

市售老抽酱油滋味品质的评价

吴星茹, 王磊, 雷敏, 郭壮, 赵慧君*

(湖北文理学院 食品科学技术学院 鄂西北传统发酵食品研究所, 湖北 襄阳 441053)

摘要:运用电子舌检测技术、高效液相色谱法以及多元统计学等方法对常见市售老抽滋味品质进行评价,并通过多种检测方法对老抽酱油样品的颜色指标及各项理化指标进行分析。根据其滋味品质的差异可将其分为两个聚类,而其滋味品质差异主要表现在其酸味和鲜味;通过主成分分析得出聚类II中样品鲜味较浓,品质较好;在其理化指标中氨基酸态氮差异最为明显,而氨基酸态氮含量直接决定老抽酱油的品质,氨基酸态氮含量越高,老抽酱油品质越好;在颜色指标上色深差异最大;在有机酸质量浓度方面,乳酸和乙酸含量最高,有机酸种类及含量则间接影响老抽酱油的滋味品质。根据其各项指标的差异可对老抽酱油滋味品质的优劣加以判断,进而对老抽酱油品质进行准确且合理的划分。

关键词:老抽酱油;电子舌技术;滋味品质评价;理化指标;高效液相色谱法

Quality Evaluation of Commercial Dark Soy Sauce

WU Xing-ru, WANG Lei, LEI Min, GUO Zhuang, ZHAO Hui-jun*

(Northwest Hubei Research Institute of Traditional Fermented Food, College of Food Science and Technology, Hubei University of Arts and Science Xiangyang, Xiangyang 441053, Hubei, China)

Abstract: The taste quality of common commercial dark soy sauce was evaluated by electronic tongue, high performance liquid chromatography (HPLC) and multivariate statistics. The color and physical and chemical indexes of dark soy sauce samples were analyzed by various detection methods. According to the difference of taste quality, dark soy sauce could be divided into two clusters, and the difference of taste quality was mainly manifested in its acidity and delicacy. Through principal component analysis, it was concluded that the samples in cluster II were more delicious and better in quality. In the physical and chemical indexes of dark soy sauce

基金项目:湖北文理学院食品新型工业化学学科群(2019);湖北省荆楚卓越工程师协同育人计划(201657)

作者简介:吴星茹(1998—),女(汉),本科,研究方向:食品生物技术。

*通信作者:赵慧君(1979—),女(汉),副教授,博士,研究方向:食品生物技术。

- 化性质研究[J]. 食品研究与开发, 2017(15): 26-31
- [22] 阚茗铭, 叶发银, 赵国华. 成熟度对甘蓝膳食纤维单糖组成及抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2017(5): 60-65
- [23] 魏春光. 马铃薯高品质膳食纤维生产工艺的研究[D]长春:吉林农业大学, 2013
- [24] Mudgil D, Barak S, Khatkar BS. Development and characterization of soluble fiber enriched noodles via fortification with partially hydrolyzed guar gum[J]. Journal Of Food Measurement And Characterization, 2018,12(1): 156-163
- [25] Gai CH, Lin WC, Zhong ZS. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from potato pulp[J]. Modern Food Science & Technology, 2009,25(8): 896-899
- [26] 王卓, 顾正彪, 洪雁. 不同工艺条件制备的马铃薯膳食纤维的物化性能比较[J]. 食品科学, 2007(8): 236-340
- [27] Nile SH, Sewon P. Total, soluble, and insoluble dietary fibre contents of wild growing edible mushrooms[J]. Czech Journal of Food Sciences, 2014,32(3): 302-307
- [28] 胡莹莹, 郑丽丽, 艾斌凌, 等. 汽爆处理对香蕉花可溶性膳食纤维理化性质的影响[J]. 中国食品学报, 2018(2): 134-140
- [29] 刘锐雯. 木薯膳食纤维的提取工艺及理化性质的研究[D]厦门: 厦门大学, 2014
- [30] 赵梅. 枣渣膳食纤维酶法改性工艺及相关性质研究[D]无锡: 江南大学, 2014

收稿日期: 2019-01-24

amino acid nitrogen was the evident difference. The content of amino acid nitrogen directly determined the quality of dark soy sauce. The higher the content of amino acid nitrogen, the better the quality of dark soy sauce. Color depth was the largest difference in color. Considering the concentration of organic acids, the content of lactic acid and acetic acid was the highest in the dark soy sauce. The type and content of organic acids greatly affect the taste quality of the dark soy sauce. According to the difference of each index, the taste quality of dark soy sauce could be judged, and then the quality of dark soy sauce could be classified accurately and reasonably.

Key words: dark soy sauce; electronic tongue; taste quality evaluation; physicochemical parameters; high performance liquid chromatography

引文格式:

吴星茹,王磊,雷敏,等.市售老抽酱油滋味品质的评价[J].食品研究与开发,2020,41(1):66-71

WU Xingru, WANG Lei, LEI Min, et al. Quality Evaluation of Commercial Dark Soy Sauce[J]. Food Research and Development, 2020, 41(1): 66-71

酿造酱油俗称豉油,主要以大豆、小麦、食盐为原料,经制油和微生物发酵酿造而成,是具有特殊色泽和风味的常见调味品^[1]。酱油营养成分丰富,含有多种氨基酸、糖类、有机酸、色素及香料等营养成分,此外酱油还具有降血压、杀菌、降低胆固醇,抗过敏等特殊作用^[2],主要分为老抽酱油和生抽酱油两种。老抽酱油具有黏稠度高,颜色深厚,含盐度高,香味绵长,渗透力强,上色度好等优点,是人们生活中必不可少的调味品^[3]。由于地域、原料、发酵方式、发酵工艺等因素的影响,不同的老抽酱油在滋味品质上有极大的差异^[4],然而现在对这方面的报道还很少。

GB/T 18186-2000《酿造酱油》中要求酿造酱油应色泽鲜艳,有光泽,呈红褐色,有较浓郁的酱香及酯香气,味道鲜美醇厚,鲜、咸、甜适口。GB/T 5009.39-2003《酱油卫生标准的分析方法》要求感官检查中酱油样品应不浑浊,无沉淀物,无霉味,无霉花浮膜,尝其味不得有酸、苦、涩等异味。但人感官鉴别步骤繁琐且受人主观因素和周围环境的影响较大,而电子舌采用人工脂膜传感技术,被测物质接触人工脂膜,引起人工脂膜上的电荷数目发生变化,从而引起电位变化^[5],可以对样品的酸、苦、涩、咸、鲜、甜、后味 A(涩的回味)、后味 B(苦的回味)、丰度(鲜的回味)进行定量分析,相比较于人为感官鉴别来说更加快捷方便,准确度更高且受外界环境影响小,节省人力的同时,可以更加高效便捷且准确的测出样品各项滋味指标的相对强度^[6]。电子舌在监控发酵^[7]、大米分类^[8]、咖啡鉴别^[9]中都有重要的应用。

通过电子舌技术和高效液相色谱法及其他多种检测方法对隶属于 18 个品牌 26 个品名的老抽样品的

滋味品质及有机酸质量浓度进行测试与分析,并对其颜色指标和各项理化指标进行测定。本研究通过对市售老抽酱油的滋味和色泽品质进行差异化分析,以期于为酱油的工业化生产和等级鉴定提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

老抽酱油:湖北省襄阳市沃尔玛购物广场;电子舌参比溶液、内部溶液、阴离子溶液、阳离子溶液:日本 Insent 公司;酚酞、氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、盐酸、葡萄糖、甲基红、硫酸铜、溴甲酚绿、次甲基蓝、亚铁氰化钾、酒石酸钾钠、碘、碘化钾、D-木糖、天冬氨酸、谷氨酸、精氨酸、脯氨酸、氧化镁、硼酸、硫酸、硫酸钾、铬酸钾、乙醇、磷酸二氢钾、苹果酸、柠檬酸、乳酸、草酸、酒石酸、琥珀酸、乙酸、磷酸(均为分析纯)、甲醇、异丙醇(均为色谱级):西陇化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

SA402B 电子舌:日本 Insent 公司;LC20-ADXR 高效液相色谱仪、Inertsil C18 液相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)、UV-2600 型紫外可见分光光度计:日本岛津公司;HE53 水分测定仪:上海梅特勒-托利多仪器有限公司;UltraScan PRO 色度仪:美国 Hunter-Lab 公司;K1100 全自动凯氏定氮仪配备 SH420 型石墨消解仪:山东海能科学仪器有限公司。

1.3 样品采集

采集隶属于山东、湖北、广东、上海、香港、河南、天津、北京、山西 9 个地区,18 个品牌 26 个品名的老抽酱油样品,随机编号 1~26。

1.4 试验方法

1.4.1 老抽样品基本味及回味的测定

取 20 mL 老抽酱油样品用蒸馏水稀释 5 倍,将每一个样品分装在两个电子舌专用样品杯中备用,装好参比溶液及阴、阳离子溶液,并放置于指定位置。为减少系统误差,进行电子舌的自检。待电子舌系统完成自检后,按照规定步骤对老抽样品酸、苦、涩、咸、鲜五个基本味及后味 A(涩的回味)、后味 B(苦的回味)及丰度(鲜的回味)3 个回味的测定。

参考文献[9]进行电子舌的检测:为清洁传感器,COO 和 AE1 传感器在阳离子溶液中浸泡 90 s,CA0、CT0、AAE 传感器在阴离子溶液中浸泡 90 s。除去传感器上吸附物后,传感器首先在参比溶液 1、2 中洗涤 120 s,然后在参比溶液 3 中浸泡 30 s 测得参比溶液电势值 V_r ,最后在老抽样品中浸泡 30 s 测得老抽酱油样品中电势值 V_s ,通过计算各个传感器 $V_s - V_r$ 值,对其酸、苦、涩、咸、鲜 5 个基本味的相对强度进行评价。

将传感器 CA0、CT0、AAE 在参比溶液 4、5 中洗涤 3 s 后,再在参比溶液中浸泡 30 s 测得电势 V_r' ,计算 $V_r' - V_r$,则得到老抽样品后味 A(涩的回味)、后味 B(苦的回味)和丰度(鲜的回味)的值。其中各参比溶液完全相同。

因该电子舌每次仅能测定 10 个样品,所以 26 个样品分 3 次测完,为减少每次测样之间的误差,故分组测定时均选用同一样品为对照样品,这里选择 1 号样品作为对照。数据处理后得到的为各样品与 1 号样品的滋味指标对比的相对强度值^[10]。每个样品均测定 4 次,选取后 3 次测定数据为研究数据。

1.4.2 老抽酱油样品甜味的测定

进行甜味测定时使用的传感器为 GL1,传感器在阴离子溶液中浸泡 90 s 后,开始测定,测定步骤与基本味检测相同。每个样品测定 5 次,选取后 3 次数据为研究样本。

1.4.3 老抽酱油样品色泽指标的测定

开机预热 1 h 后,调整模式为反射,使用光阱和白板按照规定步骤对仪器进行校正,校正完成后将样品依次倒入 50 mm×50 mm 比色皿中,开始测试。测试完成后,保存测试数据。其中 L^* 为亮度(值越大表示越亮), a^* 为红绿度,(为正值时偏红,反之偏绿) b^* 黄蓝色(为正值时偏黄,反之偏蓝)。

色率、色深、黄色指数和红色指数均参照文献[11]方法并进行优化,使用分光光度计进行测定。测试色率时 15 及 18 号样品稀释 100 倍,其他样品稀释 150 倍。在吸光度 520 nm 下测定,并使用碘及碘化钾制作标准

曲线,使用蒸馏水作空白。色深则进行样品前处理后在吸光度 420 nm 下进行测定,根据公式计算所得值。红黄指数同样使用分光光度计分别在吸光度在 460、510、610 nm 下测定,根据公式计算其数值。

1.4.4 老抽酱油样品各理化指标的测定

密度:根据 GB 5009.2-2016《食品安全国家标准 食品相对密度的测定》进行检测。

总酸:根据 GB/T 12456-2008《食品中总酸的测定方法》进行检测。

氨基酸态氮:根据 GB/T 5009.39-2003《酱油卫生标准的分析方法》中甲醛值法进行滴定,并根据样品的滴定值及空白滴定值由公式计算得出老抽酱油样品中的氨基酸态氮含量。

水分含量:使用快速水分测定仪进行测定。

可溶性固形物:可溶性总固形物使用全自动折光仪直接进行测定,根据 GB/T 5009.39-2003 中食盐(以氯化钠计的)的检测方法,以铬酸钾为指示剂,用硝酸银进行滴定,以计算样品中氯化钠含量。可溶性无盐固形物根据 GB/T 18186-2000《酿造酱油》由可溶性总固形物与氯化钠含量根据公式计算得到。

蛋白质含量:根据 GB 5009.5-2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》中第一法凯氏定氮法称取药品并进行消化后使用全自动凯氏定氮仪进行测定。

还原糖含量:根据 GB 5009.7-2016《食品安全国家标准 食品中还原糖的测定》中直接滴定法进行检测。

铵盐含量:根据 GB/T 5009.39-2003 中铵盐的测定方法即半微量定氮法检测,使用甲基红-乙醇与溴甲酚绿-乙醇按照 1:5 体积比混合的混合指示剂,将样品、蒸馏水及氧化镁按照指定比例放入蒸馏瓶中,连接蒸馏装置,冷凝管下端连接弯管伸入接受瓶中,接收瓶放入 10 mL 20 g/L 的硼酸溶液并加入 2~3 滴混合指示剂。蒸馏结束后用 0.10 mol/L 盐酸标准溶液按照指定步骤进行滴定。按同样方法做空白试样,根据公式计算各个样品中铵盐含量。

1.4.5 老抽酱油样品有机酸含量的测定

分别称取一定量的草酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、乙酸使用超纯水配制成溶液,定容至 50 mL 容量瓶中,作为母液。使用超纯水进行梯度稀释,稀释成质量浓度范围为 0.001 g/L~3 g/L 的梯度混合标准溶液,使用仪器进行检测,以峰面积为因变量(Y)质量浓度为自变量(X)进行线性回归方程拟合^[12]。

将老抽酱油样品稀释 5 倍,使用 0.22 μm 有机相滤膜过滤后,放入 2 mL 液相专用样品瓶中备用。

用超纯水配制 0.01 mol/L 的磷酸二氢钾溶液,并

用磷酸溶液调节 pH 值至 2.3,作为流动相。使用高效液相色谱仪所配备的紫外吸收检测器和 Inertsil C18 液相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)进行检测,柱温 30 ℃,流速 1.00 mL/min,进样量 20 μL,检测波长 215 nm 进行检测,检测完成后将其峰面积代入回归方程,根据方程计算出其质量浓度。

1.4.6 统计分析

使用 Past 3 软件进行数据的整理及分析,使用 O-

rigin2017 作图。

2 结果与分析

2.1 基于电子舌技术对老抽酱油滋味品质的聚类分析及主成分分析

采用电子舌技术对市售老抽酱油进行滋味品质的评价,其滋味品质差异聚类图如图 1 所示。

由图 1 可看出,在距离为 5.25 时,根据老抽的滋

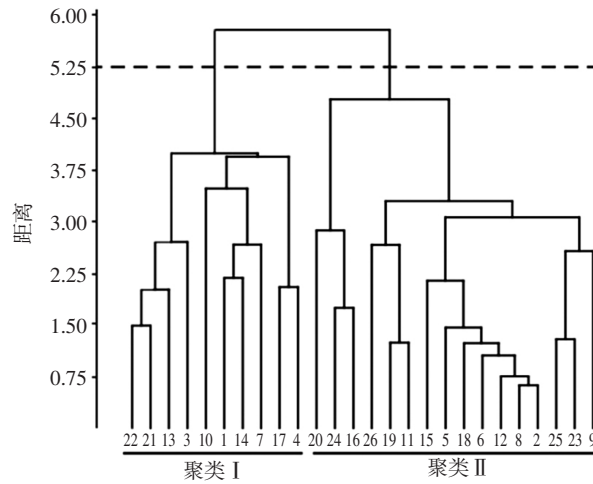


图 1 基于聚类分析对老抽酱油滋味品质的评价

Fig.1 Evaluation of taste quality of dark soy sauce based on cluster analysis

味品质的差异,被检测的老抽,可明显分为两个聚类,对比样品信息可发现隶属于上海市的样品 8、14、16、23、24、25 6 个样品中,5 个属于聚类 II,仅有 1 个属于聚类 I。根据聚类分析结果进行主成分分析,对比样品各指标间的差异。前 4 个主成分在滋味品质中占主要地位,累计贡献率为 93.9%。经过主成分分析得到其第一主成分和第二主成分因子载荷图,如图 2 所示。

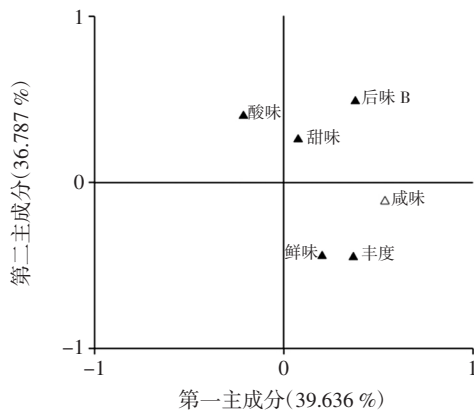


图 2 市售老抽酱油滋味品质第一主成分与第二主成分因子载荷图

Fig.2 The first principal component and the second principal component load diagram of the taste quality of commercial dark soy sauce

由图 2 可以看出,由酸味、甜味、后味 B、鲜味、丰度构成的第一主成分贡献率为 39.636%,第二主成分咸味的贡献率为 36.787%。而其他滋味在老抽酱油中表现不明显。其第一主成分和第二主成分因子得分图如图 3 所示。

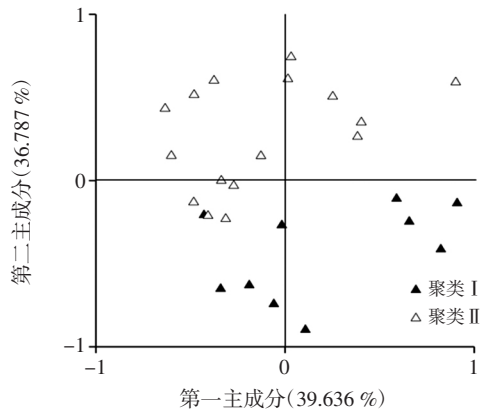


图 3 市售老抽酱油滋味品质因子得分图

Fig.3 Graphical representation of taste profile characterization in commercial dark soy sauce: factor scores

由图 3 可以看出,聚类 II 主要分布在右下角,对比图 2 因子载荷图可得出其咸味、鲜味和丰度较为突出,聚类 I 主要分布在图的上部,对比可得其酸味,甜味

和苦的回味较为明显。根据 GB/T 18186-2000《酿造酱油》及查阅资料可知鲜味是老抽酱油品质划分的重要依据,故聚类 II 中大部分样品品质较好,而聚类 I 中样品品质略差。

各滋味品质相对强度箱型图见图 4。

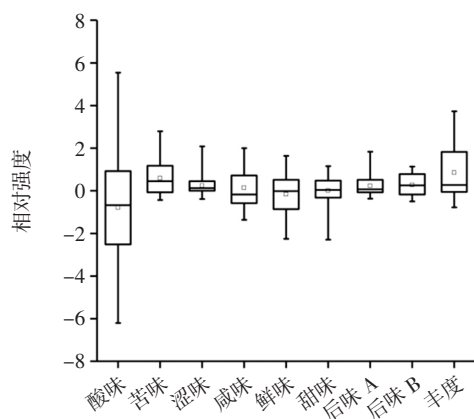


图 4 市售老抽酱油各滋味品质相对强度箱型图(n=18)

Fig.4 The box diagram of the relative intensity of each taste index in commercial dark soy sauce samples (n=18)

根据图 4 可知各样品在酸味上差异最为明显,其次在苦味、鲜味、咸味和丰度上各样品差距较大,且这 4 种味道差异值较为接近。甜味及后味 B 差异较小,涩

味及后味 A 差异性最小。

2.2 老抽酱油颜色指标的差异性分析

市售老抽酱油颜色指标的分析见表 1。

表 1 市售老抽酱油颜色指标的分析

Table 1 The color index analysis of commercial dark soy sauce

指标	L*	a*	b*	色率	黄色指数	红色指数	色深
平均值	23.58	-0.20	-0.49	3.15	0.11	0.08	0.75
中位数	23.67	-0.20	-0.48	3.40	0.09	0.07	0.53
最小值	21.05	-0.27	-1.10	1.46	0.05	0.04	0.12
最大值	23.99	-0.12	-0.30	4.57	0.27	0.20	1.75
极差	2.94	0.15	0.80	3.11	0.22	0.16	1.63
变异值/%	2.28	-19.16	-30.64	32.95	43.16	40.47	75.74

由表 1 可知,老抽酱油样本中 L*(明亮度)值差异最小,其变异值仅有 2.28%,a*(红绿度)、b*(黄蓝度)和色率的差异较小,为 19.16%~32.95%,黄色指数和红色指数差异较大,其变异值为 40.47%~43.16%,色深差异最大,变异值为 75.74%。总体来说市售老抽酱油在明亮度上差异最小,而色深差异性最大。

2.3 老抽酱油理化指标差异性分析

市售老抽酱油理化指标的分析见表 2。

表 2 市售老抽酱油理化指标的分析

Table 2 Analysis of physical and chemical indexes of commercial dark soy sauce

指标	密度	总酸/(g/100 mL)	氨基酸态氮/(g/100 mL)	水分含量/%	可溶性总固形物/(g/100 mL)	氯化钠含量/(g/100 mL)	可溶性无盐固形物/(g/100 mL)	蛋白质含量/%	还原糖含量/(g/100 mL)	铵盐含量/(g/100 mL)
平均值	1.23	1.23	0.52	52.97	47.03	16.01	31.02	5.28	5.93	0.10
中位数	1.24	1.15	0.46	51.79	48.22	15.67	31.97	5.18	5.85	0.10
最小值	1.15	0.78	0.28	36.79	29.61	13.63	15.16	3.17	2.20	0.05
最大值	1.30	1.80	1.00	70.39	63.21	19.78	44.89	8.28	9.64	0.16
极差	0.15	1.02	0.72	33.60	33.60	6.15	29.74	5.11	7.44	0.12
标准差	0.04	0.27	0.20	9.66	9.66	1.66	9.25	1.15	2.08	0.04
变异值/%	3.47	22.14	38.94	18.24	20.54	10.35	29.82	21.84	35.12	35.81

由表 2 可知市售老抽酱油在各种理化指标上差异性较小。比较各项指标差异性大小,可知相对于其他指标,市售老抽酱油的密度差异最小,其变异值仅有 3.47%,氨基酸态氮含量差异最为明显,其变异值为 38.94%,说明样本离散程度较大,差异较为明显,氨基酸态氮可代表老抽酱油中氨基酸的含量,氨基酸态氮含量越高,说明酱油中氨基酸含量越高,酱油质量越好,鲜味越浓^[13]。即酱油品质差异较大。而蛋白质含量很大程度上影响着老抽酱油的抗氧化性^[14]。

2.4 老抽酱油有机酸质量浓度差异分析

酱油中的酸味主要来源于酱油发酵过程中形成

的乳酸、乙酸及琥珀酸等^[15]。由图 5 可知各老抽酱油样品各有机酸含量有明显差异,总体来说乳酸含量最高,草酸和琥珀酸含量最低。其中 13 号样品乳酸含量最高,7 号样品乳酸含量最低,2 号样品不含琥珀酸,4、5、9、10、14、15 琥珀酸含量极少。值得注意的是,7 号样品各个有机酸含量均明显低于其他样品。鲜味是老抽酱油的特征味,老抽酱油鲜味越浓老抽酱油品质越好^[15],酸味和涩味则是其缺陷味,故老抽酱油发酵过程中所产生的酸的种类和含量直接影响老抽酱油的滋味品质,对比其各种酸的相对含量和滋味品质差异可得出有机酸种类和含量对老抽酱油滋味品质的影响。

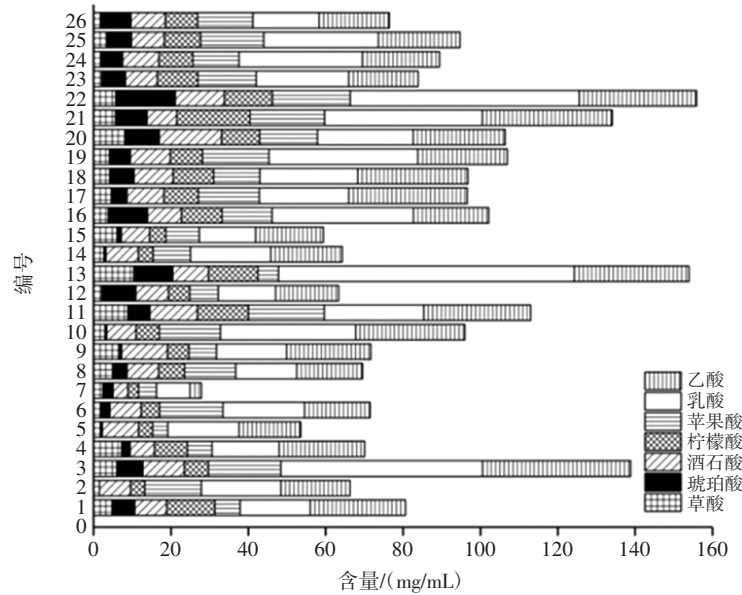


图5 老抽酱油各有机酸质量浓度的条形图

Fig.5 The bar chart of mass concentration of organic acids in commercial dark soy sauce

3 结论

通过对老抽酱油样品各种指标的检测和分析,发现老抽酱油各项滋味指标中,酸味指标的差异最为显著,各项颜色指标中,样品色深差距最大,在有机酸质量浓度上,乙酸和乳酸质量浓度最高,且乳酸差异较为明显,其中7号样品各有机酸质量浓度都很低,理化指标方面,各项理化指标差异都较小。而样品明显的分为两个聚类则与其滋味指标中酸味、甜味、鲜味的大小有较大的关联。

参考文献:

[1] 李莹,刘敏,崔春,等.市面主要酱油品种基本成分差异分析[J].中国调味品,2008,33(10):24-29

[2] 黄毅.酱油中氨基酸和香气的分析及质量评价[D].保定:河北农业大学,2012

[3] 梁瑞池.广东生抽、老抽酱油的传统由来、演变用法和市场生命力[J].中国调味品,2010,35(2):27-30

[4] 王栋轩,卫雪娇,刘红蕾.电子舌工作原理及应用综述[J].化工设计通讯,2018,44(2):140-141

[5] 邓少平,田师一.电子舌技术背景与研究进展[J].Journal of Food Science and Biotechnology,2007,1:26

[6] ESBENSEN K, KIRSANOV D, LEGIN A, et al. Fermentation monitoring using multisensor systems: feasibility study of the electronic tongue[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(2):

391-395

[7] LU L, DENG S P, ZHU Z W, et al. Classification of rice by combining electronic tongue and nose[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(8): 1893-1902

[8] FLAMBEAU K J, LEE W J, YOON J. Discrimination and geographical origin prediction of washed specialty bourbon coffee from different coffee growing areas in Rwanda by using electronic nose and electronic tongue[J]. Food Science and Biotechnology, 2017, 26(5): 1245-1254

[9] 王丹丹,凌霞,王念,等.基于电子舌技术对市售生抽酱油滋味品质的评价[J].食品与发酵工业,2017,43(6):244

[10] 牛海霞.电子舌在现代食品科学技术中的应用[J].食品科技,2007,32(8):26-30

[11] 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

[12] 李晓静,李腾,李永库,等.高效液相色谱法测定蓝莓果汁中11种有机酸含量[J].河南工业大学学报:自然科学版,2018,39(1):83-86

[13] 赵维克.酱油的分类及各自特性的介绍[J].食品安全导刊,2016(33):98

[14] 孙蕾,刘晓瑞,景浩.酱油中主要抗氧化成分的分析研究[J].农产品加工(学刊),2012(5):29-33

[15] 张建华.酱油色、香、味、体及其影响因素的分析[J].江苏调味副食品,2002,19(2):12-14

收稿日期:2019-01-14