油均添加了谷氨酸钠。

关键词:酿造酱油;风味物质;顶空固相微萃取-气质联用;主成分分析;电子鼻;氨基酸

中图分类号:TS264.21

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1000-9973.2019.10.032

文章编号:1000-9973(2019)10-0144-05

Analysis of Flavor Substances and Amino Acids Content of Five Kinds of Commercial Fermented Soy Sauce

FAN Xia^{1*}, CHEN Rong-shun²

(1. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) and electronic nose technology are used to study the flavor substances of five kinds of commercial fermented soy sauce. The amino acid composition of soy sauce is compared by automatic amino acid analyzer, a total of 63 aromatic substances are detected by HS-SPME/GC-MS, including alcohols, phenols, esters, aldehydes and ketones, acids, heterocyclic compounds and sulfur compounds. The different kinds and content of these volatile substances give unique flavor to soy sauce. According to the results of principal component analysis, electronic nose technology can distinguish five kinds of soy sauce very well. The composition of amino acids in soy sauce is analyzed by automatic amino acid analyzer, there are abundant kinds of amino acids in five kinds of fermented soy sauce. According to the ratios of glutamic acids to the total amino acids, it could be preliminarily judged that sodium glutamate is added to all five kinds of soy sauce.

Key words: fermented soy sauce; flavor substances; headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS); principal component analysis (PCA); electronic nose; amino acids

酱油是中国传统的调味品,滋味鲜美,有助于促进食欲,已经成为人们饮食中不可缺少的一种调味品^[1]。由于酿造酱油生产成本高,在利益的驱使下,以配制酱油冒充酿造酱油的现象较为普遍。酿造酱油的挥发性

成分种类较多,主要包括醇类、醛类、酮类、酚类、酯类和含硫化合物等。配制酱油的风味物质远比酿造酱油少,因而酱油中的挥发性风味组分在一定程度上能反映其品质的高低。

收稿日期:2019-03-14

* 通讯作者

基金项目:中央高校基本科研业务费科技平台实验技术人才基金项目(KJSY201706)

作者简介:范霞(1989-),女,实验师,硕士,研究方向:食品营养与检测。

HS-SPME/GC-MS作为一种高效的萃取、分离检测方法,现已广泛应用于酱油香气成分分析领域^[2-6]。气味是体现食品质量品质的重要指标之一^[7],电子鼻能快速识别不同等级、不同品牌的酱油^[8-10]。酱油组成成分复杂,除食盐、糖类、有机酸、色素及香料等成分外,还包含多种氨基酸,根据各氨基酸的含量可以识别不同等级的酱油^[11,12]。

本研究首次利用HS-SPME/GC-MS和电子鼻技术并结合氨基酸组成分析对酱油中的风味物质和游离氨基酸进行研究,为酱油的品质评价提供了一种快速、有效的检测方法。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

5种市售高盐稀态酿造酱油:1号海天特级草菇老抽;2号海天特级金标生抽;3号海天一级草菇老抽;4号海天三级鲜味生抽;5号海天特级味极鲜,均购于南京当地超市。氨基酸标准品:浓度为 $2.5\ \mu\text{mol/mL}$,日本日立公司;缓冲液B1、B2、B3、B4、B5,茚三酮显色液:日本日立公司。

1.2 仪器

GC 7890A-5975C MSD气质联用仪 美国Agilent公司;65 μm PDMS/DVB手动SPME进样器 美国Supelco公司;PEN3便携式电子鼻 德国Airsense公司;L-8900全自动氨基酸分析仪 日本日立公司;分析天平 美国梅特勒-托利多公司;磁力搅拌器 精凿科技(上海)有限公司。

2 实验方法

2.1 HS-SPME/GC-MS法对酱油香气成分分析

准确称取酱油8.00 g,放入20 mL的顶空瓶中,加入氯化钠固体1.50 g,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌20 min,使酱油香气充分挥发。将250 $^{\circ}\text{C}$ 下预先老化5 min的固相微萃取头插入顶空瓶内样品上方,固定好SPME手柄,推出纤维头吸附60 min后取出,立即插入GC-MS仪器进样口,在250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解吸附5 min。

气相色谱条件:色谱柱为HP-5MS石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度40 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min,先以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至120 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$,保持6 min;载气为99.999%的高纯氦气,流量为1.0 mL/min;采用不分流模式进样。

质谱检测条件:电子轰击(EI)电离源,电子能量70 eV,离子源温度250 $^{\circ}\text{C}$;四级杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;辅助加热温度250 $^{\circ}\text{C}$ 。

利用NIST08质谱数据库并结合人工解析,选择匹配度不小于80(最大值是100)的峰对酱油的香气物

质进行定性分析,各色谱峰的峰面积与总峰面积的比值为各香气成分的相对含量。

2.2 电子鼻对酱油主成分分析

准确称取8.00 g酱油,置于100 mL的烧杯中,用保鲜膜封口,静置30 min后开始用电子鼻检测,每个样品重复5次。

电子鼻测定条件:传感器清洗时间为100 s;传感器归零时间为10 s;样品准备时间为5 s;分析采样时间为120 s,内部流量为400 mL/min,进样流量为400 mL/min。

2.3 5种酱油游离氨基酸含量比较

称取酱油样品2.00 mL,用1 mL 10%的磺基水杨酸沉淀蛋白,最后用水定容至25.00 mL的容量瓶中。取5 mL摇匀的酱油溶液,在转速为10000 r/min的条件下,离心10 min。然后吸取1 mL,用水稀释至25.00 mL的容量瓶中,最后吸取1 mL过滤膜进样。每种酱油重复3次,取平均值。

L-8900全自动氨基酸分析仪测定条件:日立钠离子交换树脂4.6 mm \times 60 mm;泵1流速0.4 mL/min,泵2流速0.35 mL/min,进样体积20 μL ;柱温57 $^{\circ}\text{C}$,反应温度135 $^{\circ}\text{C}$;检测波长570 nm和440 nm。

2.4 数据处理

采用SPSS 18.0(IBM)和Excel软件进行数据处理,采用电子鼻设备自带Win muster分析软件对115 s处G/G₀值进行PCA分析。

3 结果与分析

3.1 HS-SPME/GC-MS检测酱油中的风味物质

利用HS-SPME/GC-MS技术检测酱油中的风味物质,5种酱油共检测出63种香气物质,相对百分含量结果见表1。1号特级草菇老抽的主体香气成分是2-乙酰基吡咯、糠醇、苯乙醛、5-甲基-2-咪喃甲醇,相对含量共计79.75%。3号一级草菇老抽的主体挥发性香气物质是2-乙酰基吡咯、糠醇、苯乙醛、2-乙酰基咪喃、5-甲基糠醛,相对含量达81.11%。2-乙酰基咪喃、5-甲基糠醛是3号酱油特有的风味物质。2号金标生抽、4号鲜味生抽、5号味极鲜的主体香气物质是乙醇和苯乙醇,相对含量分别是86.24%、70.04%、78.97%。Lee等^[13]利用SPME结合GC-MS对发酵酱油和酸水解酱油挥发性风味物质进行了对比分析,得知醇类和酯类是发酵酱油中的主要物质,杂环类和酸类是酸水解酱油中的主要物质。赵谋明等^[14]通过顶空-固相微萃取(HS-SPME)的方法萃取酱油的风味物质,并采用气相色谱-质谱/嗅闻技术(GC-MS和GC-O)联用的方法分离鉴定出11种挥发性香气化合物,其中醇类相对百分含量达75.82%。5种酱油共同含有的香气成分有10种,包括醇类1种,苯乙醇;杂环化合物5种,糠醇、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、3-苯基咪喃、氰化苄;酚类1种,愈创木酚;醛

类3种,苯乙醛、壬醛、癸醛。

表1 酱油中的香气成分及相对含量

Table 1 Aroma components and relative content in soy sauce

序 号	保留时间 (min)	化合物名称	相对含量(%)					
			1号	2号	3号	4号	5号	
1	1.681	乙醇 Ethanol	—	70.01	—	64.97	66.97	—
2	8.353	糠醇 2-Furanmethanol	10.90	1.00	9.01	1.19	1.03	—
3	10.422	3-(甲基硫代)丙醛 Propanal, 3-(methylthio)-	0.77	—	1.05	0.32	—	—
4	10.589	2-乙酰基呋喃 Ethanone, 1-(2-furanyl)-	—	—	10.77	—	—	—
5	11.837	5-甲基-2(5H)-呋喃酮 2(5H)-Furanone, 5-methyl-	0.95	—	1.86	—	—	—
6	12.582	5-甲基-2-呋喃甲醇 2-Furanmethanol, 5-methyl-	9.96	0.22	—	—	—	—
7	12.636	苯甲醛 Benzaldehyde	—	—	—	1.41	—	—
8	12.841	5-甲基糠醛 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	—	—	5.91	—	—	—
9	12.950	二甲三硫 Dimethyl trisulfide	—	0.13	—	—	0.16	—
10	13.808	苯酚 Phenol	—	—	—	0.24	—	—
11	14.295	2-乙基-6-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	0.87	0.24	0.72	0.19	0.57	—
12	14.457	2,3,5-三甲基吡嗪 Pyrazine, trimethyl-	0.11	—	—	—	—	—
13	14.997	正己酸酐 Hexanoic anhydride	—	1.34	—	1.01	—	—
14	15.888	5-甲基-2-乙酰基呋喃 2-Acetyl-5-methylfuran	2.32	—	2.10	—	—	—
15	16.148	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	8.13	1.36	11.19	4.05	1.03	—
16	17.260	2-乙酰基吡咯 Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	50.76	2.54	44.23	1.25	1.67	—
17	17.612	2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl-	—	0.16	—	—	0.32	—
18	18.000	愈创木酚 Phenol,2-methoxy	2.16	0.60	2.28	0.77	1.00	—
19	18.205	苯甲酸甲酯 Benzoic acid, methyl ester	—	—	—	0.33	0.14	—
20	18.335	硫代糠酸甲酯 S-Methyl 2-Furancarbothioate	1.32	—	1.18	0.21	0.11	—
21	18.633	壬醛 Nonanal	0.43	0.59	0.42	1.33	0.56	—
22	18.708	可可醛 2-Isopropyl-5-methyl-2-hexenal	—	—	0.63	—	—	—
23	18.876	麦芽酚 Maltol	0.80	—	0.36	—	—	—
24	18.946	苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	1.49	16.24	1.48	5.09	12.00	—
25	19.454	1-甲基吡咯-2-甲醛 1-Methylpyrrole-2-carboxaldehyde	0.23	—	0.41	—	—	—
26	19.513	苯基丙酮 Benzyl methyl ketone	0.35	—	0.31	0.07	—	—
27	19.924	氰化苄 Benzyl nitrile	0.12	0.81	0.18	0.12	0.50	—
28	21.025	4-乙基苯酚 Phenol,4-ethyl	—	—	—	0.72	—	—

续表

序 号	保留时间 (min)	化合物名称	相对含量(%)					
			1号	2号	3号	4号	5号	
29	21.123	苯甲酸乙酯 Benzoic acid, ethyl ester	—	—	—	—	3.73	—
30	21.582	丁二酸二乙酯 Butanedioic acid, diethyl ester	—	—	—	—	0.71	—
31	21.960	苯甲酸 Benzoic acid	—	—	—	3.34	—	—
32	22.425	癸醛 Decanal	0.32	0.46	0.47	0.44	0.25	—
33	22.727	烟酸乙酯 Ethyl nicotinate	—	0.26	—	—	0.19	—
34	22.943	3-苯基呋喃 Furan, 3-phenyl	0.84	0.42	0.61	0.35	0.79	—
35	23.829	苯乙酸乙酯 Benzeneacetic acid, ethyl ester	—	0.61	—	0.66	1.71	—
36	23.980	2-异戊基-6-甲基吡嗪 2-Isoamyl-6-methylpyrazine	0.28	0.42	0.17	—	1.49	—
37	24.245	苯乙醇乙酸酯 Acetic acid, 2-phenylethyl ester	—	0.29	—	1.03	0.44	—
38	24.564	1-乙酰咪唑 1-(3H-Imidazol-4-yl)-ethanone	—	—	—	—	0.07	—
39	24.785	2-苯基-2-丁烯醛, (E)(Z) 2-phenyl-2-butenal	0.14	0.11	0.38	0.51	—	—
40	24.964	5,5'-二甲基-2-呋喃基甲烷 Furan, 2,2'-methylenebis[5-methyl-	0.20	—	0.15	—	—	—
41	25.002	4-乙基愈创木酚 4-Ethyl-2-methoxypheno	—	0.35	—	6.23	0.48	—
42	25.930	2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 Pyrazine, 2-butyl-3,5-dimethyl-	—	—	—	—	0.31	—
43	27.691	苯丙酸乙酯 Benzenepropanoic acid, ethyl ester	—	—	—	—	0.08	—
44	28.156	γ-壬内酯 2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-	—	0.20	—	—	0.33	—
45	28.529	4-甲基-2-苯基-2-戊烯醛 4-methyl-2-phenyl-2-pentenal	1.96	—	0.17	0.78	—	—
46	29.123	2,3,5-三甲基-6-丁基吡嗪 2,3,5-Trimethyl-6-butylpyrazine	—	—	—	—	0.08	—
47	29.485	反式-2-癸烯醇 Decenol	0.31	—	—	—	—	—
48	29.663	2-甲基苯并呋喃-3-甲醛 2-Methylbenzofuran-3-carbaldehyde	0.37	—	—	—	—	—
49	31.154	4-甲基联苯 1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	—	—	—	0.2	—	—
50	31.160	4-(2,6,6-三甲基环己基-1,3-二烯基)-3-丁烯-2-酮 4-(2,6,6-trimethyl-cyclohexa-1,3-dienyl)-but-3-en-2-one	—	0.08	—	—	0.25	—
51	31.289	5-甲基-2-苯基-2-己醛 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal	1.85	—	3.54	0.59	—	—
52	31.624	2,4-二甲氧基苯乙酮(2,4-Dimethoxyphenyl)ethanone	—	0.08	—	—	0.09	—
53	31.689	2,4-二特丁基苯酚 2,4-di-tert-butylphenol	0.13	0.25	—	0.46	0.45	—

续 表

序 号	保留时间 (min)	化合物名称	相对含量 (%)				
			1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
54	32.845	巨豆三烯酮 Megastigmatrienone	-	-	-	0.15	0.27
55	32.856	芴 Fluorene	0.13	-	-	-	-
56	33.077	十六烷 Hexadecane	-	-	0.18	-	-
57	33.094	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇双异 丁酸酯 2,2,4- Trimethylpentane-1,3-diyl bis (2-methylpropanoate)	0.43	-	-	-	-
58	33.553	1-乙基-2,4,5-三甲基苯 Benzene, 1-ethyl-2,4,5- trimethyl-	-	0.07	-	-	-
59	34.293	4-(乙酰苯基)苯甲烷 4-(Acetylphenyl) phenylmethane	0.12	-	-	-	-
60	35.957	十四酸异丙酯 Isopropyl Myristate	-	0.24	0.24	0.57	1.20
61	36.497	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	1.24	0.77	-	1.37	0.87
62	37.512	酞酸二丁酯 Dibutyl phthalate	-	-	-	0.07	-
63	37.783	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	-	0.16	-	-	0.15

注：“-”表示未检测到或不存在。

酱油中的香气物质根据官能团种类主要分为醇类、酚类、醛酮类、酯类、酸类、杂环化合物、含硫化合物及其他。1号特级草菇老抽、2号金标酱油、3号一级草菇酱油、4号鲜味生抽、5号味极鲜分别检测出 31, 29, 27, 32, 34 种挥发性香气物质, 结果见表 2。

表 2 酱油中所含香气物质分类

Table 2 Classification of aroma substances in soy sauce

相对含量 (%) 及种类	样品名称				
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
醇类	1.80(2)	86.24(2)	1.48(1)	70.04(2)	78.97(2)
酚类	2.29(2)	1.20(3)	2.28(1)	8.42(5)	1.93(3)
酯类	1.67(2)	2.27(6)	0.24(1)	4.03(6)	9.36(10)
醛酮类	13.30(8)	2.68(6)	17.11(8)	9.33(9)	2.45(6)
酸类	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	3.34(1)	0.00(0)
杂环类	78.72(14)	6.07(9)	76.48(13)	3.10(5)	7.02(11)
含硫化合物	2.09(2)	0.13(1)	2.23(2)	0.53(2)	0.27(2)
其他	0.13(1)	1.41(2)	0.18(1)	1.21(2)	0.00(0)
总计	100.00(31)	100.00(29)	100.00(27)	100.00(32)	100.00(34)

醇类是酱油在生产过程中由酵母酒精发酵和氨基酸降解产生的一种常见的香味物质。其中乙醇能产生令人愉快的酒香味, 苯乙醇是酵母菌乙醇发酵降解苯丙氨酸的产物, 具有花草和水果的香气^[15]。本研究中, 醇类物质是各酱油中种类数较少且含量相差较大的一类风味物质。1, 3 号酱油醇类化合物相对含量较

少; 2, 4, 5 号酱油, 乙醇和苯乙醇作为主体成分, 相对百分含量高达 70.04%~86.24%。酚类物质主要是来自小麦的原料经米曲霉作用后再经酵母发酵而成的, 具有香气特征明显、活性强的特征, 对酱油风味有较大的贡献。其中, 4-乙基愈创木酚是提高酱油香气的关键, 为酱油带来类似丁香和烟熏的香味^[16]。2, 4, 5 号酱油中 4-乙基愈创木酚相对含量分别是 0.35%、6.23%、0.48%。酯类物质香味清淡, 飘逸快, 是酱油中种类最复杂的挥发性风味物质, 主要由各种有机酸和醇类发生酯化反应而形成。5 种酱油酯类化合物相对含量差距较大, 在 0.24%~9.36% 之间。醛酮类是酱油中种类较为丰富的一类物质, 醛类呈辛辣刺激性气味, 在酱油香气中起调和作用^[17]。苯乙醛是 5 种酱油共有的醛类化合物, 具有风信子、紫丁香样的香气, 苯甲醛是 4 号鲜味酱油特有的香气成分, 有似于杏仁的芳香气味。酸类物质在酱油中含量很少, 有刺激性气味。本研究仅在 4 号酱油中检出 3.34% 的苯甲酸。杂环类化合物共检测出 21 种, 包括咪唑类、吡咯类、吡嗪类化合物及氰化苯。2-乙酰基吡咯是 1, 3 号酱油的主要香气成分, 含量分别达 50.76%、44.23%。2-乙酰基吡咯带轻微香豆素的香气, 还有茶味香味, 味甜。含硫类物质可能与某些氨基酸的降解作用有关, 共检出 3 种。

3.2 电子鼻对 5 种酿造酱油的气味分析

利用电子鼻 PCA 方法对 5 种酱油的气味进行分析, 见图 1。

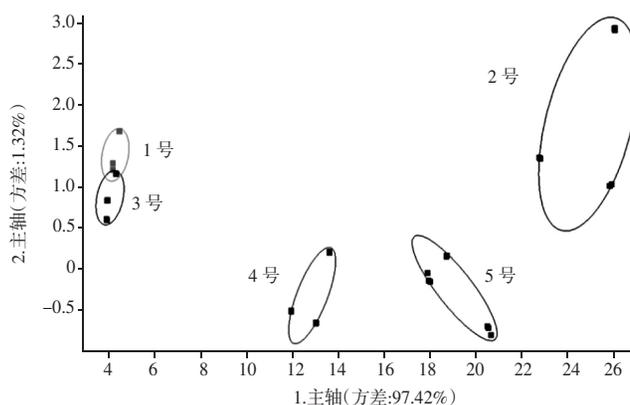


图 1 不同种类酱油的 PCA 分析图

Fig. 1 PCA analysis diagram of different kinds of soy sauce

由图 1 可知, 主成分 PC1 和 PC2 的贡献率分别为 97.42% 和 1.32%, 总贡献率达 98.74%, 说明可以代表酱油的整体信息。2 号、4 号和 5 号酱油之间完全没有重叠, 说明这 3 种酱油差异较大, 相互之间很容易区分。1 号特级草菇老抽和 3 号一级草菇老抽酱油之间有小部分重叠, 说明这两种酱油差异较小, 其气味有一定的相似性, 不易区分。结合气质联用分析结果可知, 1 号和 3 号酱油中的挥发性物质成分较为相似。

3.3 全自动氨基酸分析仪对 5 种酱油游离氨基酸含量比较

采用全自动氨基酸分析仪对 5 种酱油中的 17 种氨基酸含量进行测定分析。由于质量和级别不同,酱油中的氨基酸含量也不尽相同,测定结果见表 3。

表 3 不同酱油中游离氨基酸的含量

Table 3 The content of free amino acids in different kinds of soy sauce

序号	氨基酸名称	1号	2号	3号	4号	5号
1	天冬氨酸 Asp	0.417±0.0159	0.620±0.0354	0.460±0.0226	0.211±0.0010	0.585±0.0455
2	苏氨酸 Thr*	0.194±0.0099	0.266±0.0148	0.198±0.0092	0.096±0.0004	0.301±0.0228
3	丝氨酸 Ser	0.246±0.0128	0.351±0.0197	0.271±0.0118	0.127±0.0008	0.395±0.0305
4	谷氨酸 Glu	3.691±0.1321	7.522±0.0168	1.343±0.0602	3.623±0.01827	7.791±0.0982
5	脯氨酸 Pro	0.287±0.0102	0.300±0.0145	0.288±0.0051	0.161±0.0027	0.327±0.0137
6	甘氨酸 Gly	0.115±0.0065	0.220±0.0132	0.126±0.0058	0.076±0.0007	0.243±0.0196
7	丙氨酸 Ala	0.355±0.0194	0.341±0.0197	0.321±0.0142	0.127±0.0009	0.451±0.0352
8	胱氨酸 Cys	-	0.018±0.0087	-	-	-
9	缬氨酸 Val*	0.357±0.0187	0.399±0.0153	0.354±0.0143	0.163±0.0102	0.458±0.0330
10	蛋氨酸 Met*	0.077±0.0051	0.108±0.0056	0.086±0.0054	0.047±0.0163	0.120±0.0085
11	异亮氨酸 Ile*	0.273±0.0138	0.361±0.0199	0.275±0.0122	0.117±0.0001	0.412±0.0335
12	亮氨酸 Leu*	0.417±0.0225	0.550±0.0322	0.430±0.0203	0.174±0.0009	0.622±0.0523
13	酪氨酸 Tyr	0.220±0.0096	0.16±0.0074	0.263±0.0103	0.062±0.0006	0.129±0.0081
14	苯丙氨酸 Phe*	0.280±0.0131	0.373±0.0188	0.292±0.0111	0.141±0.0023	0.401±0.0289
15	赖氨酸 Lys*	0.166±0.0069	0.331±0.0173	0.192±0.0074	0.138±0.0031	0.373±0.0272
16	组氨酸 His	0.034±0.0027	0.127±0.0062	0.041±0.0014	0.039±0.0061	0.112±0.0079
17	精氨酸 Arg	0.025±0.0014	0.123±0.0069	0.021±0.0005	0.058±0.0003	0.103±0.0093
18	氨基酸总量 (计谷氨酸)	7.154	12.178	4.971	5.360	12.823
19	氨基酸总量 (不计谷氨酸)	3.463	4.656	3.628	1.737	5.032

注:“-”表示未检测到或不存在;“*”表示必需氨基酸。

谷氨酸作为特征氨基酸,根据其占总氨基酸的比例可以初步判断是否添加了鲜味剂。酿造酱油中的谷氨酸占总氨基酸的比例一般在 18%~25%左右,如果超过这个比例,则认为可能是添加了谷氨酸钠作为增鲜剂。5 种酱油谷氨酸含量占总氨基酸的比例分别是 51.59%、61.77%、27.02%、67.59%和 60.76%,酿造酱油中的谷氨酸占总氨基酸的比例一般在 18%~25%左右,因此可以判断 5 种酱油均添加了谷氨酸钠作为增鲜剂,与其配料表一致。

在排除谷氨酸的干扰下,5 种酱油氨基酸占氨基酸总量的比值见图 2。

不计谷氨酸含量,5 种酿造酱油各氨基酸含量相对分布均匀。其中,天冬氨酸、亮氨酸、缬氨酸含量最高,占 9%~13%;丝氨酸、丙氨酸、脯氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸含量较均匀,占 7%~9%;甘氨酸、苏氨酸、酪氨酸占氨基酸总量的 4%~7%;蛋氨酸、组氨酸、精氨酸含量较低,比例约在 1%~4%之间。不含谷氨酸,5 种酱油样品中必需氨基酸占氨基酸总量分别为 24.66%、19.61%、36.75%、16.34%、20.95%。理想蛋白质中必需氨基酸与氨基酸总量的比值为 40%左右,因

此,3 号酱油中的氨基酸组成相对较好。

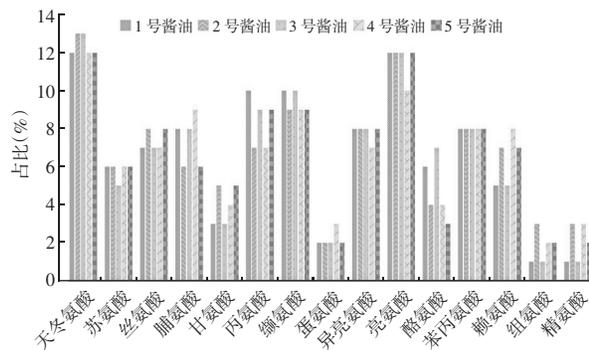


图 2 5 种酱油游离氨基酸含量占氨基酸总量的比值(不含谷氨酸)

Fig. 2 Ratio of free amino acids content to total amino acids content in five kinds of soy sauce (excluding glutamic acid)

4 结论

利用顶空固相微萃取-气质联用技术对 5 种市售酿造酱油的香气成分进行鉴定,共检测出 63 种香气物质,不同酱油的香气成分种类及含量存在一定的差异。1 号特级草菇老抽和 3 号一级草菇酱油的主体风味物质是有坚果香和果香的 2-乙酰基吡咯;2 号金标酱油、4 号鲜味生抽、5 号味极鲜的主体风味物质是有特殊香气的乙醇。根据 PCA 分析结果可知,5 种酱油存在一定的差异,采用电子鼻可以对其进行很好地区分。采用全自动氨基酸分析仪对酱油中氨基酸的含量和组成进行分析,谷氨酸作为酱油中最主要的鲜味氨基酸,根据其含量范围可以初步判定 5 种酿造酱油都添加了增鲜剂。不计谷氨酸,5 种酱油各氨基酸含量相对分布均匀。其中,3 号酱油中的氨基酸组成相对最好。本研究表明 HS-SPME/GC-MS、电子鼻可以综合评价酱油中的挥发性风味物质,结合氨基酸分析仪可以更全面、快速地评价酱油的品质。

参考文献:

- [1]郭壮,凌霞,王念,等.市售生抽酱油品质评价[J].中国调味品,2017,42(8):90-94.
- [2]张立强,郑佳,黄钧,等.酿造酱油挥发性香气成分及多重辨析[J].中国调味品,2013,38(2):62-66.
- [3]陈敏,蒋予箭,张海珍,等.酿造酱油挥发性风味成分测定方法的建立与组成比较[J].中国食品学报,2011,11(3):197-204.
- [4]杨成聪,舒娜,张亦舒,等.基于电子鼻和 GC-MS 技术对市售酱油风味品质的评价[J].中国调味品,2018,43(10):151-155.
- [5]施思,蒋予箭,张海珍.温度对高盐稀态酱油风味物质的影响[J].中国调味品,2015,40(8):70-79.
- [6]刘非,杜丽平,肖冬光.酱油挥发性成分固相微萃取条件的优化[J].食品与发酵工业,2017,43(7):70-75. (下转第 153 页)

- [6]GB/T 19420—2003,制盐工业术语[S].
- [7]中华人民共和国国家卫生健康委员会.《食品营养强化剂使用标准》(GB 14880—2012)问答[EB/OL]. <http://law.foodmate.net/show-175528.html>,2012-10-23.
- [8]陈书勤,苏锡晓,吴键,等.基于两项发明专利的复合海藻有机碘营养食盐的加工工艺[J].轻工科技,2017(1):12-13.
- [9]李维,崔志强.我国多品种盐的发展与创新[J].中国盐业,2016(21):35-39.
- [10]万国民.沙棘碘盐蛋白质含量的测定[J].盐业与化工,2015,44(12):17-19.
- [11]赵国勇,严戎北,李靖.山梨醇对盐晶型结构的影响研究[J].中国井矿盐,2017,48(2):4-5.
- [12]戴玉杰.碘化钾、碘酸钾对低碘大鼠脑组织抗氧化能力影响的实验研究[D].天津:天津医科大学,2003.
- [13]梁廷霞,郝莉.浅析食用盐中碘剂的应用[J].中国井矿盐,2010,41(2):9-10.
- [14]张万峰,张丽艳,陈庆亚.一种天然的补碘产品——海藻碘[J].盐科学与化工,2004,33(1):34-35.
- [15]汤宜听,韩仲果.海藻碘食用盐中碘的流失情况试验[J].盐业与化工,2014,43(7):12-14.
- [16]GB 5009.42—2016,食品安全国家标准 食盐指标的测定[S].
- [17]GB/T 13025.7—2012,制盐工业通用试验方法 碘的测定[S].
- [18]Codex standard 150—1985,Food Grade Salt[S].
- [19]WHO/UNICEF/ICCIDD. Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination. A guide for programme managers (Third Edition). Annex 1: Titration method for determining salt iodate and salt iodine content[R]. Geneva: WHO,2007:32-34.
- [20]刘颖,于钧,付可为,等.食盐中总碘含量测定方法——溴氧化滴定法[J].中国地方病防治杂志,1999(6):329-330.
- [21]刘颖,于钧,付可为,等.盐中总碘含量测定方法——高锰酸钾氧化滴定法[J].中国卫生检验杂志,2000(3):316-318.
- [22]杨新玲.加钙营养盐中碘含量的测定方法研究[J].河南科学,2003(3):281-282.
- [23]范哲锋,靳晓涛,王亚峰.电感耦合等离子体发射光谱法测定碘的研究[J].光谱学与光谱分析,2001(3):370-372.
- [24]石金辉,焦奎,刘天伟.火焰原子吸收光谱法间接测定碘[J].分析化学,1998(1):122.
- [25]孙汉文,孙智敏,张德强.火焰原子吸收光谱法间接测定碘[J].光谱学与光谱分析,2000(4):537-539.
- [26]高丽芳,杨兴林,刘梅花.测定碘盐中碘含量二种方法比较[J].中国公共卫生管理,2006,22(4):347-348.
- [27]吴学勤,高丽芳.电位滴定法与直接滴定法测定碘盐中碘含量的比较[J].宁夏医学杂志,2007(7):662-663.
- [28]马旭,于雷,汤敏顺.食盐总碘含量的测定方法的研究[J].黑龙江环境通报,2009,33(2):27-29.
- [29]曹江平,解启龙,周继梅,等.分散液液微萃取技术在食品分析中的应用进展[J].分析测试学报,2015,34(5):616-624.
- [30]刘烨,杨丽梅,张磊,等.海藻食盐碘含量测定新方法研究[J].中国井矿盐,2017,48(2):31-33,46.
- [31]倪嘉倩.分光光度法在食品防腐剂检测中的应用[J].食品安全导刊,2017(15):118.
- [32]李伟,熊健,布多,等.光度法测定食盐中碘含量[J].应用化工,2017,46(4):801-803.
- [33]何微娜,赖承钺,郑宽,等.油点萃取-紫外可见分光光度法测定痕量钴[J].化学研究与应用,2009,21(12):1696-1698.
- [34]高颖,方丽娟,李然海,等.油点萃取-紫外光谱法测定食盐中碘含量[J].宿州学院学报,2013,28(3):69-71.
- [35]刘烨,杨丽梅,张磊,等.油点萃取-光度法测定加碘食盐中碘的含量[J].盐科学与化工,2017,46(5):9-12.
- [36]周传静.痕量碘的测定方法及铈铈催化动力学研究[D].青岛:中国海洋大学,2008.
- [37]章文贡,李杰珍,林权,等.铈铈催化法测定海水中微量碘的研究[J].福建师大学报(自然科学版),1978(2):47-57.
- [38]段妮,魏竞智.铈铈催化分光光度法测定海藻碘的实验研究[J].中国卫生检验杂志,2013(12):2589-2589.
- [39]谭江涛.食用盐及品种盐中碘测定方法的讨论[J].中国井矿盐,2009,40(3):33-35.
- [40]蒋云霞,李蓉,钟国清,等.有机碘的研究现状及应用[J].广东微量元素科学,2010,17(10):12-16.
- [41]杨月欣.中国食物成分表(标准版第6版/第一册)[M].北京:北京大学医学出版社,2018:74-75,88-89.

(上接第148页)

- [7]刘树萍,方伟佳.气味指纹图谱技术在肉制品品质检测中的应用[J].中国调味品,2019,44(1):147-153.
- [8]许荣华,张琦,闫喜霜,等.电子鼻判别酱油品质及酿造酱油添加比例研究[J].中国调味品,2011,36(6):41-45.
- [9]李德茂,陈利梅,马淑凤.电子鼻在酱油识别中的应用研究[J].中国酿造,2010(4):107-109.
- [10]俞慧红,崔晓红,刘平.电子鼻在酱油气味识别中的应用[J].中国调味品,2016,41(2):121-125.
- [11]周芳梅,林丹,李春荣,等.氨基酸成分聚类分析应用于鉴别真假酿造酱油的研究[J].食品工业,2015,36(4):148-153.
- [12]梁寒峭,陈建国,刘伟,等.酿造酱油中特征氨基酸含量检测及对氨基酸态氮贡献的分析[J].食品与发酵工业,2018,44(4):198-203.
- [13]Lee S M, Seo B C, Kim Y S. Volatile compounds in fermented and acid-hydrolyzed soy sauces[J]. Journal of Food Science, 2006,71(3):146-156.
- [14]赵谋明,蔡宇,冯云子,等. HS-SPME-GC-MS/O 联用分析酱油中的香气活性化合物[J]. 现代食品科技,2014,30(11):204-212.
- [15]邓岳,刘戎梅,田园园,等.固相微萃取法分析传统工艺酿制酱油香味成分[J].中国调味品,2017,42(10):140-146.
- [16]王夫杰,鲁绯,赵俊平,等.酱油风味及其检测方法的研究进展[J].中国酿造,2010(8):1-4.
- [17]冯笑军,吴惠勤,黄晓兰,等.气相色谱-质谱对天然酿造酱油与配制酱油香气成分的分析比较[J].分析测试学报,2009,28(6):661-665.