

酱油功能性研究最新进展

袁 圆¹, 鲁 绯², 黄持都², 纪凤娣², 刘 鹏¹, 程永强^{1*}

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 北京市食品酿造研究所, 北京 100050)

摘 要: 酱油是我国传统的调味品, 在人们的日常生活中一直占有重要的地位。近年来, 新型的酱油加工方法不断涌现, 人们对于酱油中富含的生物活性物质的研究也越来越多, 尤其是其功能性的研究成为人们关注的热点。基于相关研究的最新进展, 本文对酱油功能性研究的最新发现进行了总结。

关键词: 大豆; 酱油; 功能性; 抗氧化; 降血压

中图分类号: TS264.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-5071(2010)01-0001-03

Recent progress on functionality of soy sauce

YUAN Yuan¹, LU Fei², HUANG Chidu², JI Fengdi², LIU Peng¹, CHENG Yongqiang^{1*}

(1. College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Beijing Food Brewing Institute, Beijing 100050, China)

Abstract: Soy sauce, a traditional seasoning of China, plays an important role in daily diets. More and more research focused on bioactive substances in soy sauce, especially after application of new soy sauce processing technology. Recent progress on functionality of soy sauce was summarized in this paper.

Key words: soybean; soy sauce; functionality; antioxidant; antihypertensive

酱油是一种营养较高的调味品, 在人们的日常生活中不可缺少^[1]。其在生产加工中通过微生物的作用将原料物质逐步降解, 再经过酶促和非酶促化学反应酿造而成。由于酱油含有许多生理活性物质和丰富的矿物质及维生素(如大豆多肽、大豆异黄酮、大豆皂苷、类黑精、呋喃类物质等^[2-6]), 关于酱油功能性的研究报道近年不断出现。目前对酱油功能性如抗癌、抗氧化、降血压已有相关报道^[7-11], 但对酱油中多糖物质和抗过敏作用的研究较少, 本文对酱油功能性研究的最新进展进行了总结。

1 酱油功能性研究进展

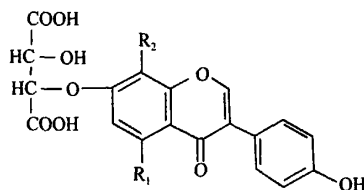
酱油含有的诸多活性成分也具有很多生理功能。目前酱油中已经有报道的生理活性物质有大豆多肽、大豆异黄酮、类黑精、大豆皂苷、呋喃类物质等, 功能则有抗氧化、降血压、降低胆固醇、抗癌、降血脂、抗过敏等^[12]。

1.1 抗氧化功能

酱油含有丰富的抗氧化物质(如异黄酮、类黑精等)。目前在酱油中发现了5种异黄酮, 且绝大部分以配糖体形式存在, 其中起氧化作用的是染料木素。黄酮类化合物具有强烈的抗氧化性, 作用于氧自由基和脂过氧化物, 而这些物质是一些疾病(如动脉粥样硬化、癌和慢性炎症)发病生理条件。

KINASHITA E等^[13]利用紫外可见光对酱油中异黄酮的提取物进行扫描, 分别测定了酱油异黄酮各种特征图谱, 并结合核磁共振和质谱测定结果, 最终确定了酱油中各种异黄酮的结构。

陈艳等^[14]从几种酱油样品提取黄酮类物质, 将其分离纯化鉴定为大豆苷、染料木苷、6, 7, 4-三羟基异黄酮, 采用硫氰酸铁法测定其纯化样品的抗氧化性, 并与丁基羟基茴香醚(BHA)作比较, 结果表明, 纯化样品具有明显的抑制油脂氧化的功效, 抑制效果好于BHA。有研究人员指出, 酱油中异黄酮物质(如大豆素、染料木素和8-羟基染料木苷)能抑制引起炎症、过敏、胃酸分泌和神经传导的组氨酸脱羧基酶的生成, 黄酮的结构:



酱油中分离黄酮类物质大豆素: R₁: H, R₂: H;
染料木苷: R₁: OH, R₂: H; 8-羟基染料木苷: R₁: OH, R₂: OH

图1 酱油中分离黄酮类物质

Figure 1. Structure of shoyuflavones isolated from soy sauce

李莹等^[15]以抗坏血酸为对照, 评价了41种酱油产品的DPPH及ABTS+•自由基清除能力, 并以聚类分析法将样品分别按照2种自由基清除活性分别聚类。结果表明, 酱油对2种自由基均具有较强清除能力, 清除DPPH自由基的平均EC₅₀值为(2.94±1.87) μL酱油/mL溶液, 对ABTS+•自由基清除能力(以TEAC值表示)为(244.14±130.21) mmol trolox/mL酱油, 由此证明了酱油的较高抗氧化性。

有研究发现酱油中风味物质HEMF(4-羟基-2(或5)-

收稿日期: 2009-08-23

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2008BA163B06; 2009GJA00020; PYZZ091021001930)

作者简介: 袁 圆(1987-), 硕士研究生; 程永强*, 副教授, 通讯作者, 研究方向为食品生物技术与功能食品。

乙基-5(或2)-甲基-3(2H)-呋喃酮)、HMF(羟甲基糠醛)、HDMF(4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮)具有抗氧化性,KATAOKA S等^[10]发现日本酱油的风味物质HMF、HDMF具有抗氧化作用,能减少人体内多型核白细胞中过氧化物生成,其中氧化活性大小HEMF>HDMF>HMF,见附表。

附表 日式发酵酱油风味物质抗氧化性

Attached table. Antioxidant activity of flavor components of Japanese style fermented soy sauce

样品	抗氧化性/ (neq·mL ⁻¹) ^a	重量/ (mg·mL ⁻¹)	比活性/ (neq·mg ⁻¹) ^b
HDMF	3.2	0.25	12.8
HMF	2.3	0.25	9.3
HEMF	3.8	0.25	15.2
Ascorbic acid ^{c,d}	101.0	10.0	10.0

注:a: Nanoequivalents/mL sample, b: Nanoequivalents/mg solid, c: See Ref.17. d: 10,000 mg/mL in water.

LEE C Y J等^[17]研究了酱油体内抗氧化实验。在随机和交替的实验中,他们提供给健康人酱油或安慰剂,测试饭前和饭后1h、2h、3h、4h血压和尿的变化,发现酱油在体内能降低过氧化物生成,从而通过体内实验证明了酱油的良好的抗氧化功能。

AOSHIMA H等^[18]将各类酱油和鱼酱油(10%,v/v)分别加入富含儿茶酚的绿茶中,测定在25℃时H₂O₂是否减少,结果发现,酱油能抑制H₂O₂产生,鱼酱油里面微生物机制产生恒热过氧化氢酶能分解H₂O₂,但目前还未证实酱油中何种物质抑制H₂O₂。

1.2 降血压功能

血管紧张素转化酶(ACE)的主要功能是在血浆内皮细胞表面催化无活性的血管紧张素I转变为使血管紧缩并刺激醛固酮分泌的血管紧张素II,血浆中高浓度ACE可能导致血管壁增殖和血管病变的产生,ACE是高血压脑出血等脑血管疾病的危险因素之一。有研究表明大豆多肽具有降血压的作用,其作用机理:大豆多肽能抑制阻碍血管紧张素转换酶(ACE)催化水解血管紧张素I成为血管紧张素II,从而防止血管末梢收缩,达到降血压作用^[19]。

KAJIMOTO Y^[20]通过给体重6kg~10kg的小狗喂食25mL~30mL酱油,1min后发现小狗的血压有所下降,但在1h内恢复到正常水平,研究还发现,酱油中含有促进组胺吸收的物质,这种物质能引起血压降低,由此证明了酱油具有降压功能。

KINOSHITA E等^[21]发现了酱油中ACE抑制活性成分nicotianamine,其结构式:

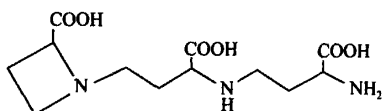


图2 烟酰胺的结构式

Figure 2. Structure of nicotianamine

血浆中高浓度ACE可能导致血管壁增殖和血管疾病的产生,引起高血压脑出血等脑血管疾病。

UCHIDA R等^[22]将患高血压(男/女:36/35)和轻微高血压(男/女:29/32)的人群作为研究对象,将他们随机分为测试组和安慰剂组,其中提供给测试组人群酱油中含大豆多肽,安慰剂组不含大豆多肽,通过双盲、安慰剂对照、平行组实验,12周后研究发现测试组人群的血压显著低于安慰剂组人群,由此证明了酱油中大豆多肽的降血压功效。

1.3 抗癌功能

酱油中含有抑制肿瘤的一些物质(如大豆异黄酮、大豆皂苷、呋喃类物质等)。酱油中异黄酮类主要为大豆苷和染料木苷,大豆苷对ZR-75-1乳癌具有抗增殖的作用,染料木苷对哺乳动物肿瘤减少具有很大相关性^[23]。

有研究认为,大豆异黄酮抑制与癌相关酶活性作用,特别是抑制酪氨酸激酶的活性,在癌细胞增值的阶段,具有抑制血管增生作用。大豆皂苷具有抑制肿瘤细胞生长的作用。

研究结果也表明上述的酱油焦糖香气的特殊组分HEMF、HMF、HDMF具有较强的抗癌作用。NAGAHARA A等^[24]研究发现,酱油中HEMF含量大于100mg/L,并将0mg/L~75mg/L HEMF喂食老鼠,17周后发现HEMF能抑制BP诱导老鼠胃瘤形成,从而证明了HEMF具有较强的抗癌作用。

KATAOKA S等发现酱油中除HEMF外其他风味物质HMF、HDMF同样具有抗癌活性,已经证实HMF和HDMF能抑制BP诱导老鼠胃瘤形成,结构式:

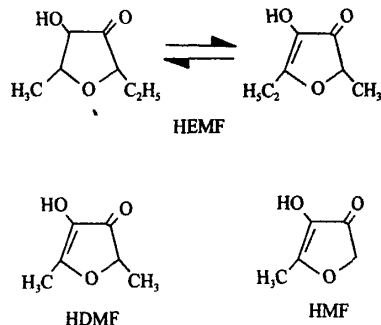


图3 日式发酵酱油风味物质4-羟基-3(2H)-呋喃酮

Figure 3. 4-hydroxy-3(2H)-furanones in Japanese fermented soy sauce

1.4 抗过敏功能

食物过敏已经成为全球的一个严重的问题,在日本主要过敏原食品有鸡蛋、牛奶、小麦、大豆和米饭^[25]。虽然酱油的主要2种原料是大豆和小麦,但是由于经过了发酵过程,已经有研究证实了酱油具有抗过敏功能。

酱油酿造中,由曲菌产生的酶类使原料中大豆或小麦中含有的蛋白质降解为不显示抗原性的小分子氨基酸或

多肽,另一方面,被曲菌酶类不完全分解而变成可溶性大豆多糖类,见图4。酱油中存在1%(w/v)酱油多糖(SPS),已有研究证实了酱油多糖具有抗过敏作用。

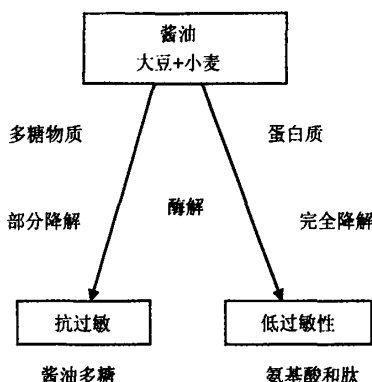
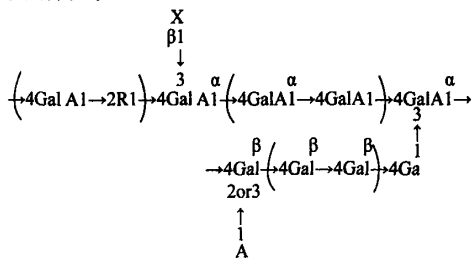


图4 酱油低过敏性和抗过敏性

Figure 4. Hypoallergenicity and antiallergic activity of soy sauce

ASPINALL G O等^[20]证实APS-I结构类似酱油中酸性多糖,其结构式:



Molar ratio; Gal A (D-galacturonic acid): R (L-rhamnose): X (D-xylose): Ga (D-galactose): A (L-arabinose)=15:4:7:5:1

图5 APS-I的结构式

Figure 5. Structure of APS-I

KOBAYASHI M等^[27]利用携带小麦过敏原的5个儿童做酶联免疫血清实验,研究发现酱油在发酵过程中通过微生物蛋白酶作用降解了大豆和小麦过敏原。

KOBAYASHI M等^[28]利用酱油多糖做体内和体外抗过敏性实验,酱油多糖抑制活性与过敏性反应有关,通过对有皮肤过敏症的小白鼠进行实验,可以证明酱油具有抗过敏功能。

之后,KOBAYASHI M等^[29]对患有季节性和长期性过敏的人群进行8周随机、双盲、安慰剂对照平行实验,每天提供给患有季节性过敏人群600mg酱油多糖,4周后发现服用酱油多糖人群的过敏症状显著低于安慰剂对照人群,同时对长期过敏人群做了相应的实验,从而通过严格的人体实验证明了酱油的抗过敏功能。

1.5 降血脂功能

KOBAYASHI M等^[30]研究酱油中酱油多糖做体内和体外实验时,发现酱油多糖能抑制胰蛋白酶活性,通过动

物实验发现酱油多糖降低了血清甘油三酯,同时以人群为对象,进行了安慰剂对照实验,结果表明,酱油具有降血脂功能。

2 小结和展望

从目前的研究现状来看,酱油具有抗氧化、降血压、降低胆固醇、抗癌、降血脂、抗过敏等功能,可以作为今后功能性食品开发的重点。由于酱油具有不同的加工原料组成和工艺,这些参数对功能性的影响还不明确,而且,酱油的调味品的定位以及其高盐含量等都严重制约了酱油功能食品的开发。今后的研究对于酱油的功能性的开发将会集中在2个方面:(1)新的诸如酱油中多糖类物质、抗过敏作用等的进一步深入研究;不同加工方法等对功能性影响的确定;(2)在保持风味、功能性等的基础上,降盐功能性酱油的开发。作为我国的重要的传统大豆发酵食品之一,酱油的研究的空白之处还非常多,而这也是科研创新的重要来源。

参考文献:

- [1] 葛冬梅,宗雯雯,朱笑梅. 酱油中游离氨基酸成分分析[J]. 中国酿造, 2008(13):75.
- [2] 沈通. 生物化学[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [3] 廖杰. 论酱油风味、香气的产生及形成[J]中国调味品,2004(10):5-7.
- [4] 墨淑敏,梁立娜,蔡亚枝,等. 高效阴离子交换色谱—电化学法测定酱油中的氨基[M]. 分析实验室,2006(5):34-39.
- [5] 石冬冬,张永忠. 酱油中异黄酮的研究概述[J]. 食品研究与开发,2001,22(5):12-14.
- [6] 林祖申. 酱油二次加工是提高品质、增加效益的重要途径[J]. 中国酿造,2004(7):1-5.
- [7] 李书国. 大豆异黄酮[J]. 中国食品与营养,2002(5):40.
- [8] 张水华,罗瑞山,陈艳,等. 酱油对活性氧自由基的清除作用研究[J]. 中国调味品,1996(9):12-14.
- [9] 吴定,江汉湖. 发酵大豆制品中异黄酮形成及其功能[J]. 中国调味品,2001(6):3-6.
- [10] 陈艳,张海德,张水华. 酱油中黄酮类物质的制定及其抗氧化活性评价[J]. 中国调味品,1999(12):25-30.
- [11] 包启安. 关于酱油抗癌性的研究[J]. 上海调味品,1994(4):2-7.
- [12] 吕东津,宋小焱,梁婉顺. 酱油中的生理活性物质及其营养保健作用[J]. 中国酿造,2004(11):31-32.
- [13] KINOSHITA E, OZAWA Y, AISHIMA T. Novel tartaric acid isoflavone derivatives that play key roles in differentiating Japanese soy sauces [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(10): 3753-3759.
- [14] 陈艳,张海德,张水华. 酱油中黄酮类物质的测定及其抗氧化活性评价[J]. 中国调味品,1999(12):25-29.
- [15] 李莹,刘敏,崔春,等. 酱油抗氧化能力评价及聚类分析[J]. 食品与发酵工业,2008,34(1):14-18.
- [16] KATAOKA S, LIU W, ALBRIGHT J, et al. Inhibition of benzo[a] pyrene-induced mouse forestomach neoplasia and reduction of H₂O₂ concentration in human polymorphonuclear leucocytes by flavor components of Japanese style fermented soy sauce [J]. Food Chem Toxicol,

生料发酵技术应用概述

阮彩彪, 何建, 李文华, 涂国全*

(江西农业大学 生物科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 随着酶工程的发展, 生料发酵取得了实质性的进展, 并在食品行业中有广泛的应用。文中归纳了生料发酵的理论, 详细地阐述了生料发酵技术在酿酒、酿醋、单细胞蛋白饲料生产等食品行业中的应用情况, 对生料发酵的节能环保特性也进行了介绍说明。

关键词: 生料发酵; 基础理论; 生产应用; 抗生素

中图分类号: TS261

文献标识码: A

文章编号: 0254-5071(2010)01-0004-05

Review on application of fermentation technique using uncooked raw material

RUAN Caibiao, HE Jian, LI Wenhua, TU Guoquan*

(College of Bioscience and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstracts: With development of enzyme engineering, fermentation techniques using uncooked raw material was also progressed and widely applied in food industry. This paper summarized the theory of fermentation technique using uncooked material, and summed up the application of this technique in the fields of production of alcoholic beverage, vinegar and single cell protein. Advantages of energy saving and environment protection was also introduced.

Key words: fermentation with uncooked material; basic theory; application in production; antibiotic

生料发酵因世界能源危机、节能环保理念应运而生, 最早由日本人提出, 应用于酿酒工业, 我国的生料发酵研究起步较晚但应用早、发展快, 并且随着酶工程的发展, 取得了实质性进展^[1]。“生料发酵”顾名思义就是发酵原料不经过高温蒸煮, 而直接通过微生物进行发酵。与传统熟

料发酵相比, 生料发酵条件温和, 免除了原料的蒸煮、搅拌、输送, 冷却水的使用和发酵设备的灭菌等, 节省了大量的能源及成本费用从而增强产品和企业的竞争力。

1 生料发酵在酿酒中的应用

生料酿酒在20世纪50年代首先由日本人提出。70年代

收稿日期: 2009-08-31

基金项目: 江西省科技支撑计划项目(赣科发计字[2007]196号)

作者简介: 阮彩彪(1984-), 江西余干人, 在读硕士研究生; 涂国全*, 教授, 通讯作者。

1997, 35(5): 449-457.

- [17] LEE C Y J, ISAAC H B, WANG H, et al. Cautions in the use of biomarkers of oxidative damage; the vascular and antioxidant effects of dark soy sauce in humans[J]. *Biochem Bioph Res Co*, 2006, 344(3): 906-911.
- [18] AOSHIMA H, OOSHIMA S. Anti-hydrogen peroxide activity of fish and soy sauce [J]. *Food Chem*, 2009, 112(2): 339-343.
- [19] 黄丽虹. 大豆多肽的生理功能及应用 (一)[J]. *食品科技*, 1999(3): 50-51.
- [20] KAJIMOTO Y. Depressive effect of soy sauce [J]. *Shokuhin Eisei Gakkaishi*, 1963, 4: 123-129.
- [21] KINOSHITA E, YAMAKOSHI J, KIKUCHI M. Purification and identification of an angiotensin I-converting enzyme inhibitor from soy sauce [J]. *Biosci Biotech Bioch*, 1993, 57(7): 1107-1110.
- [22] UCHIDA R, NAKAHARA T, HANADA Y, et al. Hypotensive effect and safety of less-sodium soy sauce containing soybean peptides in high-normal blood pressure or mild hypertensive subjects [J]. *Japanese Pharmacol Therapeut*, 2008, 36(9): 837-850.
- [23] 张海德, 张水华. 酱油中生理活性物质的研究[J]. *中国调味品*, 1998(8): 4-5.
- [24] NAGAHARA A, BENJAMIN H, STORKSON J, et al. Inhibition of Benzo a pyrene-induced mouse forestomach neoplasia by a principal flavor component of Japanese-style fermented soy sauce [J]. *Cancer Res*, 1992, 52: 1754-1756.
- [25] OGAWA T, BANDO N, TSUJI H, et al. Investigation of the IgE-binding proteins in soybeans by immunoblotting with the sera of the soybean-sensitive patients with atopic dermatitis [J]. *Nutrition Sci Vitaminol*, 1991, 37(6): 555-565.
- [26] ASPINALL G O, COTTRELL I W, EGAN S V, et al. Polysaccharides of soy-beans. Part IV. Partial hydrolysis of the acidic polysaccharide complex from cotyledon meal [J]. *J Chem Soc C: Organic Chem*, 1967: 1071-1080.
- [27] KOBAYASHI M, HASHIMOTO Y, TANIUCHI S, et al. Degradation of wheat allergen in Japanese soy sauce [J]. *Int J Mol Med*, 2004, 13(6): 821-827.
- [28] KOBAYASHI M, MATSUSHITA H, YOSHIDA K, et al. In vitro and in vivo anti-allergic activity of soy sauce [J]. *Int J Mol Med*, 2004, 14(5): 879-884.
- [29] KOBAYASHI M, MATSUSHITA H, TSUKIYAMA R, et al. Shoyu polysaccharides from soy sauce improve quality of life for patients with seasonal allergic rhinitis: a double-blind placebo-controlled clinical study [J]. *Int J Mol Med*, 2005, 15(3): 463-467.
- [30] KOBAYASHI M, MAGISHI N, MATSUSHITA H, et al. Hypolipidemic effect of Shoyu polysaccharides from soy sauce in animals and humans [J]. *Int J Mol Med*, 2008, 22(4): 565-570.