

黄浆水在酿造酱油中的应用

杨春晖, 王文平*, 续丹丹, 鞠岩, 许春艳, 崔宇倩, 吕小婷

(北京食品科学研究院, 北京 100068)

摘要: 该研究以黄浆水代替酿造酱油生产中的拌醅盐水, 通过高盐稀态发酵制备黄浆水酱油。对黄浆水的化学成分及水质指标进行测定, 并以传统酿造酱油为对照, 对黄浆水酱油品质及挥发性风味成分进行分析。结果表明, 黄浆水中含有多重化学成分, 富含碳源、氮源及无机盐, 适用于酱油酿造。黄浆水酱油的氨基酸态氮、可溶性无盐固形物、全氮含量分别为 0.96、18.73、1.56 g/100 mL, 均优于传统酿造酱油, 且达到 GB 18186-2000《酿造酱油》中特级酱油标准; 黄浆水酱油游离氨基酸含量为 49.79 mg/mL, 且鲜味氨基酸含量较高 (13.26 mg/mL); 黄浆水酱油中共检出挥发性风味化合物 77 种, 以醇类 (839.93 μg/L) 和酯类 (808.23 μg/L) 化合物为主。将大豆黄浆水应用到酿造酱油生产中, 可增强酱油的风味口感, 提高酱油品质, 有效节约能源, 为实现废弃物的高值利用提供了新思路。

关键词: 黄浆水; 酿造酱油; 品质分析; 挥发性风味成分

文章编号: 1673-9078(2023)07-218-226

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.7.0002

Application of Soybean Whey in Soy Sauce Brewing

YANG Chunhui, WANG Wenping*, XU Dandan, JU Yan, XU Chunyan, CUI Yuqian, LYU Xiaoting

(Beijing Academy of Food Science, Beijing 100068, China)

Abstract: In this study, soybean whey soy sauce was prepared using soybean whey to replace fermented grain-brine mixture for high-salt dilute-state fermentation. The chemical composition and water quality indexes of soybean whey were determined, and the quality and volatile flavor components of soybean whey soy sauce were analyzed through using traditional brewing soy sauce as a control. The results showed that the soybean whey contained many kinds of chemical components, and was rich in carbon source, nitrogen source and inorganic salts, indicating its suitability for soy sauce brewing. The contents of amino acid nitrogen, soluble salt-free solids, total nitrogen of the soybean whey soy sauce were 0.96, 18.73 and 1.56 g/100 mL, respectively, which were all superior to those of traditional brewing soy sauce and met the special grade soy sauce standard in GB 18186-2000 for "Brewed soy sauce". The free amino acid content of soybean whey soy sauce was 49.79 mg/mL, with a higher umami amino acid content (13.26 mg/mL). A total of 77 volatile flavor substances were determined in the soybean whey soy sauce, mainly including alcohols (839.93 μg/L) and esters (808.23 μg/L). The application of soybean whey in the production of brewed soy sauce can enhance the flavor and sensation of soy sauce, improve the quality of soy sauce, and save energy effectively, thereby providing a new idea for realizing high-value waste utilization.

Key words: soy whey; brewed soy sauce; quality analysis; volatile flavor component

引文格式:

杨春晖,王文平,续丹丹,等.黄浆水在酿造酱油中的应用[J].现代食品科技,2023,39(7):218-226.

YANG Chunhui, WANG Wenping, XU Dandan, et al. Application of soybean whey in soy sauce brewing [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(7): 218-226.

豆制品是中国的传统食品, 其营养丰富且深受消费者的喜爱。在豆制品加工过程中, 豆腐压滤成型时会排放出富含类胡萝卜素和大豆异黄酮的废水, 因其

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0400500)

作者简介: 杨春晖 (1990-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: ych901025@126.com

通讯作者: 王文平 (1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物技术,

E-mail: wwpsmn@163.com

呈黄色, 被称为“黄浆水”^[1]。据统计, 每加工 1 t 大豆将产生 2~5 t 大豆黄浆水, 据统计我国每年有 0.55~0.70 亿 t 黄浆水产生^[2]。大豆黄浆水属于典型的高浓度有机废水, 其生化需氧量 (Biochemical Oxygen Demand, BOD)、化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 远高于国家规定的排放标准^[3], 如果不经处理直接排入河流, 会消耗大量氧气, 导致水生生物大量死亡, 引起水质恶化, 此外还会造成土壤结构破坏, 分散土壤胶体, 既浪费资源又污染环境^[4,5]。因此回收利用大

豆黄浆水是食品行业中亟待解决的问题。

大豆黄浆水含有丰富的营养成分,如碳水化合物、蛋白质、脂肪、矿物质以及维生素等,可以用作发酵基质。豆腐黄浆水中异黄酮含量占大豆总异黄酮的50%^[6],此外,还含有小分子寡糖如大豆低聚糖、大分子蛋白如大豆乳清蛋白、以及大豆异黄酮、大豆皂苷等生理活性物质,具有增强免疫力、预防心血管疾病等作用^[7]。近年来,由于人们环保意识的增强,黄浆水综合利用得到了广泛关注。黄浆水因其含有丰富的营养适合微生物生长^[8],可以作为一种低成本的营养来源培养生产多不饱和脂肪酸^[9,10],或利用其为发酵基质制备酒精饮料^[11]。张瑞等^[12]采用大豆黄浆水替代酸水解蛋白液制作酱油,肯定了利用大豆黄浆水生产配制酱油的可能性。陈思雨^[13]以大豆黄浆水为原料酿造食醋,结果表明,豆腐黄浆水经发酵后,氨基酸含量、有机酸含量、抗氧化活性等均有所增加,在改善食醋品质的同时又增加了黄浆水食醋的功能性。Zhou 等^[14]揭示了酵母在盐渍大豆乳清发酵中的生长和风味调节潜力,为开发以盐渍大豆乳清为基质的酱油调味品提供了可能的途径。还有学者对豆腐黄浆水进行蛋白酶酶解,多级发酵酿造酱油,结果表明可利用黄浆水中的氨基酸增强酱油的风味口感,利用其营养成分提供微生物生长代谢,提升酱油品质,还可以在生产中节约食盐和水资源,节省成本^[15]。虽然国内外研究人员已经在黄浆水的回收利用方面做了大量的研究和工作的,但是大豆黄浆水在发酵食品生产中的应用及回收利用技术很难应用到生产实际之中,难以实现成果的产业化。

本研究以黄浆水替代酿造酱油生产中的拌醅盐水,通过高盐稀态法制备黄浆水酱油。测定黄浆水的化学成分及水质指标,并以传统酿造酱油为对照,对黄浆水酱油进行品质评价及挥发性风味成分分析。本研究将大豆黄浆水应用到酿造酱油生产中,充分利用黄浆水中的氨基酸态氮等成分,增强酱油的风味口感;利用其营养成分提供微生物生长代谢,提高酱油品质,为实现废弃物的高值利用提供新思路。旨在探讨黄浆水在酱油酿造中应用的可行性,为绿色低碳生产提供新技术。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄豆、食盐、面粉,北京市售;鲁氏接合酵母(*Zygosaccharomyces rouxii*)FA-1、米曲霉(*Aspergillus oryzae*)AS3.951,北京市食品酿造研究所有限责任公司。

氢氧化钠、氯化钠、重铬酸钾、葡萄糖、硫酸等试剂(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;内标物,质量浓度 100 μg/mL 3-辛醇溶液,上海源叶生物科技有限公司。

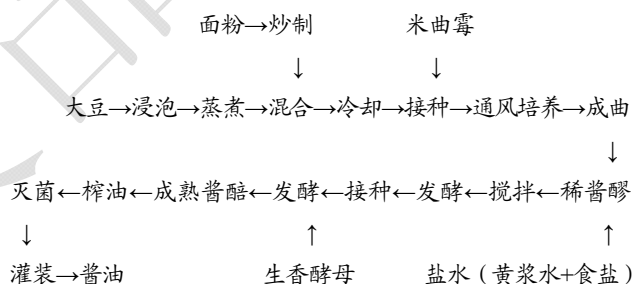
1.2 主要仪器与设备

万通 ECO-离子色谱 (Ion Chromatography, IC),瑞士万通中国有限公司;721 型数显可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;DHP-9082 微生物培养箱、DHG-9051A 电热恒温干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;LH-BOD601 型生化需氧量测定仪,北京连华永兴科技发展有限公司;lovibond 浊度分析仪,德国 lovibond 公司;GANIMEDE 总氮自动分析仪,美国 HACH 公司;PHSJ-4F 型 pH 计,梅特勒-托利多(常州)精密仪器有限公司;L-8900 全自动氨基酸分析仪,日本日立公司;KJELTEC 2300 凯氏定氮仪,美国 FOSS 公司。

1.3 方法

1.3.1 黄浆水酱油生产工艺流程及操作要点

工艺流程:



操作要点:大豆选材、浸泡、蒸煮:选取颗粒饱满、豆粒大的非转基因大豆以及等级为标准粉的面粉。将大豆按照质量比 1:3 加入清水浸泡 6 h 后滤水 2 h,将大豆在压力 0.1 MPa, 121 °C 条件下蒸煮 40 min,保温保压 2 h^[16,17]。

混合:将面粉炒制 15~18 min,待大豆熟料自然降温至 60 °C 左右时与熟面粉混合均匀,大豆与面粉原料质量比为 6:4。

冷却、接种、培养、制曲:物料冷却至 40 °C 以下时,以 0.03%的接种量加入米曲霉 AS3.951 曲精,拌匀后 30 °C 培养 42 h,每 4~6 h 翻曲一次,制得曲料。

加黄浆水、食盐、发酵:收集实验室自制豆腐压滤过程中的黄浆水,向其加入食盐至含量为 20 °Bé。将曲料放入发酵罐,按照曲料与盐水质量比 1:2.5 加入配制好的黄浆水盐水,搅拌均匀后露天发酵 30 d。

接种酵母菌、发酵:在发酵罐中加入鲁氏接合酵母 FA-1,按照每公斤大曲添加 100 mL 酵母培养液

(每毫升 10^6 个) 的量加入, 拌匀后露天发酵 150 d。

压榨、灭菌: 采用压榨机进行压榨。压榨后的酱油用板式加热器在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下灭菌, 灌装制得酱油成品。

制作传统酿造酱油时, 以盐水代替黄浆水, 其余工艺均相同。

1.3.2 黄浆水化学成分及水质指标的测定

蛋白质含量测定: 按照 GB 5009.5-2016《食品安全国家标准食品中蛋白质的测定》中的凯氏定氮法; 脂肪含量测定: 按照 GB 5009.6-2016《食品安全国家标准食品中脂肪的测定》中的索氏抽提法; 还原糖含量测定: 按照 GB 5009.7-2016《食品中还原糖的测定》中的高锰酸钾滴定法; 总酚含量测定: 采用福林酚法^[13]; 可溶性固形物含量测定: 采用折光计法; 无机盐含量测定: 按照 HJ/T 84-2001《水质无机阴离子的测定离子色谱法》; BOD 测定: 采用 BOD 测定仪无汞压差法; COD 测定: 按照 HJ 828-2017《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》; 总氮 (Total Nitrogen, TN) 含量测定: 按照 HJ 636-2016《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法》; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、总磷 (Total Phosphorus, TP)、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量测定: 参照国标 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》中的方法。

1.3.3 酱油指标测定方法

感官评价、氨基酸态氮、可溶性无盐固形物、全氮含量: 按照 GB 18186-2000《酿造酱油》中的方法进行测定; 还原糖含量: 按照 GB 5009.7-2016《食品中还原糖的测定》中的方法进行测定; 总酸含量按照 GB 12456-2021《食品安全国家标准食品中总酸的测定》中的方法进行测定。

微生物指标: 按照 GB 4789.1-2016《食品安全国家标准食品卫生微生物学检验总则》中的方法进行测定。

游离氨基酸: 按照 GB 5009.124-2016《食品安全国家标准食品中氨基酸的测定》中的方法进行测定。

1.3.4 挥发性风味成分测定方法

采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 法测定酱油中挥发性风味成分, 气相色谱-质谱条件参考王鹏等的方法^[18]。

化合物的组成分析以 NIST08 谱库进行确定, 保留匹配度 >750 的组分, 并采用内标法 (质量浓度 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 3-辛醇溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$) 定量。

1.3.5 数据分析

采用 Origin 8.5 对实验数据进行统计分析, 试验

重复 3 次, 以平均值表示。

2 结果与分析

2.1 黄浆水化学成分及水质指标分析

黄浆水的化学成分及水质指标测定结果见表 1。

表 1 黄浆水的化学成分及水质指标的测定结果

Table 1 Determination results of chemical components and water quality indexes of soybean whey

成分	含量
蛋白质/(g/100 mL)	3.07
脂肪/(g/100 mL)	1.09
还原糖/(g/100 mL)	2.14
总酚/(g/100 mL)	0.81
可溶性固形物/(g/100 mL)	3.12
K^+ /(mg/L)	1 702.52
Na^+ /(mg/L)	189.19
Ca^{2+} /(mg/L)	137.90
Mg^{2+} /(mg/L)	369.09
BOD_5 /(mg/L)	20 398
CODt/(mg/L)	29 433
CODs/(mg/L)	27 017
TN/(mg/L)	1 315
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ /(mg/L)	63.82
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ /(mg/L)	17.07
$\text{NO}_2^-\text{-N}$ /(mg/L)	0.163
TP/(mg/L)	64.63
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ /(mg/L)	46.79

由表 1 可知, 黄浆水中含有多种化学成分, 主要含有蛋白质 (3.07 g/100 mL)、脂肪 (1.09 g/100 mL)、还原糖 (2.14 g/100 mL)、总酚 (0.81 g/100 mL)、可溶性固形物 (3.12 g/100 mL) 等大量营养物质。黄浆水中还含有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等无机盐, 含量分别为 $1\ 702.52$ 、 189.19 、 137.90 、 369.09 mg/L 。黄浆水的生物需氧量 (BOD_5)、总化学需氧量 (CODt)、CODs 分别为 $20\ 398$ 、 $29\ 433$ 、 $27\ 017\text{ mg/L}$ 。此外, 黄浆水还含有一定的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 等, 表明黄浆水中有机物含量较高, 含有丰富的碳源、氮源及磷源, 可为微生物生长、繁殖提供所需营养物质。以上测定结果与赵冬梅等的试验结果有些差异, 原因可能与大豆原料品种不同或豆腐制作工艺不同有关^[19], 综上所述, 黄浆水营养物质含量丰富, 主要成分为碳水化合物、蛋白质、脂肪和矿物质, 富含碳源、氮源及无机盐, 可以用于酱油酿造。

表2 黄浆水酱油感官评价结果

项目	黄浆水酱油	传统酿造酱油	GB 18186-2000 (特级酱油)
色泽	呈红褐色, 鲜艳有光泽	呈红褐色, 有光泽	红褐色或浅红褐色, 色泽鲜艳, 有光泽
滋味	味道鲜美适口, 鲜咸适中	味道鲜美适口	味鲜美、醇厚、鲜、咸、甜适口
气味	醇厚的酱香气, 无不良气味	酱香较浓, 无不良气味	浓郁的酱香及酯香气
状态	澄清、无悬浮物、无杂质	澄清、无悬浮物、无杂质	澄清

表3 黄浆水酱油的理化指标测定结果

项目	黄浆水酱油	传统酿造酱油	GB 18186-2000 (特级酱油)
氨基酸态氮/(g/100 mL)	0.96	0.79	≥0.80
可溶性无盐固形物/(g/100 mL)	18.73	17.65	≥15.00
全氮/(g/100 mL)	1.56	1.34	≥1.50
还原糖/(g/100 mL)	1.85	1.84	
NaCl/(g/100 mL)	18.79	18.66	
总酸/(g/100 mL)	0.96	0.97	

表4 黄浆水酱油微生物指标的测定结果

项目	黄浆水酱油	传统酿造酱油	GB 29921-2021
菌落总数/(CFU/mL)	<10	<10	≤30,000
大肠菌群/(MPN/100 mL)	<30	<30	≤30
沙门氏菌/25 mL	未检出	未检出	n=5, c=0, m=0
金黄色葡萄球菌/(CFU/mL)	<10	<10	n=5, c=2, m=100, M=10 000

注: n 为同一批次产品应采集的样品件数; c 为最大可允许超出 m 值的样品数; m 为微生物指标可接受水平的限量值; M 为微生物指标的最高安全限量值。

2.2 黄浆水酱油的品质分析

2.2.1 感官评价

以传统酿造酱油作为对照,对黄浆水酱油的色泽、香气、滋味、状态等感官指标进行评价,结果见表2。

由表2可知,黄浆水酱油呈红褐色,有光泽,味道味鲜美醇厚;有浓郁的酱香气,无不良气味,澄清无杂质。黄浆水酱油与传统酿造酱油的感官指标均符合 GB 18186-2000《酿造酱油》中特级酱油的要求,且二者无明显差异。

2.2.2 理化指标

以传统酿造酱油为对照,对黄浆水酱油的氨基酸态氮、可溶性无盐固形物、全氮和还原糖含量等理化指标进行测定,结果见表3。

由表3可知,黄浆水酱油中氨基酸态氮、可溶性无盐固形物、全氮、还原糖、NaCl及总酸含量分别为0.96、18.73、1.56、1.85、18.79、0.96 g/100 mL,与传统酿造酱油相比,除总酸含量外,黄浆水酱油的理化指标均略高于传统酿造酱油,且满足 GB 18186-2000《酿造酱油》中特级酱油标准。由于黄浆

水加入发酵基质可提供更多的蛋白质,且相同制曲条件下,可提供的碳源、氮源越多,米曲霉生长越旺盛,相应的蛋白酶活更高,最终含氮化合物更高^[20],因此黄浆水酱油的氨基酸态氮和全氮含量高于传统酿造酱油,该研究结果与 Xu 等^[8]的结果一致。

2.2.3 微生物指标

以传统酿造酱油为对照,对黄浆水酱油的微生物指标进行测定,结果见表4。

由表4可知,黄浆水酱油中菌落总数<10 CFU/mL、大肠菌群<30 MPN/100 mL、金黄色葡萄球菌<10 CFU/mL,且未检出沙门氏菌。结果表明,黄浆水酱油与传统酿造酱油微生物指标均满足 GB 29921-2021《食品安全国家标准预包装食品中致病菌限量》要求。

2.2.4 游离氨基酸分析

氨基酸是酱油的主要呈味物质,其含量越高,代表酱油的滋味越鲜美^[21]。以传统酿造酱油为对照,对黄浆水酱油中的游离氨基酸组成进行分析,结果见表5。对两种酱油呈味氨基酸进行分类统计分析,结果见图1。

表 5 黄浆水酱油中游离氨基酸含量测定结果

Table 5 Determination results of free amino acids contents in soybean whey soy sauce

序号	名称	英文缩写	游离氨基酸含量/(mg/mL)	
			黄浆水酱油	传统酿造酱油
1	谷氨酸	Glu	8.21	7.93
2	天冬氨酸	Asp	5.05	4.34
3	丙氨酸	Ala	2.87	2.49
4	甘氨酸	Gly	1.64	1.51
5	赖氨酸*	Lys	3.66	3.13
6	脯氨酸	Pro	1.61	1.56
7	丝氨酸	Ser	2.90	2.52
8	苏氨酸*	Thr	2.23	1.96
9	苯丙氨酸*	Phe	3.05	2.82
10	蛋氨酸*	Met	0.88	0.78
11	精氨酸	Arg	4.28	2.82
12	酪氨酸	Tyr	0.99	0.80
13	亮氨酸*	Leu	4.70	4.29
14	缬氨酸*	Val	3.19	2.87
15	异亮氨酸*	Ile	2.77	2.52
16	组氨酸	His	1.43	1.29
17	色氨酸*	Trp	0.24	0.20
18	半胱氨酸	Cys	0.09	0.12
	总含量		49.79	43.95

注：“*”表示必需氨基酸。

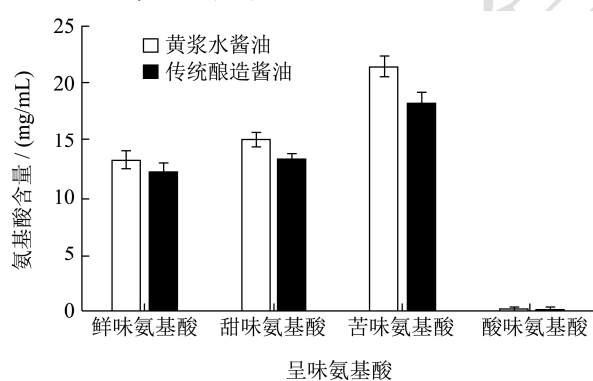


图 1 两种酱油中呈味氨基酸含量比较

Fig.1 Comparison of flavor amino acids in two kinds of soy sauce

由表 5 可知，黄浆水酱油与传统酿造酱油中均检出 18 种游离氨基酸，包括 8 种必需氨基酸，总量分别为 49.79 mg/mL 和 43.95 mg/mL，其中必需氨基酸总量分别为 20.72 mg/mL 和 18.57 mg/mL，黄浆水酱油与传统酿造酱油中游离氨基酸和必需氨基酸种类相同，但前者游离氨基酸和必需氨基酸的总量均高于传统酿造酱油。且高于王鹏等^[18]研究中功能性黑豆酱油的氨基酸含量和必需氨基酸含量（37.75 mg/mL 和

16.78 mg/mL）。可能是由于黄浆水加入发酵基质提供更多的蛋白质，使其降解成更多的氨基酸^[22]。

由图 1 可知，黄浆水酱油中鲜味、甜味、苦味、酸味氨基酸含量分别为 13.26、14.91、21.29、0.33 mg/mL；传统酿造酱油的四类呈味氨基酸含量分别为 12.27、13.17、18.19、0.32 mg/mL，黄浆水酱油的四类呈味氨基酸含量均高于传统酿造酱油。由于酱油的鲜味主要由鲜味氨基酸和甜味氨基酸构成^[20]，而黄浆水酱油中游离氨基酸总量以及鲜味、甜味氨基酸含量相对较高，使得黄浆水酱油的滋味更鲜美^[23]。

2.3 黄浆水酱油挥发性香气成分分析

以传统酿造酱油为对照，采用气相色谱-质谱联用法对黄浆水酱油中挥发性香气成分进行分析，结果见表 6。

黄浆水酱油和传统酿造酱油的风味源于多种挥发性化合物之间的微妙平衡，而不是单一的物质^[24]。由表 6 可知，黄浆水酱油和传统酿造酱油中分别检出 77 种和 74 种挥发性香气成分，总含量分别为 2 492.94 μg/L 和 1 905.25 μg/L。相同发酵工艺下，黄浆水酱油挥发性香气成分的种类以及各类化合物含量均高于传统酿造酱油，该结果与 Xu 等^[8]的研究结果一致，可能是黄浆水中含有更丰富的微生物，发酵产生了更多的香气物质。

酱油中的醇类物质主要是由酵母转化醛类物质产生，以及氨基酸与糖类的有氧反应产生^[16]。两种酱油中醇类物质含量最高，分别为 839.93 μg/L 和 738.91 μg/L，种类均为 9 种；除苯甲醇外，黄浆水酱油中其他醇类物质含量均高于传统酿造酱油，其中含量最高的物质为乙醇和苯乙醇，苯乙醇具有花香香气^[25]；3-甲基丁醇在两种酱油中含量都相对较高，且呈现麦芽香气，给酱油带来焦香气味^[26]。两种酱油中分别检出酸类物质 7 种和 6 种，含量分别为 77.04 μg/L 和 58.86 μg/L，其中乙酸是酱油中含量最高的的酸类化合物，是酱油中酸味的重要贡献化合物^[27]；黄浆水酱油乙酸含量明显高于传统酿造酱油，这可能与黄浆水本身酸类物质含量较高有关；己酸是由暴露在空气中的正己醛形成的，是黄浆水酿造酱油中的特有物质，原因可能部分归因于其相应的酯合成能力^[28]。两种酱油中分别检测出 33 种和 32 种酯类，含量分别为 808.23 μg/L 和 617.52 μg/L，且有 26 种化合物为乙酯类化合物，说明乙酯类物质是两种酱油的主要挥发性酯类成分。黄浆水酿造酱油中特有的酯类物质为丙酸辛酯和己二酸二辛酯，这可能是源于黄浆水中的豆腥味物质。酱油中的酯类种类最多，其挥发性高、阈值较低，其形成是酱油酿造过程在微生物的作用下，通过酸类物质与醇反应生成，通常赋予酱油果香和酯香^[20,29]。

表6 黄浆水酱油中挥发性香气成分测定结果

Table 6 Determination results of volatile flavor components in soybean whey soy sauce

成分	保留时间/min	化合物	含量/($\mu\text{g/L}$)	
			黄浆水酱油	传统酿造酱油
醇类	1.680	乙醇	321.66	284.38
	2.507	2-甲基丙醇	59.32	55.69
	4.268	3-甲基丁醇	108.48	104.32
	4.350	2-甲基丁醇	49.55	42.56
	5.538	2,3-丁二醇	33.52	24.53
	11.580	1-辛烯-3-醇	44.87	28.48
	13.185	苯甲醇	2.52	2.57
	14.099	2-辛烯-1-醇	2.55	2.32
	15.381	苯乙醇	217.46	194.06
		总量	839.93	738.91
酸类	2.304	乙酸	57.52	44.55
	5.048	2-甲基丙酸	4.38	2.51
	5.790	丁酸	1.56	1.03
	8.036	2-甲基丁酸	4.39	7.14
	11.843	己酸	4.12	-
	19.188	十一烷酸	1.02	1.51
	30.634	棕榈酸	4.05	2.12
		总量	77.04	58.86
酯类	2.393	乙酸乙酯	53.25	47.22
	3.738	丙酸乙酯	2.52	1.03
	4.912	2-甲基丙酸乙酯	3.51	2.52
	6.101	丁酸乙酯	1.98	1.54
	7.611	2-甲基丁酸乙酯	8.25	6.46
	7.706	3-甲基丁酸乙酯	6.33	6.53
	8.454	乙酸异戊酯	2.39	2.02
	8.532	2-甲基丁基乙酸酯	1.02	0.49
	9.200	戊酸乙酯	1.50	1.52
	10.228	3-羟基丁酸乙酯	0.49	0.02
	10.396	2-甲基-2-丁烯酸乙酯	0.52	0.04
	11.169	4-甲基戊酸乙酯	2.20	0.98
	12.173	己酸乙酯	34.72	32.06
	12.999	丙酸辛酯	1.01	-
	14.982	3-甲基硫代丙酸己酯	3.06	2.48
	16.821	苯甲酸乙酯	121.57	38.46
	17.046	丁二酸二乙酯	6.22	7.03
	17.443	辛酸乙酯	12.51	10.05
	18.638	苯乙酸乙酯	16.56	26.32
	18.926	乙酸苯乙酯	2.35	1.53
19.801	壬酸乙酯	2.12	2.52	
22.021	癸酸乙酯	4.53	3.98	
25.907	月桂酸乙酯	7.69	6.37	
28.706	十四烷酸乙酯	7.38	6.46	

续表 6

成分	保留时间/min	化合物	含量/($\mu\text{g/L}$)	
			黄浆水酱油	传统酿造酱油
	29.663	邻苯二甲酸正丁异辛酯	2.66	1.52
	29.873	十五烷酸乙酯	-	2.57
	30.229	十六烷酸乙酯	5.36	6.39
	30.374	己二酸二辛酯	34.77	-
	30.797	9-十六碳烯酸乙酯	4.45	2.58
	31.051	棕榈酸乙酯	171.32	148.45
	32.494	9,12-十八碳二烯酸甲酯	3.98	5.32
	33.661	亚油酸乙酯	186.78	151.38
	33.751	油酸乙酯	87.69	82.20
	34.219	十八烷酸乙酯	7.54	9.48
		总量	808.23	617.52
酚类	14.693	2-甲氧基苯酚	10.64	7.21
	19.482	4-乙基愈创木酚	261.82	116.77
		总量	272.46	123.99
醛酮类	2.806	3-甲基-丁醛	42.55	32.46
	9.317	3-甲硫基丙醛	8.27	5.86
	10.967	苯甲醛	15.96	11.72
	13.417	苯乙醛	53.19	41.48
	15.063	壬醛	7.68	10.37
	17.661	癸醛	3.55	2.71
	17.947	2,5-二甲基苯甲醛	8.27	5.86
	11.782	3-辛酮	12.41	11.72
		总量	151.90	122.18
杂环类	7.060	糠醛	1.77	0.90
	7.812	2-咪喃甲醇	36.64	28.40
	10.672	5-甲基-二氢-2(3H)-咪喃酮	2.36	0.90
	11.913	2-戊基咪喃	4.14	2.25
	13.719	5-戊基-二氢-2(3H)-咪喃酮	2.36	1.80
	16.268	2-乙基-4-羟基-5-甲基-3(2H)-咪喃酮	82.74	77.55
		总量	130.02	111.81
其他类	4.146	3-甲基丁腈	10.05	8.12
	8.139	对二甲苯	2.36	-
	8.812	苯乙烯	4.73	3.16
	9.518	苯基甲氧基脞	14.18	9.02
	13.532	4,5-二甲基-,3-二氧杂环戊烯-2-酮	17.73	14.43
	13.969	2-乙酰吡咯	17.73	9.47
	14.925	十一烷	28.37	20.29
	19.870	十三烷	8.27	4.96
	22.097	十四烷	28.37	16.23
	24.192	十五烷	43.14	25.25
	25.982	十六烷	27.78	15.33
27.470	十七烷	10.64	5.74	
	总量	213.36	131.98	

注：“-”表示未检出。

两种酱油中检出的酚类均为 2 种, 含量分别为 272.46 $\mu\text{g/L}$ 和 123.99 $\mu\text{g/L}$, 主要物质为 4-乙基愈创木酚, 其具有强烈的烟熏香, 是酱油香气的重要贡献化合物^[30]。两种酱油中均检出醛酮类化合物 8 种, 含量分别为 151.90 $\mu\text{g/L}$ 和 122.18 $\mu\text{g/L}$, 主要物质为 3-甲基丁醛、苯甲醛和苯乙醛, 为酱油分别提供麦芽香、杏仁香和花香, 是酱油中的重要活性物质。Xu 等^[8]的研究表明, 黄浆水酱油中酚类和醛酮类的相对含量高于传统酿造酱油, 与该研究一致。大豆产品中发现的大多数醛具有低检测阈值的绿色和豆类气味, 故黄浆水酱油豆类气味更强烈^[14]。两种酱油中均检出 7 种杂环类化合物, 黄浆水酱油杂环类化合物(130.02 $\mu\text{g/L}$)含量略高于传统酿造酱油含量(111.81 $\mu\text{g/L}$), 其中 2-乙基-4-羟基-5-甲基-3(2H)-咪喃酮(82.74 $\mu\text{g/L}$)和 2-咪喃甲醇(36.64 $\mu\text{g/L}$)含量最高, 其中前者俗称酱油酮, 主要贡献焦糖香, 也常被描述为调味品香, 赋予酱油良好的酱香气味^[30]。2-戊基咪喃本身有一种果味, 绿色, 豆味, 是由大豆脂氧合酶分解亚油酸形成的, 与己醇、2-己烯醛、乙基乙烯酮、2-戊基咪喃一起, 可导致豆制品的草味和豆味^[31]。黄浆水酱油中咪喃类物质含量更多, 因而具有较多的焙烤或坚果风味。两种酱油中分别检出其他类化合物 12 种和 11 种, 含量分别为 213.36 $\mu\text{g/L}$ 和 131.98 $\mu\text{g/L}$, 其中具有芳香味的对二甲苯是黄浆水酿造酱油的特有芳香物质。

研究表明, 等级越高的酱油中醇类、醛酮类等物质的含量越高^[32]。综上, 黄浆水酱油的各类挥发性香气成分种类和含量都高于传统酿造酱油, 表明黄浆水酱油质量较优。

3 结论

本研究以黄浆水替代酿造酱油生产中的拌醅盐水, 通过高盐稀态法制备黄浆水酱油。结果表明, 黄浆水酱油呈红褐色, 色泽明亮, 酱香浓郁, 澄清无沉淀; 其可溶性无盐固形物、全氮、氨基酸态氮、游离氨基酸、挥发性香气成分的种类和含量等含量均高于传统酿造酱油, 且符合 GB 18186-2000《酿造酱油》要求并达到特级酿造酱油标准。黄浆水酱油的开发不仅可改善酱油风味及品质, 也可有效节约能源, 减少环境污染, 实现节能减排、绿色、低碳生产的目标。综上, 黄浆水在酱油生产中的应用将有广阔的前景。

参考文献

[1] 李云捷,周哲,刘志,等.大豆黄浆水综合利用研究进展[J].科技与创新,2016,5:9-10.
[2] 陆洲,戴意强,Hafiz Abdul Rasheed,等.植物乳杆菌 D1501 发

酵黄浆水的抑菌活性及其中细菌素的分离与鉴定[J].食品科学,2020,41(24):117-124.

- [3] Belen F, Benedetti S, Sanchez J, et al. Behavior of functional compounds during freeze concentration of tofu whey [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116: 681-688.
- [4] Vethathirri R S, Santillan E, Thi S S, et al. Microbial community-based production of single cell protein from soybean-processing wastewater of variable chemical composition [J]. Science of the Total Environment, 2023, 873(15): 162241.
- [5] Wang S, Wang X, Miao J, et al. Tofu whey wastewater is a promising basal medium for microalgae culture [J]. Bioresource Technology, 2018, 253: 79-84.
- [6] 邵孟雅,袁岐山,杨欣,等.大豆加工副产物资源化利用研究进展[J].中国酿造,2023,42(1):21-26.
- [7] Chua J Y, Liu S Q. Soy whey, more than just wastewater from tofu and soy protein isolate industry [J]. Trends in Food Science and Technology, 2019, 91: 24-32.
- [8] Xu D D, Wang W P, Wang P, et al. Soy whey as a promising substrate in the fermentation of soy sauce: a study of microbial community and volatile compounds Soy whey as a promising substrate in the fermentation of soy sauce: a study of microbial community and volatile compounds [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2021, 56(11): 5799-5811.
- [9] Han W, Zhuang X H, Liu Q, et al. Fermented soy whey induced changes on intestinal microbiota and metabolic influence in mice [J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11(1): 41-48.
- [10] Lee G I, Shin W S, Jung S M, et al. Effects of soybean cured wastewater on growth and DHA production in *Aurantiochytrium* sp. [J]. LWT - Food Sci Technol, 2020, 134: 110245.
- [11] Chua J Y, Lu Y Y, Liu S Q. Evaluation of five commercial non-*Saccharomyces* yeasts in fermentation of soy (tofu) whey into an alcoholic beverage [J]. Food Microbiology, 2018, 76: 533-542.
- [12] 张瑞,李丽梅,张新,等.新型黄浆水配制酱油的研制[J].食品研究与开发,2017,38(1):37-41.
- [13] 陈思雨.豆腐黄浆水发酵食醋生产工艺及其理化特性[D].西安:陕西师范大学,2021.
- [14] Zhou Y L, Chua J Y, Liu S Q, et al. Exploring the feasibility of biotransforming salted soy whey into a soy sauce-like condiment using wine yeast *Torulaspora delbrueckii* and soy sauce yeasts *Zygosaccharomyces rouxii* and *Candida*

- versatilis* as single starter cultures [J]. Food Research International, 2022, 156: 111350.
- [15] 安徽潮谊食品科技有限公司.一种利用黄浆水多级发酵酿造酱油的方法以及酿造设备:中国,CN 112940931A[P]. 2021-06-11.
- [16] 北京食品科学研究院.一种黄浆水酿造酱油的制备方法:中国,CN 201910045457.7[P].2019-05-17.
- [17] 包启安.酱油科学与酿造技术[M].北京:中国轻工业出版社, 2011.
- [18] 王鹏,王文平,续丹丹,等.黑豆酱油的开发及其品质分析[J]. 中国酿造,2018,37(10):25-30.
- [19] 赵冬梅,刘凌,张京健,等.豆制品生产中高浓度废水的检测与分析[J].食品与发酵工业,2006,32(1):68-71.
- [20] 张欢欢,耿予欢,李国基.黄豆酱油与黑豆酱油抗氧化活性及风味物质的比较[J].现代食品科技,2018,34(6):97-107.
- [21] Schoenberger C, Krottenthaler M, Back W. Sensory and analytical characterization of nonvolatile taste-active compounds in bottom-fermented beers [J]. Master Brewers Association of the Americas, 2002, 39: 210-217.
- [22] 冯拓,单培,盛明健,等.5种不同酱油抗氧化活性的对比分析[J].现代食品科技,2022,38(3):159-167,313.
- [23] 张建萍,解春芝.不同腐乳酱营养、功能及呈味氨基酸量化表征[J].食品科学,2020,41(6):246-251.
- [24] Dai Y Q, Xu Z, Wang Z, et al. Effects of fermentation temperature on bacterial community, physicochemical properties and volatile flavor in fermented soy whey and its coagulated tofu [J]. LWT - Food Science and Technology, 2023, 173: 134355.
- [25] Lee S, Seo B C, Kim Y. Volatile compounds in fermented and acid hydrolyzed soy sauces [J]. Journal of Food Science, 2006, 71: 146-156.
- [26] 冯云子.高盐稀态酱油关键香气物质的变化规律及形成机理的研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [27] 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.
- [28] Chua J Y, Lu Y Y, Liu S Q. Biotransformation of soy whey into soy alcoholic beverage by four commercial strains of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. International Journal of Food Microbiology, 2017, 262: 14-22.
- [29] Yan L J, Zhang Y F, Tao W Y, et al. Rapid determination of volatile flavor compounds in soy sauce using head space solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(3): 285-291.
- [30] 冯云子,周婷,吴伟宇,等.酱油风味与功能性成分研究进展[J].食品科学技术学报,2021,39(4):14-28.
- [31] Sessa D J. Biochemical aspects of lipid-derived flavors in legumes [J]. Journal of Agriculture of Food Chemistry, 1979, 27: 234-239.
- [32] Zhao G Z, Feng Y X, Hadiatullah H, et al. Chemical characteristics of three kinds of Japanese soy sauce based on electronic senses and GC-MS analyses [J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 6(11): 579808.