

美拉德反应制备带鱼香精的研究

刘安军, 柳亚静, 郑捷, 刘学勤, 郭丹青, 刘佳琦

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 本文研究利用带鱼下脚料蛋白酶解物为原料, 添加一些氨基酸和还原糖进行美拉德反应, 通过单因素和正交实验确定带鱼香精反应体系的最佳物质配比及反应条件。研究表明美拉德反应的最佳物质配比及反应条件为 $m(\text{葡萄糖}):m(\text{木糖})=1:2$, 糖的总添加量为 8%, $m(\text{甘氨酸}):m(\text{L-谷氨酸})=1:3$, 氨基酸的总添加量为 2%, pH 值 5.0, 温度 110 °C, 反应时间 30 min, 得到的美拉德反应液为红褐色的澄清透明的液体, 具有典型的特征带鱼香气。

关键词: 带鱼下脚料; 酶解; 美拉德反应; 香精

文章编号: 1673-9078(2012)1-39-42

Preparation of Hairtail Essence by Maillard Reaction

LIU An-jun, LIU Ya-jing, ZHENG Jie, LIU Xue-qin, GUO Dan-xiao, LIU Jia-qi

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Using hydrolyzate of hairtail waste, hairtail essence was made by Maillard reaction with some amino acid and reducing Sugar. By Single factor and orthogonal experiment, the best reaction conditions were determined as follows: Xylose-glucose mass ratio 1:2, sugar dosage 8%, Glycine-glutamate mass ratio 1:3, and amino acid dosage 2%, pH 5.0, temperature 110 °C, and the time 30 min, under which the reaction solution was Reddish-brown, clarify transparency, rich in flavor of the typical characteristics of hairtail.

Key words: hairtail waste; hydrolysis; Maillard reaction; essence

热反应香精是一种由食品原料和允许在食品或反应香精中添加的原料加热制备的产物, 利用热反应形成的香精在国际上被认为是属于天然香精香料范畴, 而在热反应制备香精中最重要的就是美拉德反应^[1]。因此, 在带鱼蛋白液中添加一定的还原糖, 经过美拉德反应制备肉味香精, 既可充分利用带鱼资源以提高其附加值, 又可开发新型肉味香精, 具有广阔的前景和市场价值。另一方面, 带鱼在加工过程中会产生大量的下脚料, 约占原料鱼的 58% 这些下脚料中含有丰富的蛋白质, 但由于利用困难, 往往丢弃处理, 造成蛋白质资源的巨大浪费。因此收集带鱼下脚料进行蛋白液的水解, 制成肉类香精可大大提高其利用率^[2]。

本文以带鱼下脚料为主要原料, 在一定条件下水解, 得到的水解液辅以多种肉香味前体物质, 在高温条件下通过美拉德反应制备, 所使用的原料均取自天然, 产品营养无害, 克服了过去单一化学合成香料调配而成的产品香气不逼真, 口感乏味的特点, 顺应了

收稿日期: 2011-06-21

基金项目: 天津市农业科技成果转化与推广项目 (201002090)、天津市科技成果转化及产业化推进计划项目 (09ZHXHNC04900)、天津东丽科委科技成果转化项目 (2010301)、天津东丽科委科技成果转化项目 (2010303)

作者简介: 刘安军 (1963-) 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水产品、畜产 (副产) 品高附加值的开发利用及功能性食品研究等

健康、营养和回归自然的需求^[3]。

1 材料与方法

1.1 实验材料

带鱼下脚料 (市售); 复合蛋白酶、风味蛋白酶 (购自天津诺维信科技发展有限公司); 无水葡萄糖、D-木糖、L-谷氨酸、甘氨酸、L-半胱氨酸等均为食品级。

1.2 仪器和设备

HH 数显恒温水浴锅 (金坛市金城国盛实验仪器厂); 电子分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); pH 计 (天津市泰斯特仪器有限公司); 高速均质器 (天津市天宇实验仪器有限公司); 高压蒸汽锅 (郑州长城科工贸有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 带鱼下脚料的酶解

将带鱼下脚料充分粉碎, 称取一定量的粉碎组织放入烧杯中, 按料液比 1:3 (m/V) 加入蒸馏水, 用搅拌器进行均值搅拌直到料液均匀, 用柠檬酸和氢氧化钠进行 pH 调节。添加蛋白酶 0.8%, 其中风味蛋白酶和复合蛋白酶比例为 2:1, 不断搅拌下慢速升温至 55 °C, 保温酶解 4 h, 反应结束后放入沸水浴中加热 20 min 进行灭酶, 自然冷却, 过滤, 离心, 真空浓缩至含水量 80%。

1.3.2 美拉德反应制备带鱼香精

取一定量的带鱼下脚料酶解液，按照实验要求准确称量与添加不同比例的还原糖与氨基酸，搅拌均匀，调节 pH 后置于密封的耐压瓶于不锈钢蒸汽消毒器进行热反应。

1.3.3 感官分析方法

美拉德反应产物的感官评价，采用评分法。美拉德反应产物冷却后，取反应液 5 mL，利用蒸馏水稀释 10 倍，样品按照顺序进行编号，评定员对各个样品进行综合评定(包括色泽、芳香、味道)，对每项指标(鱼香味、酱香味、回味、焦糊味、苦味、腥味、硫化物刺激味等)根据喜好、厌恶程度按照表 1 中的标准综合给分。每项指标相加之和为该样品总分，最后得分为各评价员对该样品评分结果的平均值^[4]。

表 1 感官特性强度数字标度

Table 1 The digital scales of intensity of the sensory characteristics

感官特性强度 数字和标度	不存在	刚好识别	弱	中等	强	很强
	0	±1	±2	±3	±4	±5

2 结果与讨论

2.1 美拉德反应还原糖与氨基酸的确定

2.1.1 还原糖种类及比例的确定

本实验考虑到原料的来源与价格，选用不同比例的木糖和葡萄糖与半胱氨酸反应，以确定合适的反应单糖。

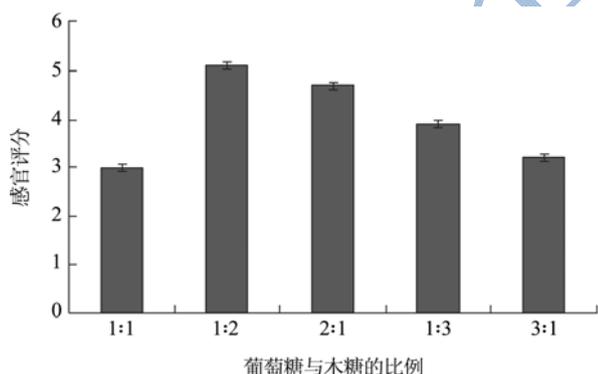


图 1 还原糖比例对美拉德反应产物风味的影响

Fig.1 Effect of the proportion of reducing sugar on the flavor of Maillard reaction products

从图 1 可以看出，随着木糖添加量的影响，感官评价认为风味增强，5 组配比中，当葡萄糖和木糖比为 1:2 时，风味最好。随着木糖比例增大，美拉德反应颜色越深，当木糖比例过大时，会产生焦糊味，所以确定葡萄糖和木糖比例为 1:2。

2.1.2 还原糖总量的确定

木糖与葡萄糖总量分别为 2%、4%、6%、8%、

10% 时进行美拉德反应，经感官评定，还原糖总量为 8% 时，得到的风味较好。

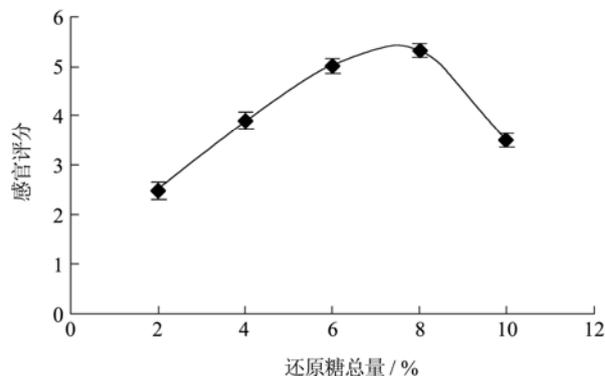


图 2 还原糖总量对美拉德反应产物风味的影响

Fig.2 Effect of the amount of reducing sugar on the flavor of Maillard reaction products

2.1.3 氨基酸源种类及比例的确定

由半胱氨酸与还原糖发生美拉德反应产生的风味刺激性较强，当加入其他氨基酸时风味将更加圆滑柔和，本实验选择已经商品化的甘氨酸与 L-谷氨酸，其比例对美拉德反应风味的影响如图 3 所示。

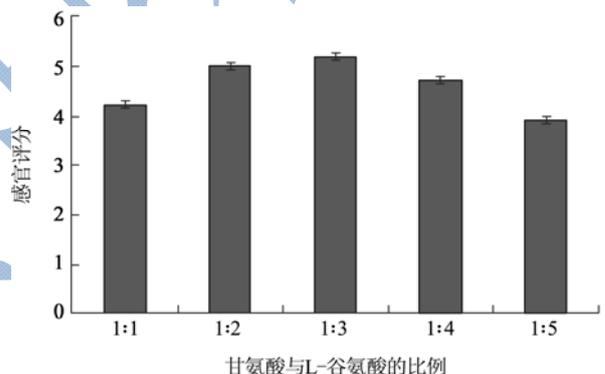


图 3 氨基酸比例对美拉德反应产物风味的影响

Fig.3 Effect of the proportion of amino acids on the flavor of Maillard reaction products

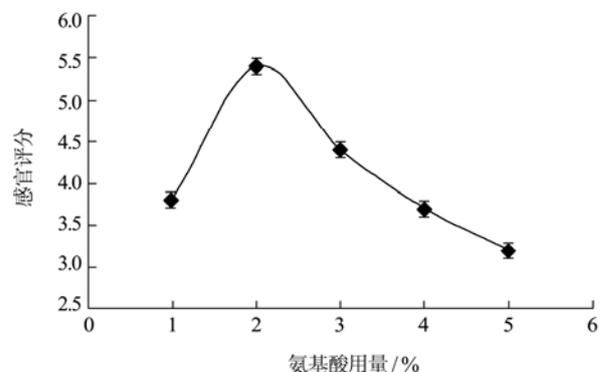


图 4 氨基酸总量对美拉德反应产物风味的影响

Fig.4 Effect of the amount of amino acids on the flavor of Maillard reaction products

由图 3 可知：经感官评定，甘氨酸与 L-谷氨酸比例为 1:3 时风味效果最好。

2.1.4 氨基酸总量的确定

甘氨酸与L-谷氨酸总量分别1%、2%、3%、4%、5%时进行美拉德反应,由图4,经感官评定,甘氨酸与L-谷氨酸总量为2%时,得到的风味较好。

2.2 美拉德反应参数的确定

2.2.1 pH 值对美拉德反应产物风味物质的影响

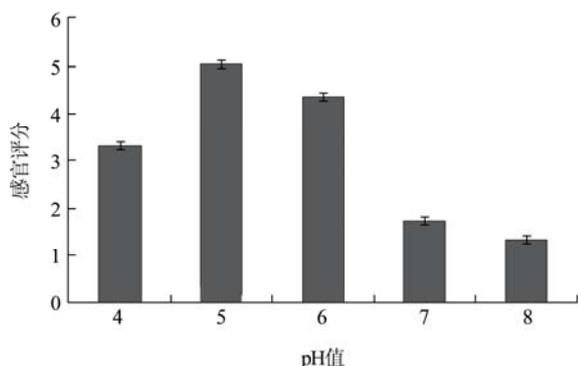


图5 pH 值对美拉德反应产物风味的影响

Fig.5 Effect of the pH on the flavor of Maillard reaction products

由图5可知,经感官评定,pH由4变化至8的过程中,pH为5的体系环境中产生的风味较好。

pH是一个很重要的影响因素,pH值的微小变化也可以对香味挥发物的某些方面产生明显的影响。因为氨基酸同时含有氨基和羧基,可以同时酸性或碱性条件下反应,pH值较低时,由于氨基的反应而使美拉德反应速度相对比较平缓,从而得不到大量的芳香物质,感官评价差异不大。随着pH的升高,氨基酸正在加速反应,生成较多的芳香类化合物。这一趋势在pH值为5.0左右达到最强,随着pH的进一步增大,综合感官评价有所下降^[5]。在高pH条件下,氨味、烧焦味、烤坚果味及肉味增强,酱香味呈下降趋势,而风味的评定是多种挥发性物质刺激鼻腔产生的一种综合感觉,虽然在高pH值条件下,有一些单一的香气成分增强,但是更多刺激性气味产生,使综合评定结果降低。

2.2.2 温度对美拉德反应产物风味物质的影响

由图6可知:经感官评定,温度由90变化至130的过程中,温度为110℃时,产生的风味较好。

随着温度升高,美拉德产物风味物质的生成量不断增加,但当温度超过110℃时,随着温度升高,杂味成分增多,并带有橡胶臭和焦臭,温度很高的时候还会导致炭化。

2.2.3 时间对美拉德反应产物风味物质的影响

由图7可知:经感官评定,美拉德反应时间由10变化至60min的过程中,反应30min时产生的风味

较好。

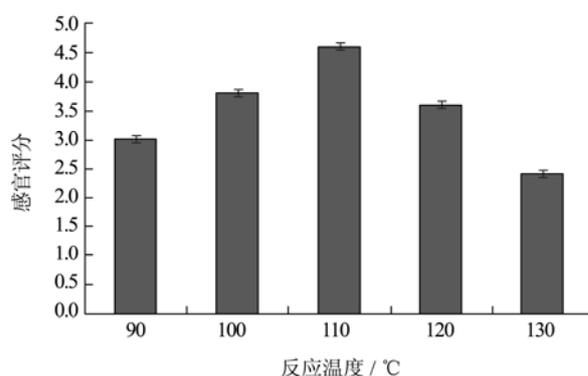


图6 不同反应温度对美拉德产物风味的影响

Fig.6 Effect of the reaction temperature on the flavor of Maillard reaction products

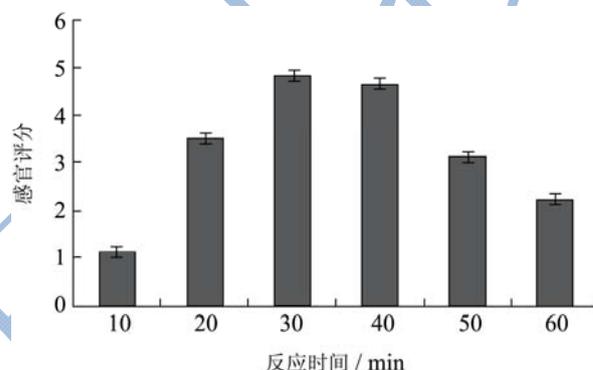


图7 不同反应时间对美拉德反应产物风味的影响

Fig.7 Effect of the reaction time on the flavor of Maillard reaction products

反应产物的感官并不是随反应时间持续增强,因此必须控制反应时间,时间过短,美拉德反应不够完全,反应中间体还没有充分转化为具有显著鱼香味的化合物,风味不够浓郁,时间过长,则会产生焦糊味,掩盖了鱼香味,因此最佳反应时间为30min。

2.2.4 反应工艺条件优化的结果与分析

美拉德反应还原糖与氨基酸确定为:m(葡萄糖):m(木糖)=1:2,糖的总添加量为8%,m(甘氨酸):m(L-谷氨酸)=1:3,氨基酸的总添加量为2%。选择单因素实验中pH值、温度、时间作L₉(3⁴)正交实验,对美拉德反应工艺参数进行优化,实验因素水平见表2,正交实验方案及结果见表3。

极差R的大小用来衡量实验中相应因素作用的大小,极差R值越大,说明该因素的影响产物的显著性越高,极差R值越小,说明该因素的影响产物显著性越低,从表中所显示的R值,可以得出影响热反应产物显著性从高到底的顺序为:A(pH值)>B(温度)>C(时间),确定最佳反应条件:pH值为5.0,温度为110℃,反应时间为30min。

表2 正交实验 L₉(3³) 因素水平表

Table 2 Factors and levels for the orthogonal experiment

水平	A (pH)	B (温度/°C)	C (时间/min)
1	4	100	20
2	5	110	30
3	6	120	40

表3 正交实验方案与实验结果

Table 3 Design and results of the orthogonal experiment

实验号	A	B	C	空白	感官结果
1	1	1	3	1	4
2	2	1	1	2	5.2
3	3	1	2	3	4.3
4	1	2	2	3	4.7
5	2	2	3	1	5.1
6	3	2	1	2	4.9
7	1	3	1	2	2.7
8	2	3	2	3	3.1
9	3	3	3	1	3.5
k1	4.50	3.80	4.00	4.20	
k2	4.90	4.47	4.47	4.27	
k3	3.10	4.23	4.03	4.03	
R	1.80	0.67	0.47	0.24	

表4 方差分析表

Table 4 Variance analysis

因素	偏差平方和	自由度	F比	F临界值	显著性
pH值	5.360	2	61.61	19.00	*
温度	0.687	2	7.90	19.00	
时间	0.407	2	4.68	19.00	
误差	0.09	2			

2.3 优化条件下制备的带鱼香精的感官描述

将优化条件下制得的美拉德反应样品稀释至 2% 的浓度、添加 0.5% 的食盐，用 80 °C 热水稀释品尝，其感官描述见表 5。

由表 5 可以看出，优化条件下制得的带鱼香精具有非常好的香气特征。

表5 优化条件下制备的带鱼香精的感官描述

Table 5 Sensory descriptions of the hairtail essence made at the optimum conditions

感官特征	感官描述
香气特征	香气浓郁、直冲感强，圆润悠长，具有典型的特征带鱼香气
口感	味道饱满、后味绵长
不良气味	无苦味、硫化物等不良气味

3 结论

以带鱼下脚料酶解液为反应基液，添加一些氨基酸和还原糖进行美拉德反应，可以产生较为理想的香味。氨基酸比例和总量与还原糖的比例和总量对美拉德反应风味物质的产生有一定的影响，通过感官评定得出美拉德反应的还原糖与氨基酸为：m(葡萄糖):m(木糖)=1:2，糖的总添加量为 8%，m(甘氨酸):m(L-谷氨酸)=1:3，氨基酸的总添加量为 2%。

通过单因素和正交实验确定了美拉德反应的最佳反应条件：pH 值 5.0，温度 110 °C，反应时间 30 min。得到的美拉德反应液为红褐色的澄清透明的液体，具有典型的特征带鱼香气，而无苦味，硫化物味等不良气味。

参考文献

- [1] Philippi R. Ashurst, Thermal Process flavorings. In Food Flavorings. Aspen Publisher, Inc. 1999:283-326
- [2] 尤新. 氨基酸和糖类的美拉德反应[J]. 食品工业科技, 2004, 25(7):138-139
- [3] 刘桂梅. 食用香精在工业中的应用[J]. 食品研究与开发, 2006, 20(7):154-156
- [4] 刘安军, 魏灵娜, 曹东旭, 等. 美拉德反应制备烧烤型虾味香精及气质联用分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(6):674-680
- [5] 龚钢明, 肖作兵, 贺双剑, 等. 热反应鱼香精的制备工艺[J]. 食品工业, 2008, 5:9-11