

# 不同脱盐方式对酱油品质的影响

李桂娟<sup>1</sup>, 郑明静<sup>1,2,3,4\*</sup>, 李志朋<sup>1,2,3,4</sup>, 伍菱<sup>1,2,3\*</sup>, 姜泽东<sup>1,2,3,4</sup>

- (1. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 厦门 361021; 2. 福建省食品微生物与酶工程重点实验室, 厦门 361021;  
3. 大连工业大学, 海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心, 大连 116034;  
4. 厦门市食品与生物工程技术研究中心, 厦门 361021)

**摘要: 目的** 研究日晒、加热浓缩结晶和电渗析脱盐技术对酱油品质的影响, 研制高效实用的酱油脱盐工艺。**方法** 以氨基酸态氮、可溶性无盐固形物、游离氨基酸含量和感官评分作为指标, 比较不同工艺制备的低盐酱油的营养与感官品质。**结果** 日晒浓缩结晶、加热浓缩结晶和电渗析处理酱油的脱盐速率分别为0.22%/h、0.41%/h和21%/h, 可溶性无盐固形物损失率分别为22.44%±2.23%、4.62%±0.67%和68.61%±1.07%, 相应的感官评分为25.8、28.8和23.1(原酱油为27.2)。日晒浓缩结晶和电渗析脱盐酱油的氨基酸态氮损失率分别为4.65%±0.47%和28.51%±0.52%, 总游离氨基酸损失率为36.24%±1.35%和64.34%±0.54%; 而加热浓缩结晶脱盐的氨基酸态氮和总游离氨基酸增加了14.17%±0.43%和78.35%±3.02%。**结论** 采用日晒和加热浓缩结晶脱盐制备低盐酱油速率较慢, 但其氨基酸态氮、可溶性无盐固形物和游离氨基酸的损失率明显比电渗析的低, 且综合感官质量更好。本研究结果可为酱油及其他食品的脱盐提供参考, 有利于解决因高盐饮食引起的健康问题。

**关键词:** 日晒浓缩结晶; 加热浓缩结晶; 电渗析; 酱油脱盐; 氨基酸; 损失率

## Effects of different desalination processes on quality of soy sauce

LI Gui-Juan<sup>1</sup>, ZHENG Ming-Jing<sup>1,2,3,4\*</sup>, LI Zhi-Peng<sup>1,2,3,4</sup>, WU Ling<sup>1,2,3\*</sup>, JIANG Ze-Dong<sup>1,2,3,4</sup>

- (1. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, China; 3. Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 4. Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore an efficient and practical desalinating process, study the effect of sunlight concentrated crystallization, heating concentrated crystallization and electro dialysis on the quality of soy sauce. **Methods** The content of amino acid nitrogen, soluble salt-free solids, free amino acids and sensory evaluation were used as indicators, thus to compare the nutrients and sensory quality of low-salt soy sauce with the different desalination processes. **Results** The desalination rates of soy sauce desalted by sunlight concentrated crystallization, heating concentrated crystallization and electro dialysis were 0.22%/h, 0.41%/h and 21%/h, respectively; their loss rates of soluble salt-free solids were 22.44%±2.23%, 4.62%±0.67% and 68.61%±1.07%, respectively, and the corresponding

基金项目: 厦门市海洋与渔业发展专项资金项目(21CZP005HJ07)

Fund: Supported by the Xiamen Marine and Fisheries Development Special Fund Project (21CZP005HJ07)

\*通信作者: 郑明静, 副教授, 主要研究方向为食品科学和食品加工技术。E-mail: zmjfst@163.com

伍菱, 实验师, 主要研究方向为食品工程技术。E-mail: wuling@jmu.edu.cn

\*Corresponding author: ZHENG Ming-Jing, Associate Professor, No.43-14, Yindou Road, Jimei District, Ximen 361021, China. E-mail: zmjfst@163.com

WU Ling, Engineer, No.43-14, Yindou Road, Jimei District, Ximen 361021, China. E-mail: wuling@jmu.edu.cn

sensory evaluation score were 25.8, 28.8, and 23.1, respectively (original soy sauce: 27.2). For sunlight concentrated crystallization and electro dialysis desalted soy sauce, the loss rates of amino acid nitrogen were  $4.65\% \pm 0.47\%$  and  $28.51\% \pm 0.52\%$ , and total free amino acids reduced by  $36.24\% \pm 1.35\%$  and  $64.34\% \pm 0.54\%$ , respectively; while the amino acid nitrogen and free amino acids were increased by  $14.17\% \pm 0.43\%$  and  $78.35\% \pm 3.02\%$  for the one desalted with heating concentrated crystallization. **Conclusion** The desalination rates of the sunlight and heating concentrated crystallization desalination processes of soy sauce are lower than electro dialysis, along with the lower loss rate of soluble salt-free solids and free amino acids than electro dialysis, resulting the better overall sensory quality. The study can provide a reference example for the desalting process of soy sauce and other foods, solving the health problems caused by high-salt diet.

**KEY WORDS:** sunlight concentrated crystallization; heating concentrated crystallization; electro dialysis; soy sauce desalination; amino acids; loss rate

## 0 引言

酱油是微生物利用大豆/豆粕和小麦/麸皮等碳源、氮源发酵产生多种氨基酸、有机酸、酯类等风味物质,以形成独特酱香味的日常调味品<sup>[1]</sup>。我国是酱油的主要生产国和消费国,年产酱油近达 600 万 t<sup>[2]</sup>,年出口量为 50 万 t<sup>[3]</sup>。酱油发酵中通常采用高盐以防止微生物生长并产生独特的风味,但酱油的高盐问题会对人们的健康造成不良影响,如引发高血压和心脏病等心血管疾病<sup>[4]</sup>、肾脏疾病<sup>[5-6]</sup>、胃癌和骨质疏松<sup>[7]</sup>等。现下国内的酱油产品的盐含量为 16%~18%<sup>[8-9]</sup>,而在人们对健康营养的迫切需求下,酱油等调味品低盐化已成为未来调味品行业的发展趋势。

目前,酱油的脱盐工艺已成为研究热点。据日本厚生省制定的标准,低盐酱油分为薄盐酱油和减盐酱油,盐含量分别为 12%和 9%<sup>[10]</sup>。目前,降低调味品盐含量的手段包括优化发酵菌、用乙醇和氯化钾等部分代替食盐<sup>[10]</sup>以及成品脱盐等方式。现有成品酱油脱盐方法包括电渗析<sup>[11]</sup>、纳滤<sup>[12]</sup>、离子交换树脂<sup>[13]</sup>和浓缩结晶脱盐<sup>[14]</sup>等。电渗析是利用酱油中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  在直流电场作用下选择性地通过离子交换膜,从而对其分离的原理进行脱盐<sup>[15]</sup>。纳滤利用膜孔的筛分作用和膜所带聚电解质与离子的静电相互作用来截留溶解盐<sup>[12]</sup>。而离子交换树脂则是通过酱油中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和离子交换树脂中的阳离子、阴离子进行交换,从而达到脱盐的目的<sup>[13]</sup>。与纳滤相比,虽然电渗析的离子交换膜更易受到化学性侵蚀和清洗的影响和改变,但是彭文博等<sup>[8]</sup>研究表明电渗析在酱油脱盐效果和运行成本方面相比纳滤更有优势。离子交换树脂用于脱盐时会存在一些问题,如脱盐过程较为烦琐,树脂需定期再生,且树脂再生时会产生废水污染环境<sup>[13]</sup>。现有研究表明,电渗析脱盐是维持酱油质量效果最好的脱盐法<sup>[10]</sup>。苗春雷等<sup>[16]</sup>研究发现电渗析电压对酱油脱盐率影响较大而对风味组分的影响相对较小,且苦味氨基酸损失较小,但鲜味氨基酸损失相对较多。但

对于国内的众多小酱油企业而言,电渗析脱盐的设备成本相对较高。为此,需要研制更多高效实用的脱盐工艺。浓缩结晶脱盐法是高盐酱油在常温或加热、常压或减压条件下蒸发挥发性成分、水分等进行浓缩,将浓缩析出的食盐结晶分离出来的方法。其中,冷冻浓缩结晶脱盐利用酱油中的部分盐在零下温度下形成共晶  $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaCl}$  晶体将过多的食盐脱除,但条件要求较高,且部分营养物质会结合到共晶中而损失<sup>[17-18]</sup>。相对而言,日晒和加热浓缩脱盐的设备要求低,具有很高的实用性。但是,目前未发现关于加热浓缩结晶与电渗析等不同脱盐工艺对酱油的脱盐效果及品质影响的相关报道。

因此,本研究拟采用日晒浓缩结晶、加热浓缩结晶和电渗析 3 种不同脱盐工艺制备低盐酱油,比较相同脱盐率下酱油的脱盐速率和氨基酸态氮、可溶性无盐固形物含量、游离氨基酸的损失率以及感官风味,系统分析 3 种脱盐工艺制备的低盐酱油的品质差异,为低盐酱油的生产与研究奠定理论基础。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

酿造酱油(含盐量为 30 g/100 mL),市售(未经过灭菌处理)。

硝酸银、铬酸钾、甲醛、乙酸、乙酸钠、乙酰丙酮、硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 23 种氨基酸标准品、2 种稳定同位素标记标准品、乙酸铵(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司); 甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

### 1.2 仪器与设备

电渗析膜(阳膜 15 张,厦门市科宁沃特荷电膜技术研究中心); PS-6005D 电渗析小型实验装置(厦门市科宁沃特水处理股份有限公司); ZXR-D-B5110 恒温鼓风干燥箱(上海智城分析仪器制造有限公司); UV-5500 紫外可见分光光

度计(上海元析仪器有限公司); HHS 电热恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司医疗设备厂); Avanti J26XP 高速冷冻离心机(德国贝克曼公司); ACQUITY UPLC BEH Amide 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); QTRAP 6500+质谱仪、ExionLC™AD 液相色谱(美国 AB SCIEX 公司)。

### 1.3 研究方法

#### 1.3.1 低盐酱油的制备

##### (1)日晒浓缩脱盐

取 200 mL 酱油于 500 mL 烧杯中, 在通风处日晒, 每天在日落后定时记录液面下降高度, 每天日晒时间以 12 h 计; 约 28 d, 浓缩结晶析盐至一定体积, 用纱布过滤得酱油浓缩液。浓缩后的酱油加无菌水至原体积, 得到脱盐率约为 60% 的日晒浓缩结晶脱盐酱油样品。

##### (2)加热浓缩结晶脱盐

在预实验得知, 在 40、50 和 60°C 中, 50°C 下制备得到的低盐酱油氨基酸损失率最低。取 200 mL 酱油于 500 mL 烧杯, 采用 50°C 热风干燥处理, 通过低温加热浓缩方式进行结晶脱盐操作。每 10 h 搅拌, 使酱油表面的结晶膜下沉, 并记录液面下降的高度。液面下降至 2/5 左右, 利用纱布过滤脱除结晶盐, 添加无菌水到原体积, 获得脱盐率约为 60% 的加热浓缩结晶脱盐酱油样品。

##### (3)电渗析脱盐

参考张建友等<sup>[15]</sup>的实验条件, 淡化室(酱油)、浓缩室(自来水)、级室(1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的液体体积比为 1.5:1:1, 9 V 左右电压, 2.2 cm/s 流速下, 工作 200 min, 每 10 min 取一次样品, 测定其含盐量。工作 110 min 得到脱盐率达到 60% 的电渗析脱盐酱油样品。

#### 1.3.2 脱盐速率的测定

参考 GB/T 5009.39—2003《酱油卫生标准的分析方法》, 测定酱油的含盐量。按式(1)计算得到酱油的含盐量, 脱盐速率根据脱盐率和每天液面高度进行换算, 见式(2):

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.0585 \times 10}{2} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{脱盐速率}/(\%/h) = \frac{\text{低盐酱油样品脱盐率}}{\text{脱盐时间}} \quad (2)$$

式中:  $X_1$ , 试样中食盐(以氯化钠计)的含量, g/100 mL;  $V$ , 测定用试样稀释液消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;  $V_0$ , 试剂空白消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;  $c$ —硝酸银标准滴定溶液的浓度, mol/L; 0.0585, 1.0 L 1.000 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液相当于 NaCl 的质量, g。

#### 1.3.3 氨基酸态氮的测定

参考 GB 5009.235—2016《食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定》, 绘制氨基酸态氮标准曲线 ( $Y=0.0112M+0.0014$ ,  $r^2=0.9999$ 。其中,  $Y$  为吸光度,  $M$  为氨

基酸态氮含量/μg), 测定酱油中氨基酸态氮的含量。2 mL 稀释 50 倍后的酱油、4 mL 缓冲溶液和 4 mL 显色剂依次混匀, 沸水浴 15 min 后, 冰水浴快速冷却至室温<sup>[19]</sup>, 在 400 nm 下测定吸光度, 同时做样品空白对照实验。试样吸光度减去样品空白吸光度后, 计算出试样的氨基酸态氮的含量, 计算公式为式(3):

酱油样品中氨基酸态氮含量/(g/100 mL)=

$$\frac{X \times 50}{2 \times 1000 \times 1000 \times V} \times 100 \quad (3)$$

式(3)中:  $X$ , 根据氨基酸态氮标准曲线计算出的试样的氨基酸态氮的含量, μg/mL;  $V$ , 试样体积, mL。

#### 1.3.4 可溶性无盐固形物的测定

参考 GB 18186—2000《酿造酱油》, 测定酱油样品中的固态无盐固形物。可溶性无盐固形物的计算公式为(4)、(5):

$$X_2 = X - X_1 \quad (4)$$

$$X = \frac{(m - m_0) \times 20}{2 \times 5} \times 100 \quad (5)$$

式中:  $X$ , 总固形物含量, g/100 mL;  $X_1$ , 样品的盐含量, g/100 mL;  $X_2$ , 固态无盐固形物含量, g/100 mL;  $m_0$ , 称量瓶的质量, g;  $m$ , 最终瓶和样品的质量, g。

氨基酸态氮、可溶性无盐固形物和游离氨基酸的损失率公式均如式(6)。

$$\text{损失率}/\% = \frac{\text{脱盐样品中的含量} - \text{原酱油中的含量}}{\text{原酱油中的含量}} \quad (6)$$

#### 1.3.5 游离氨基酸含量的测定

##### (1)标准品准备

制备 23 种 5 mg/mL 氨基酸标准品混合标准线性母液, 利用甲醇稀释母液得到不同浓度的标准品。配制一定浓度的 L-Alanine-d4 和 Phenylalanine-d2 溶液, 混匀得到内标溶液。

##### (2)样品提取

稀释 100 倍的酱油加入质谱水中, 涡旋混匀, 取其 50 μL 添加 200 μL 含混合内标的沉淀剂[乙腈:甲醇=1:1 (V:V)], 涡旋混匀, 冰上静置 30 min, 12000 r/min 4°C 离心 10 min, 取全部上清分析。

##### (3)色谱质谱检测条件

ACQUITY UPLC BEH Amide (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱; 流动相: A 相为含 0.1% 甲酸的 5 mmol/mL 乙酸铵水溶液, B 相为含 0.1% 甲酸的乙腈; 柱温: 50°C; 进样量: 1 μL; 流速: 0.3 mL/min。质谱条件: 电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI), 正离子电离模式。离子源温度 550°C, 离子源电压 5500 V, 气帘气 35 psi, 雾化气 50 psi, 辅助气 60 psi。采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)进行扫描。

#### 1.3.6 味道强度值测定

味道强度值(taste active value, TAV)表示样品中呈味物质测定值与呈味物质的味道阈值之比, 代表呈味物质对

食品味道的贡献<sup>[20]</sup>。参考武俊瑞等<sup>[21]</sup>对氨基酸呈味滋味的特征,将氨基酸的滋味特征分为鲜、甜、苦和不呈味。TAV根据公式(7)计算<sup>[22]</sup>。

$$\text{TAV} = \frac{\text{样品中组分的浓度}(\text{mg}/100 \text{ mL})}{\text{阈值}(\text{mg}/100 \text{ mL})} \quad (7)$$

### 1.3.7 感官评价

参考 GB 18186—2000 和程晓等<sup>[23]</sup>的酱油感官评价方法,随机挑选出具有感官分析经验的 10 名人员,进行相关培训后组成感官评价小组,分别从色泽、体态、香气和滋味 4 个方面(参考表 1)进行打分,每个方面满分 10 分。

## 1.4 数据处理

所有样品的实验数据平行测定 3 次,结果用平均值±标准偏差表示,采用 Excel 2016 软件进行数据整理和统计分析,并使用 OriginPro 9.0 作图。

## 2 结果与分析

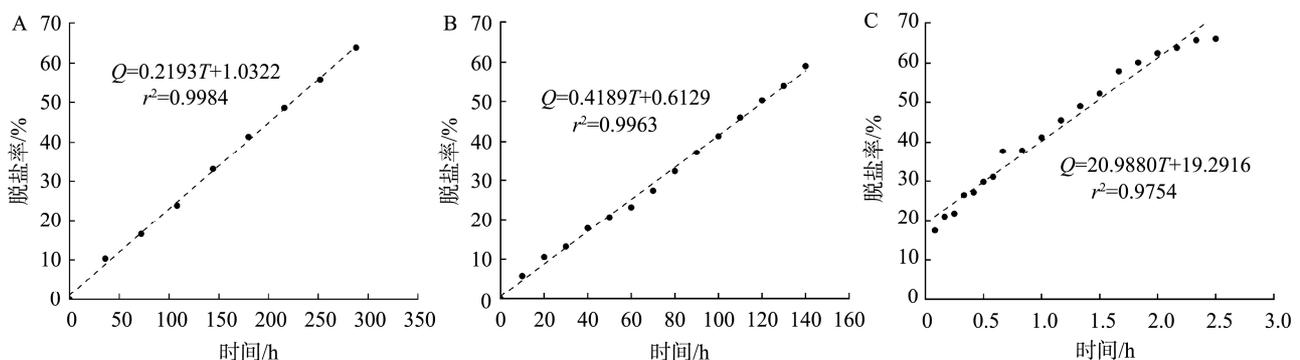
### 2.1 酱油的脱盐速率

图 1 显示了 3 种不同脱盐方式对酱油脱盐速率的变化趋势。日晒浓缩结晶、加热浓缩结晶和电渗析脱盐制备得到的低盐酱油样品的含盐量分别为(11.89±0.09)、(11.22±0.07)和(11.76±0.05) g/100 mL,脱盐率分别达到

59.71%±0.29%、61.97%±0.23%和 60.10%±0.16%。由图 1A 可知,日晒浓缩结晶脱盐速率较慢(日晒温度 25~37℃),脱盐速率约 0.22%/h,酱油脱盐率达到 60%需约 270 h。如图 1B 可知,在 50℃下恒温加热脱盐,酱油脱盐速率较为稳定,约 0.41%/h,酱油脱盐率达到 60%需要约 140 h。由于恒温鼓风干燥箱的温度、风速和压强都更有利于酱油水分蒸发,所以加热浓缩结晶脱盐速率显著比日晒浓缩结晶快。另外,由图 1C 可知,电渗析的脱盐速率显著比日晒和加热浓缩结晶快,前 10 min 酱油的脱盐率高达约 2.1%/min,之后在一定的波动下呈现一定的线性关系,脱盐效果较稳定,脱盐速率约为 21%/h;脱盐率达 60%仅需约 1.8 h。同样地,刘明鑫等<sup>[24]</sup>发现,对鲍鱼内脏鱼酱油电渗析脱盐时,前 10 min 脱盐率约为 2.3%/min,之后 90 min 内脱盐效果也是较稳定,在 12 V 电压下,达到约 60%的脱盐率需约 65 min。电渗析脱盐的开始阶段,其推动力的电位差较大,淡室中的电导率变化较快,脱盐率增加的幅度较大;而随着脱盐的继续进行,电导率下降,加上如果电流密度大于相应的极限电流密度时会发生了极化现象,膜表面结垢,膜阻力增加,由此脱盐率变化趋于平缓<sup>[24]</sup>。本研究也发现脱盐时间大于 2 h 后,电渗析的脱盐速率会有所降低,但还是维持在较高的水平。可见,日晒和加热浓缩结晶脱盐的脱盐速率远比电渗析慢,主要受其脱盐原理差异的影响。

表 1 酱油感官评价标准表  
Table 1 Criteria for sensory evaluation of soy sauce

项目	9~10	6~8	3~5	0~2
色泽	鲜艳的深红褐色、有光泽	红褐色或棕褐色、有光泽	红褐色或棕褐色	棕褐色
体态	稀稠适度、均匀、透亮	稀稠适度、无杂质	偏稀或偏稠、无杂质	偏稀或偏稠、有杂质
香气	酱香浓郁、无不良气味	酱香较浓、无不良气味	有酱香、无不良气味	微有酱香、无不良气味
滋味	味鲜美、醇厚、咸味适口	味鲜美、咸味适口	味较鲜、咸味适口	鲜咸适口



注: A: 日晒浓缩结晶; B: 加热浓缩结晶; C: 电渗析脱盐; Q: 脱盐率/%, T: 脱盐时间/h。

图 1 不同脱盐酱油的脱盐率变化趋势

Fig.1 Desalting trends of different desalted soy sauces

## 2.2 氨基酸态氮损失率

氨基酸态氮是指以氨基酸形式存在的氮元素的含量<sup>[25]</sup>, 可以反映酱油发酵程度<sup>[26]</sup>。其含量的高低代表着酱油的鲜味程度和营养价值, 是衡量酱油品质的重要指标。自 2002 年起, 在国标规定的酿造酱油品质中, 氨基酸态氮是唯一被标注在产品标签上的数据<sup>[25]</sup>。

如图 2 所示, 日晒浓缩结晶脱盐酱油的氨基酸态氮损失了  $4.65\% \pm 0.47\%$ , 推测酱油长时间在  $25 \sim 55^\circ\text{C}$ , 氨基酸及小分子肽和糖发生了美拉德反应及过滤等操作损失量远大于蛋白质水解生产量。与本研究结果相似, 孙佳贺等<sup>[27]</sup>分别在在  $4$ 、 $25$  和  $40^\circ\text{C}$  下储藏酱油 30 d, 发现随着温度升高, 酱油的褐变指数增大, 且在储藏过程中, 酱油的氨基酸态氮和还原糖含量少量下降。加热浓缩结晶脱盐酱油的氨基酸态氮增加了  $14.07\% \pm 0.43\%$ 。推测酱油在加热过程中, 蛋白质水解生成的氨基酸和小分子肽的量远大于美拉德反应和结合到盐结晶中损失的量。电渗析脱盐酱油的氨基酸态氮损失率为  $28.51\% \pm 0.52\%$ 。与本研究相似, 大量研究报道了电渗析脱盐工艺引起氨基酸态氮损失的问题<sup>[15,24,28]</sup>。张建友等<sup>[15]</sup>的研究显示, 电渗析电压为  $9\text{ V}$ 、流速  $2.4\text{ cm/s}$  时,  $30\text{ min}$  左右可制备脱盐率约为  $60\%$  的低盐酱油, 其氨基酸态氮损失率约为  $20\%$ 。MARCELLO 等<sup>[28]</sup>研究发现, 用  $6.5\text{ A}$  的恒定电流, 工作  $128\text{ min}$  可实现  $75\%$  脱盐率, 氨基酸态氮的损失率约为  $30\%$ 。本研究则需  $1.8\text{ h}$  ( $110\text{ min}$ ) 才能实现  $60\%$  脱盐率, 且氨基酸态氮损失率为  $28.51\%$ 。这是因为氨基酸态氮损失率不仅受脱盐时间、电压和流速的影响, 还受电渗析阴阳离子交换膜张数和老化程度、酱油(盐含量和  $\text{pH}$  等)和仪器的影响<sup>[15,24,29]</sup>。相较于日晒、加热浓缩结晶, 电渗析造成较高的氨基酸态氮损失率, 是因为一部分氨基酸被离子交换膜吸附; 带正、负电的氨基酸可以在电场下分别通过阳、阴离子交换膜<sup>[30]</sup>; 带电荷的小分子肽和等电点下的氨基酸, 可能在膜表面形成凝胶层而损失<sup>[31]</sup>。

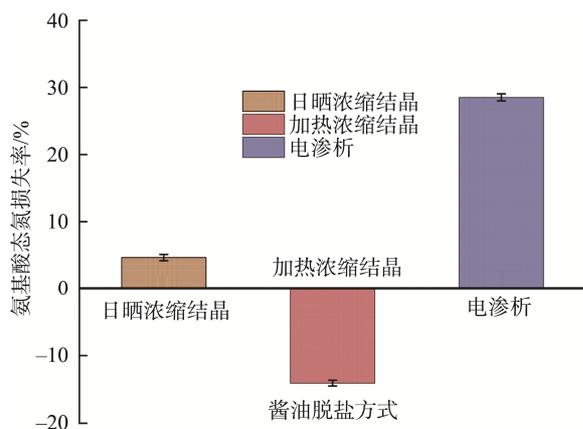


图 2 不同脱盐酱油的氨基酸态氮损失率

Fig.2 Loss rates of amino acid nitrogen for different desalted soy sauces

可见, 就氨基酸态氮损失率而言, 相对于电渗析, 日晒和加热浓缩结晶脱盐用于酱油脱盐更具优势, 特别是加热浓缩结晶脱盐; 而电渗析用于酱油脱盐的实际运用的工艺条件还需根据具体的生产条件进行工艺优化, 以减少氨基酸态氮的损失。

## 2.3 可溶性无盐固形物

在发酵过程中, 酱油的可溶性无盐固形物主要包括各种可溶性蛋白质、糊精、胨、肽、氨基酸、糖分、色素等物质<sup>[32]</sup>, 是直接反映酱油品质的重要指标之一。酱油中可溶性无盐固形物含量越高, 酱油品质越好。

由图 3 可知, 日晒浓缩结晶和加热浓缩结晶脱盐酱油的可溶性无盐固形物损失率分别为  $22.44\% \pm 2.23\%$  和  $4.62\% \pm 0.67\%$ 。在日晒和加热下, 当温度接近酱油发酵温度 ( $43^\circ\text{C}$  以上) 时, 酱油中的蛋白质和肽在微生物和酶的作用下水解成小分子肽和氨基酸<sup>[15]</sup>, 虽然蛋白质、胨、肽和糊精等水解产物多仍为可溶性无盐固形物, 但生成的和原有的小分子肽和氨基酸会参与美拉德反应而损失<sup>[2]</sup>。推测日晒浓缩结晶脱盐酱油的美拉德反应程度远比加热浓缩结晶大, 因此可溶性无盐固形物损失率较加热大, 结果与氨基酸态氮损失率反映的情况一致。相比于日晒、加热浓缩结晶, 电渗析脱盐酱油的可溶性无盐固形物损失了  $68.61\% \pm 1.07\%$ 。主要的原因是电渗析脱盐酱油需过离子交换膜, 使氨基酸、蛋白质、肽、和糊精等大量损失<sup>[30-31]</sup>。相比于氨基酸, 分子量更大的蛋白质、胨和糊精等更易在膜处沉积而损失, 所以电渗析脱盐的可溶性无盐固形物损失率比氨基酸态氮损失率增加了约  $40\%$ 。

可见, 电渗析实际用于酱油脱盐时, 除了氨基酸和小分子低聚肽外, 一些分子量较大的营养物质等的损失也是亟待解决的问题。综上, 就可溶性无盐固形物损失率而言, 相对于电渗析, 加热浓缩结晶脱盐用于酱油脱盐更具优势。

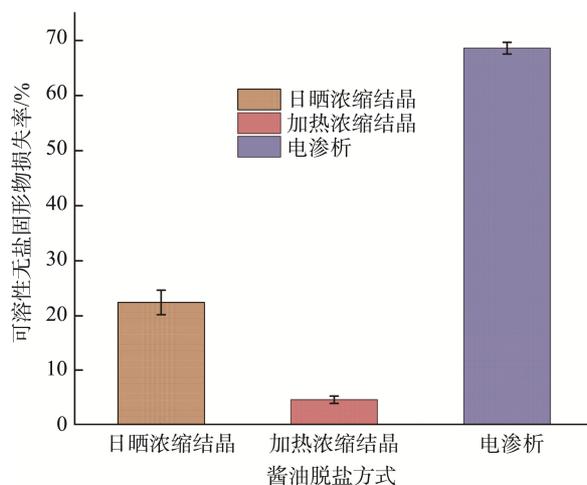


图 3 可溶性无盐固形物损失率的比较

Fig.3 Comparison of the desalting rates of soluble salt-free solids

## 2.4 游离氨基酸和味道强度值

游离氨基酸含量也是决定酱油味道等品质的重要因素<sup>[33]</sup>,其组成会直接或间接与糖、酸和全氮等共同影响着酱油鲜、咸、甜、酸等滋味特征<sup>[34]</sup>。当呈味氨基酸的 TAV 大于 1 时,游离氨基酸对样品的呈味具有贡献, TAV 值越大贡献越大,反之则对呈味贡献不大<sup>[35]</sup>。

由表 2 知,鲜味和苦味氨基酸是影响酱油滋味的重要氨基酸,但经过日晒浓缩结晶脱盐处理后总游离氨基酸损

失了 36.24%±1.35%,其中鲜味和苦味氨基酸分别损失了 49.33%和 47.04%,而甜味氨基酸增加了 7.42%。可能是蛋白质和肽水解生成氨基酸的量远小于氨基酸和小分子肽的损失量所致,与前文氨基酸态氮和可溶性无盐固形物结果一致。加热浓缩结晶脱盐酱油的总游离氨基酸增加了 78.35%±3.02%,其中,鲜、苦味氨基酸的含量分别增加了 478.14%与 25.49%,只有甜味氨基酸损失了 13.37%,其可能的原因是当温度接近固态无盐发酵酱油的发酵温度(43℃

表 2 酱油中游离氨基酸的含量和味道强度值(mg/100 mL)  
Table 2 Content of free amino acids and TAVs of soy sauces (mg/100 mL)

呈味	氨基酸名称	原酱油	日晒浓缩结晶	加热浓缩结晶	电渗析脱盐	
鲜味	天冬氨酸	12.22±2.69	14.43±1.37	343.49±1.80	12.88±2.48	
	谷氨酸	296.25±8.85	141.87±0.00	1439.91±1.98	141.87±0.00	
	氨基酸占比/%	13.35	10.60	43.28	18.78	
	氨基酸损失率/%	-	49.33	-478.14	49.83	
	TAV 占比/%	73.59	73.43	92.94	82.00	
甜味	TAV 损失率/%	-	47.60	-535.59	91.88	
	丙氨酸	71.85±1.19	16.44±0.26	176.71±2.57	6.95±0.38	
	甘氨酸	114.01±1.57	99.39±0.49	116.06±2.98	64.83±3.53	
	苏氨酸	2.72±0.10	156.38±2.47	4.65±4.65	102.11±0.36	
	丝氨酸	1.48±0.50	162.68±0.85	3.44±7.83	40.57±0.56	
	脯氨酸	320.84±2.20	113.92±0.99	366.48±6.65	2.62±0.04	
	氨基酸占比/%	22.11	37.25	10.74	26.35	
	氨基酸损失率/%	-	-7.42	13.37	57.51	
	TAV 占比/%	3.68	6.87	1.01	3.23	
	TAV 损失率/%	-	1.90	37.60	59.34	
苦味	亮氨酸	411.34±4.26	287.34±3.28	429.00±9.29	175.12±4.58	
	异亮氨酸	286.15±1.17	203.03±4.47	335.63±4.42	125.57±3.32	
	苯丙氨酸	181.90±1.50	40.98±0.82	238.12±2.08	4.93±0.28	
	组氨酸	20.22±0.39	0.97±0.05	23.39±0.21	0.94±0.01	
	精氨酸	243.12±4.57	1.73±0.01	338.46±7.89	1.60±0.04	
	缬氨酸	193.44±2.93	182.22±2.31	314.36±6.51	120.39±0.22	
	甲硫氨酸	44.70±0.47	13.47±0.23	52.83±0.02	12.59±0.11	
	天冬酰胺	0.48±0.00	1.09±0.03	1.50±0.11	0.98±0.02	
	色氨酸	0.29±0.03	0.82±0.03	0.56±0.02	0.09±0.00	
	氨基酸占比/%	59.80	49.66	42.07	53.67	
	氨基酸损失率/%	-	47.04	-25.49	67.99	
	TAV 占比/%	22.75	20.65	6.05	14.79	
	TAV 损失率/%	-	52.33	-33.92	69.90	
	不呈味	鸟氨酸	9.41±0.03	12.15±0.04	18.59±0.40	7.34±0.08
		酪氨酸	98.72±1.74	23.79±0.41	141.10±2.69	2.04±0.02
氨基丁酸		1.47±0.01	0.50±0.00	1.01±0.01	0.50±0.00	
氨基酸总量		2310.61	1473.20	4120.90	823.92	
呈味氨基酸损失率		-	34.81	-79.93	63.02	
氨基酸总量损失/%		-	36.24±1.35	-78.35±3.02	64.34±0.54	

注: -表示无此项。

以上)时,原酱油的蛋白质和肽在微生物和酶的作用下水解为氨基酸<sup>[36]</sup>,使氨基酸的含量增加。大豆蛋白(肽)中的氨基酸以天冬氨酸和谷氨酸含量最高,酱油中的蛋白质和肽水解后生产大量的天冬氨酸和谷氨酸<sup>[37]</sup>,所以鲜味氨基酸(天冬氨酸和谷氨酸)的含量增加了 478.14%。对比日晒和加热浓缩结晶脱盐,电渗析脱盐酱油的鲜、甜、苦味氨基酸的含量的损失率分别为 49.83%、57.51%和 67.99%。电渗析脱盐需要在外加电场的作用下酱油不断通过离子交换膜,各氨基酸的损失率与其初始浓度、分子结构和其等电点与酱油的 pH 的偏差有关<sup>[2,30]</sup>,如谷氨酸,等电点(isoelectric point, pI)为 3.22,在酱油中氨基酸占比为 12.82%,且带负电荷,损失率为 52.11%;精氨酸等电点与酱油的 pH 偏差很大(Arg, pI=10.76),且具有胍的官能团,在酱油中带正电荷,损失率为 99.34%。与本研究结果较相似,苗春雷等<sup>[16]</sup>报道,酱油苦味氨基酸损失较小,但鲜味氨基酸损失相对较多。WANG 等<sup>[30]</sup>利用电渗析进行酱油脱盐时,当脱盐率为 64% 时,氨基酸总量的损失率为 29.8%;而本研究中,电渗析脱盐率达到 60% 时,氨基酸总量的损失率高达 64.34%±0.54%,可能主要是电渗析的时间增加导致的。

综上所述,就氨基酸含量变化而言,相对于电渗析脱盐和日晒浓缩结晶脱盐,加热浓缩结晶脱盐工艺具有提高氨基酸含量的优势。

## 2.5 感官评价

食品的感官质量是食品质量的一个重要方面,如果不能被消费者所接受和喜爱,即使该食品的卫生和营养都达到了要求,其在市场上也较难得到推广。

感官评价结果如图 4 所示,在原酱油总得分为 27.2 的前提下,日晒浓缩结晶、加热浓缩结晶和电渗析脱盐酱油的感官评分为 25.8、28.8 和 23.1。通过单因素方差分析可知,与原酱油相比,日晒浓缩结晶脱盐酱油于体态、色泽和滋味上无显著差异( $P>0.05$ ),香气稍微减弱;可能是因为通风日晒过程中挥发性风味物质部分损失;另外,加热浓缩结晶脱盐酱油与原酱油,在体态、色泽和香气方面无显著差异( $P>0.05$ ),对酱油的滋味有改善作用。研究表明,加热酱油的挥发物含量有所提高,且其辛辣、焦糖味和果香高于生酱油<sup>[38]</sup>。加热浓缩结晶脱盐过程中,虽然酱油中风味物质部分挥发损失,但美拉德反应等产生大量的风味物质,且小分子蛋白质等可在酶的作用下分解为更多呈味氨基酸,因此,加热浓缩结晶脱盐酱油的感官质量稍有提高。而对于电渗析脱盐酱油,其各方面的感官品质都遭到了一定程度的破坏。电渗析脱盐时,酱油需不断过离子交换膜,导致呈色呈味物质损耗,酱油颜色变浅和风味损失。尤其是在滋味上,电渗析脱盐酱油对酱油的鲜味破坏最大。

感官评价结果与上述游离氨基酸的测定结果一致,

综合分析可知,加热浓缩结晶脱盐处理能得到综合感官质量比日晒浓缩结晶和电渗析脱盐更好的低盐酱油,尤其是滋味方面。

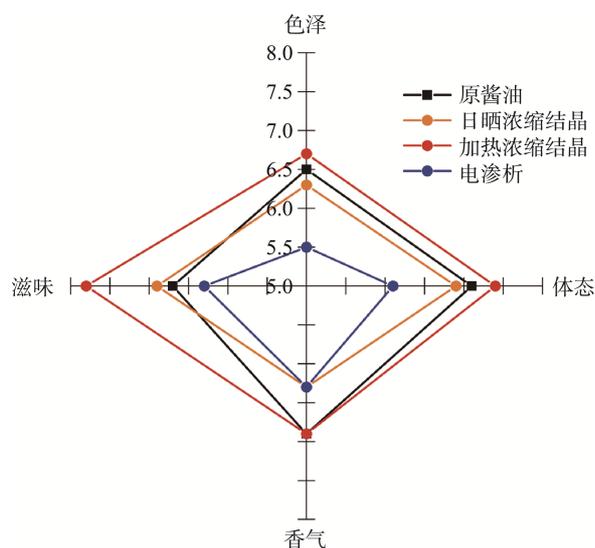


图 4 酱油感官评价评分

Fig.4 Sensory evaluation form of soy sauce

## 3 讨论与结论

采用日晒浓缩结晶、加热浓缩结晶脱盐和电渗析脱盐工艺得到的脱盐率约为 60% 低盐酱油时,其脱盐速率分别为 0.22%/h、0.41%/h 和 21%/h。相比于电渗析脱盐工艺,采用日晒、加热浓缩结晶脱盐工艺虽然速率较慢,但就氨基酸态氮、可溶性无盐固形物和游离氨基酸含量等方面质量更佳;提示后续可以结合其他脱盐技术改进脱盐速率。特别是,与电渗析相反,加热浓缩结晶脱盐酱油的综合感官质量更好,且比原酱油更好,加热浓缩结晶脱盐反而促进氨基酸态氮增加了 14.17%±0.43%,游离氨基酸总量增加了 78.35%±3.02%。结果表明,加热浓缩结晶脱盐在工业化酱油脱盐中具有很强的可行性。本研究结果可为低盐食品的研究与开发提供科学依据。

## 参考文献

- [1] O'TOOLE, DSMOND K. The role of microorganisms in soy sauce production [J]. *Adv Appl Microbiol*, 2019, 108: 45-113.
- [2] 许瑜. 外加糖源对高盐稀态酱油风味品质影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.  
XU Y. Study on the influence of adding sugars on the flavor qualities of high-salt liquid fermentation soy sauce [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [3] KIM JS, LEE YS. A study of chemical characteristics of soy sauce and mixed soy sauce: Chemical characteristics of soy sauce [J]. *Eur Food Res Technol*, 2008, 227(3): 933-944.

- [4] WANG YJ, YEHL TL, SHIH MC, *et al.* Dietary sodium intake and risk of cardiovascular disease: A systematic review and dose-response meta-analysis [J]. *Nutrients*, 2020, 12(10): 2934.
- [5] QIAN Q. Salt, water and nephron: Mechanisms of action and link to hypertension and chronic kidney disease [J]. *Nephrology*, 2018, 4(4): 44-49.
- [6] ITO T, TAKEDA M, HAMANO T, *et al.* Effect of salt intake on blood pressure in patients receiving antihypertensive therapy: Shimane CoHRE study [J]. *Eur J Intern Med*, 2016, 28: 70-33.
- [7] 郭秀云, 张雅玮, 彭增起. 食盐减控研究进展[J]. *食品科学*, 2012, 33(21): 374-378.  
GUO XY, ZHANG YW, PENG ZQ. Research progresses in reduction and control of salt intake [J]. *Food Sci*, 2012, 33(21): 374-378.
- [8] 彭文博, 章小同, 李新慧, 等. 酱油脱盐新工艺的研究[J]. *中国调味品*, 2020, 45(2): 129-132.  
PENG WB, ZHANG XT, LI XH, *et al.* Study on the desalting technology of soy sauce [J]. *Chin Cond*, 2020, 45(2): 129-132.
- [9] 周袁璐, 师苑, 陆跃乐, 等. 传统发酵过程微生物互作研究进展[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(11): 349-358.  
ZHOU YL, SHI Y, LU YL, *et al.* Research progress in microbial interaction in traditional fermentation [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2021, 21(11): 349-358.
- [10] 尹立明, HANMOUNGJAI P. 浅析酱油发酵工艺及改善酱油风味的方法[J]. *中国调味品*, 2018, 43(3): 119-121.  
YIN LM, HANMOUNGJAI P. A brief analysis of the fermentation process of soy sauce and the methods for improving the flavor of soy sauce [J]. *Chin Cond*, 2018, 43(3): 119-121.
- [11] HIDALGO AM, MURCIA MD. Membranes for water and wastewater treatment [J]. *Membranes*, 2021, 11(4): 295.
- [12] 罗建泉, 杭晓风, 陈向荣, 等. 纳滤技术在酱油脱盐中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(4): 85-90.  
LUO JQ, HANG XF, CHEN XR, *et al.* Application of nanofiltration technology in desalination of soy sauce [J]. *Membr Sci Technol*, 2009, 29(4): 85-90.
- [13] STENINA IA, YAROSLAVTSEV AB. Ionic mobility in ion-exchange membranes [J]. *Membranes-Basel*, 2021, 11(3): 198-198.
- [14] 郭彩慧, 马卫玲, 宋明翰, 等. 替代法低盐酿造酱油品质研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5553-5560.  
GUO CH, MA WL, SONG MH, *et al.* Study on safety and quality of soy sauce brewed by substitution method with low salt [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5553-5560.
- [15] 张建友, 王芳, 周焱, 等. 大豆酱油电渗析脱盐工艺参数对其脱盐率及品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(17): 287-293.  
ZHANG JY, WANG F, ZHOU Y, *et al.* Effect of electro dialysis desalination technology parameters on ratio of desalinization and quality of soy sauce [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2016, 32(17): 287-293.
- [16] 苗春雷, 孙启星, 李学伟, 等. 不同电渗析条件下酱油主要风味组分迁移规律研究[J]. *中国酿造*, 2022, 41(3): 125-129.  
MIAO CL, SUN QX, LI XW, *et al.* Migration of main flavor components soy sauce under different electro dialysis conditions [J]. *Chin Brew*, 2022, 41(3): 125-129.
- [17] HYEJIN L. Development of a low-salt soy sauce made with okara and tenebrio molitor larvae [D]. South Korea: Graduate School Korea University, 2019.
- [18] WATANABE M, TANABE S, FURIHATA K, *et al.* Occurrence of bound salt in freeze-concentrated soy sauce [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1998, 62(7): 1422-1424.
- [19] 章银珠, 杨广, 李冬梅, 等. 比色法测定酱油中氨基酸态氮的探讨[J]. *中国调味品*, 2018, 43(6): 146-149.  
ZHANG YZ, YANG G, LI DM, *et al.* Determination of amino acid nitrogen in soy sauce by colorimetry [J]. *Chin Cond*, 2018, 43(6): 146-149.
- [20] YAN K, ZHANG LL, SUN Y, *et al.* Determination of the free amino acid, organic acid, and nucleotide in commercial vinegars [J]. *J Food Sci*, 2017, 82(5): 1116-1123.
- [21] 武俊瑞, 顾采东, 田甜, 等. 豆酱自然发酵过程中蛋白质和氨基酸的变化规律[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 139-144.  
WU JR, GU CD, TIAN T, *et al.* Evaluation of changes in protein and amino acids in naturally fermented soybean pastes with different fermentation periods [J]. *Food Sci*, 2017, 38(8): 139-144.
- [22] LIU TT, XIA N, WANG QZ, *et al.* Identification of the non-volatile taste-active components in crab sauce [J]. *Foods*, 2019, 8(8): 324.
- [23] 程晓, 袁江兰, 陈怡均, 等. 米渣生酱油和大豆生酱油的风味表征及比较[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 153-158.  
CHENG X, YUAN JL, CHEN YJ, *et al.* Flavor characterization and comparison of raw sauce produced from rice dregs and soybean [J]. *Food Sci*, 2017, 38(8): 153-158.
- [24] 刘明鑫, 刘丹, 方婷, 等. 电渗析技术在鲍鱼内脏鱼酱油脱盐中的应用[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(10): 115-123.  
LIU MX, LIU D, FANG T, *et al.* Electrodialysis technology application in reducing salt concentration of abalone visceral fish sauce [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2016, 16(10): 115-123.
- [25] 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.  
LIANG HQ, CHEN JG, LIU W, *et al.* Analysis of acids content contribution to amino nitrogen in fermented soy sauce [J]. *Food Ferment Ind*, 2018, 44(4): 198-203.
- [26] ZHAO GZ, DING LL, YAO YP, *et al.* extracellular proteome analysis and flavor formation during soy sauce fermentation [J]. *Front Microbiol*, 2018, 9: 1872.
- [27] 孙佳贺, 赵建伟, 陈奎, 等. 白汤酱油储藏期间褐变与美拉德反应的关系[J]. *食品与生物技术学报*, 2015, 34(10): 1062-1068.  
SUN JH, ZHAO JW, CHEN K, *et al.* Relation between browning of white soy sauce and Maillard reaction during storage [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2015, 34(10): 1062-1068.
- [28] MARCELLO F, MORESI M, CAMMAROTO A, *et al.* Soy sauce desalting by electro dialysis [J]. *J Food Eng*, 2012, 110(2): 175-181.
- [29] 刘贤杰, 陈福明. 电渗析技术在酱油脱盐中的应用[J]. *中国调味品*,

- 2004, (4): 17–21.
- LIU XJ, CHEN FM. The desalination of soy sauce by means of electro dialysis [J]. *Chin Cond*, 2004, (4): 17–21.
- [30] WANG M, KUANG SP, WANG X, *et al.* Transport of amino acids in soy sauce desalination process by electro dialysis [J]. *Membranes*. 2021, 11(6): 408.
- [31] SUWAL S, DOYEN A, BAZINET L. Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods [J]. *J Membr Sci*, 2015, 496: 267–283.
- [32] 牟灿灿, 卢红梅, 陈莉, 等. 发酵方式对薏仁碎米酱油品质的影响[J]. *中国调味品*, 2019, 44(5): 21–27.
- MOU CC, LU HM, CHEN L, *et al.* Effect of fermentation methods on the quality of cracked coix seed soy sauce [J]. *Chin Cond*, 2019, 44(5): 21–27.
- [33] LIOE HN, SELAMAT J, YASUDA M. Soy sauce and its umami taste: A link from the past to current situation [J]. *J Food Sci*, 2010, 75(3): R71–R76.
- [34] 钟小廷, 李可, 吕杰, 等. 13 种市售原酿本味酱油品质分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12): 287–293.
- ZHONG XY, LI K, LV J, *et al.* Quality analysis of 13 kinds of natural plain fermented soy sauce [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(12): 287–293.
- [35] DUAN W, HUANG Y, XIAO J, *et al.* Determination of free amino acids, organic acids, and nucleotides in 29 elegant spices [J]. *Nutr Food Sci*, 2020, 8(7): 3777–3792.
- [36] ZHANG L, ZHOU R, CUI R, *et al.* Characterizing soy sauce moromi manufactured by high-salt dilute-state and low-salt solid-state fermentation using multiphase analyzing methods [J]. *Nutr Food Sci*, 2016, 81(11): C2639–C2646.
- [37] 陈建国, 梁寒峭, 王憬, 等. 无添加酿造酱油的低聚肽特征性分析[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(5): 218–221.
- CHEN JG, LIANG HQ, WANG J, *et al.* Characterization of oligopeptides in fermented soy sauce without additives [J]. *Food Ferment Ind*, 2018, 44(5): 218–221.
- [38] LIANG R, HUANG J, WU XM, *et al.* Investigating the differences of flavor profiles between two types of soy sauce by heat-treatment [J]. *Int J Food Prop*, 2019, 22(1): 1998–2008.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

## 作者简介



李桂娟, 主要研究方向为食品科学和食品加工技术。

E-mail: 1395754081@qq.com



郑明静, 副教授, 主要研究方向为食品科学和食品加工技术。

E-mail: zmjfst@163.com

伍 菱, 实验师, 主要研究方向为食品工程技术。

E-mail: wuling@jmu.edu.cn