

提高麸皮占比对高盐稀态酱油品质及香气成分的改善作用

武倩宇, 耿予欢*

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 该研究采用大豆、面粉及麸皮为原料制备高盐稀态酱油, 探究了麸皮添加量对酱油理化指标、抗氧化活性的影响, 采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 结合气质联用技术 (GC-MS) 检测并分析了酱油样品的香气成分。结果表明, 当大豆、面粉和麸皮用量之比为 7:2:1 (S2) 时, 成曲蛋白酶活力最高, 其氨基酸态氮含量 (0.87 g/mL) 和总氮含量 (1.81 g/mL) 最高, 与对照酱油相比, 添加麸皮的酱油抗氧化能力显著提高, 发酵结束时 S2、S3 (7:1:2) 的还原力分别比 S1 (7:3:0) 高 30.38% 和 20.85%, DPPH 自由基清除率同样比 S1 高 31.81% 和 28.59% ($P < 0.05$)。此外, 在添加麸皮的酱油中检测到了 60 种挥发性风味化合物, 添加麸皮能够显著提高酱油中醛类、酸类和杂环类化合物的种类和含量, 使得酱油的香气成分更为丰富, 改善了酱油的风味。研究结果有利于推进麸皮在酱油生产中的高值化利用, 对酱油酿造工艺的优化具有重要意义。

关键词: 麸皮; 高盐稀态酱油; 抗氧化性; 香气成分

文章编号: 1673-9078(2024)01-262-271

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.1.1574

Improvement of Quality and Aromatic Components of High-salt Dilute Soy Sauce by Increasing the Proportion of Bran

WU Qianyu, GENG Yuhuan*

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Soybeans, flour, and bran were used as raw materials to prepare high-salt dilute soy sauce, and the dose dependent effects of bran addition on the soy sauce physicochemical indices and antioxidant capacity were explored. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were performed to detect and analyze the aromatic components of soy sauce samples. Koji protease activity was highest, and amino acid nitrogen (0.87 g/mL) and total nitrogen (1.81 g/mL) were most abundant when the ratio of soybean, flour, and bran was 7:2:1 (S2). Compared with the control soy sauce, the antioxidant capacity of soy sauce fortified with bran was significantly enhanced; the respective reducing powers of S2 (7:2:1) and S3 (7:1:2) were 30.38% and 20.85% higher than that of S1 (7:3:0) at the end of fermentation. The respective DPPH free radical scavenging rates of S2 and S3 were 31.818% and 28.59% higher than that of S1 ($P < 0.05$). Sixty volatile flavor compounds were detected in soy sauce with bran added. Bran addition significantly increased the types and contents of aldehydes, acids, and heterocyclic compounds in soy sauce, enriching the

引文格式:

武倩宇, 耿予欢. 提高麸皮占比对高盐稀态酱油品质及香气成分的改善作用[J]. 现代食品科技, 2024, 40(1): 262-271.

WU Qianyu, GENG Yuhuan. Improvement of quality and aromatic components of high-salt dilute soy sauce by increasing the proportion of bran [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1): 262-271.

收稿日期: 2022-12-13

作者简介: 武倩宇 (1997-), 女, 硕士, 研究方向: 食品发酵工程, E-mail: kszwqy04862@163.com

通讯作者: 耿予欢 (1973-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品发酵工程、食品安全检测, E-mail: yhgeng@scut.edu.cn

aroma components of soy sauce richer, and improving its quality and flavor. These results are informative, promote the high-value utilization of bran in soy sauce production, and significantly contribute to the optimization of soy sauce brewing technology.

Key words: wheat bran; high-salt dilute soy sauce; antioxidant activity; aroma component

酱油是中国传统的调味品，主要以大豆等植物蛋白和小麦等植物淀粉作为原料，经过一系列微生物发酵而成，因具有独特的风味，在中国、日本、韩国等东南亚国家广受消费者喜爱^[1]。除调味功能外，酱油还含有丰富的有机酸、还原糖和矿物质等营养成分，适量食用可以提高人体的免疫功能。酱油的保健功能，特别是对其抗氧化性的探究，是当今研究的热点^[2,3]。酱油的营养与风味是质量评估的重要标准，由于原料配比和生产工艺的不同，酱油的香气成分差异较大^[4]，传统工艺的蛋白质利用率在75%~85%之间波动，利用率低时香气物质种类及含量减少，难以保证酱油的品质稳定。研究人员尝试通过添加适量菌种、延长发酵时间、调配原料和添加剂等方法改善酱油的品质与风味^[5]。

淀粉质原料（面粉、麸皮等）在酱油酿造过程中起着增甜、增香和增色的作用，对酱油风味品质影响较大。尽管麸皮中淀粉含量较低，但它的碳氮比（C/N）约为20:1，疏松的质地和多种无机盐营养成分既能满足制曲时微生物生长和产酶，又利于后期淋油发酵，对香气成分（如苯乙醛、2-乙酰吡咯等）有着积极的影响^[6,7]。赵谋明等^[8]研究了麸皮和面粉两种不同的淀粉质原料对高盐稀态酱油香气品质的影响。结果表明，以麸皮为淀粉质原料的酱油焦糖香更强。米曲霉分泌的酶类会将麸皮中丰富的戊聚糖降解为戊糖，而戊糖与氨基酸的反应产物呈色浓厚^[9]。近期研究表明^[10]，固态发酵技术能够很好地促进麸皮中酚酸类物质的释放，进而提高麸皮类酱油的抗氧化水平，但是麸皮中的淀粉含量有限，过度使用麸皮会使得曲料的透气性变差进而影响微生物的生存和原料分解，导致酱油失去其应有的色、香、味，因此只能适量添加。关于添加的具体比例，以及加入麸皮后对酱油品质的影响鲜少报道。

本研究以改善酱油的品质为出发点，采用高盐稀态酱油酿造工艺，以大豆、面粉和麸皮为原料，

逐步增加麸皮在原料中的占比，探究麸皮用量对酱油品质及香气成分的影响，以期为提高传统调味品的品质与风味、实现麸皮在酱油中的高值化利用提供实验和理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆、面粉、麸皮：市售；菌种：曲精（沪酿3.042米曲霉）。

试剂：没食子酸、芦丁为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司；2,2-联苯基-1-苦基肼基（2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl, DPPH）、福林酚试剂为分析纯，购于美国Sigma公司；碳酸钠、亚硝酸钠、氢氧化钠、三氯化铁为分析纯，购于广州化学试剂厂。

1.2 实验仪器与设备

SpectralMax M2 多功能酶标仪，美国Molecular公司；DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；DKZ-1 电热恒温振荡水槽，中国上海一恒科技有限公司；TGL-16MC 台式高速冷冻离心机，长沙湘锐离心机有限公司；固相微萃取头，75 μm CAR/PDMS；气相色谱-质谱联用仪，DSQ II，美国Thermo公司。

1.3 实验方法

1.3.1 酿造酱油的工艺流程及制作条件

将黄豆浸泡6~8 h后捞出，沥干水分，用高压锅蒸煮15 min（125℃），取出，冷却至35℃左右，按照表1的比例拌曲并接入曲精。接入曲种的量为：夏天0.1%~0.2%，冬天0.3%（质量比）。再放入筲箕内，铺平，在培养箱中30℃静止通风培养8~12 h。当温度上升到35~38℃时，对结块的曲料进行第一次翻曲，待温度回落至32℃左右，开动风机；当曲料温度回升并出现结块现象时，进行第二次翻曲。制曲后期曲料的菌丝已培养出孢子，此时，曲温应控制

在 32~35 ℃, 并提供一定的湿度 (90% 以上), 以利于孢子发育增长。整个制曲时间为 42~48 h。之后按照质量比 1:2 的比例将成曲与 18% 的盐水混匀, 日晒夜露 120 d。

表 1 原料配比质量分数 (%)

样品名称	大豆	面粉	麸皮
S1	7	3	0
S2	7	2	1
S3	7	1	2

1.3.2 粗酶液提取方法

称取经碾碎的成曲 5 g, 加入缓冲溶液 100 mL, 开动水浴摇床浸提 1 h (40 ℃, 160 r/min) 后取出, 经 4 层纱布过滤得到粗酶液, 用于成曲酶活力的测定。

1.3.3 发酵过程取样方法

在酱油样品日晒夜露的过程中, 于 15、30、45、60、75、90、105 和 120 d 淋油取样, 过滤后置于 -4 ℃ 冰箱保存待测。

1.3.4 酶活力测定

参考 SB/T 10317-1999 测定中性和酸性蛋白酶活力, 参照刘洋等^[11]的方法进行糖化酶活力测定。

1.3.5 理化指标测定

按照 GB 5009.5-2016 凯氏定氮法测定粗蛋白和总氮含量, 按照 ZB X 66027-1987 酸水解法测定粗淀粉含量, 按照 GB/T 5009.235-2016 甲醛滴定法测定氨基酸态氮和总酸含量, 按照 GB 5009.7-2016 中 DNS 法测定还原糖含量。

1.3.6 总酚、总黄酮含量测定

1.3.6.1 总酚含量测定

酱油样品总酚的含量测定参考卢方圆等^[12]和 Ksouri 等^[13]的方法并稍作修改。将制备好的没食子酸标准溶液进行梯度稀释后, 绘制标准曲线 ($y=0.0116x-0.0001$, $R^2=0.999$), 计算酱油中的总酚含量, 结果表示为每 100 mL 酱油中没食子酸的含量 (mg/100 mL)。

1.3.6.2 总黄酮含量的测定

酱油总黄酮含量的测定参考 Zhao 等^[14]的方

法并稍作修改。将制备好的芦丁标准溶液进行梯度稀释后, 绘制标准曲线 ($y=0.018x-0.0001$, $R^2=0.999$), 计算酱油中的总黄酮含量, 结果表示为每 100 mL 酱油中芦丁的含量 (mg/100 mL)。

1.3.7 抗氧化活性测定

1.3.7.1 DPPH 自由基清除能力的测定

参考 Lu 等^[15]的方法测定酱油样品的 DPPH 自由基清除能力。根据式 (1) 计算清除率:

$$F = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

F —DPPH 自由基清除率, %;

A_1 —含有样品的 DPPH 溶液的吸光值;

A_2 —无水乙醇代替 DPPH 溶液的吸光值;

A_0 —不含样品的 DPPH 溶液的吸光值。

1.3.7.2 还原力的测定

按照 Yin 等^[16]的方法测定不同时期酱油发酵样品的还原力。用水溶性维生素 E (Trolox) 作为标准品, 结果以每 1 mL 酱油中 Trolox 的含量 (mg Trolox/mL) 表示。

1.3.8 香气成分测定

1.3.8.1 HS-SPME-GC-MS 条件

将 6 mL 酱油样品加入到 20 mL 顶空进样瓶中, 补充 0.75 g NaCl, 配制 1.7 mg/L 的 2-甲基-3-庚酮甲醇溶液作为内标, 吸取 20 μ L 加入瓶中, 用瓶盖密封。在 45 ℃ 条件下平衡 20 min, 再用 75 μ m CAR/PDMS 萃取头萃取 40 min, 然后在 GC 进样口 (250 ℃) 解析 3 min。

采用 TR-5MS 弹性石英毛细色谱分析柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 载气为高纯氦气 (1.0 mL/min), 分流比 10:1^[17], 升温程序设置: 开始温度为 40 ℃, 保持 2 min, 以 5 ℃/min 的速度升温至 120 ℃, 保持 2 min, 再以 7 ℃/min 的速度升温至 250 ℃, 保持 5 min。

离子扫描范围 33~400 m/z , 扫描速度 3.00 scans/s, 离子源温度和传输线温度均 250 ℃。

1.3.8.2 挥发性香气物质的定性和定量

使用 Xcalibur 软件系统对实验数据进行分析处理, 通过检索 NIST 数据库 (包括 Wiley 和 Mainlib) 进行质谱图的解谱, 用面积归一化法计算酱油样品中各挥发性成分的相对百分含量。

1.3.9 酱油的感官评价

评定小组由6位具有一定专业水平的同学组成,三种不同原料配比的酱油编码之后呈递给评定员,在自然光下嗅闻、品尝及观察各组酱油,参考表2^[18]的评分标准进行打分。

表2 酱油感官评定指标

项目	高盐稀态发酵酱油			
	75~100分	50~75分	25~50分	0~25分
色泽	红褐色或浅红褐色,色泽鲜艳,有光泽	红褐色或棕褐色,有光泽	呈深褐色,色暗淡,无光泽	棕褐色,色泽黑暗,无光泽
香气	浓郁的酱香及酯香气,无不良气味	较浓的酱香及酯香气,无不良气味	酱香味较平淡,无不良气味	酱香味很淡,无不良气味
滋味	味鲜美、醇厚,咸味适度	味鲜美适口,咸味适度	鲜味较淡,醇味较薄,咸味适度	鲜味很淡,醇味很薄,咸味适度
体态	澄清,无悬浮物,无杂质	较澄清	有少量杂质	杂质较多

1.3.10 数据处理分析

数据处理和图表绘制采用 Origin 2018、Simca 14.1 和 Excel 2007 软件进行,数据为平均值±方差,单因素 ANOVA 方差分析及相关性分析用 SPSS 22 软件进行,同列不同小写字母表示同一列数据差异显著 ($P<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 原料蛋白质和淀粉含量分析

根据大豆、面粉、麸皮混合而得的原料中粗蛋白与粗淀粉的含量(表3),可分析原料中的营养物质构成。

表3 酱油原料中蛋白质、淀粉的含量(g/100g)

Table 3 The contents of protein and starch in soy sauce (g/100 g)

样品	粗淀粉	粗蛋白
S1	34.57±0.35 ^a	27.19±0.23 ^c
S2	29.44±0.22 ^b	27.58±0.11 ^b
S3	26.20±0.08 ^c	27.81±0.05 ^a

注:不同小写字母表示组间差异显著 ($P<0.05$);相同小写字母表示组间差异不显著 ($P>0.05$),下同。

由表3可知,随着麸皮在原料中比例的增加,淀粉含量逐渐降低,而粗蛋白含量有所提高,S2、

S3的粗淀粉含量分别比S1低了14.84%和24.21%,而粗蛋白含量分别高了1.43%和2.28%,相比起面粉,麸皮中的淀粉含量略为不足,但是可以作为蛋白辅料使用。

2.2 酱油成曲的蛋白酶活力和糖化酶活力

各组原料制得的成曲酶活力见表4。

表4 酱油成曲的蛋白酶、糖化酶活力(U/g)

Table 4 Activity of protease and saccharifying enzyme (U/g) in soy sauce koji

样品	中性蛋白酶	酸性蛋白酶	糖化酶
S1	1 159.61±3.60 ^c	774.72±23.81 ^a	1 728.63±25.01 ^{ab}
S2	1 302.92±10.01 ^b	888.01±44.90 ^a	1 740.42±33.35 ^a
S3	1 579.72±8.71 ^a	402.51±49.13 ^b	1 327.73±16.68 ^c

中性蛋白酶活力的强弱排序为: $S3>S2>S1$; 酸性蛋白酶活力的强弱排序为: $S2>S1>S3$ 。此结果表明,未添加麸皮时,种曲内部结构紧密,空隙小,溶氧效率低,不利于曲霉的呼吸和生长^[19]。随着原料中麸皮占比的提高,曲霉生长空间得到改善,其分泌含氮化合物的速率得到促进,产生的氨使得米曲霉生长的环境pH值维持在较高水平,有利于中性蛋白酶的积累^[20]。酸性蛋白酶主要是把肽类分解为氨基酸,在酱油发酵中后期发挥作用,邹阳等^[21]采用麸皮作为辅料酿造酱油发现添加麸皮制曲会使蛋白酶活力提高,戴德慧等^[22]用醋酒渣代替豆粕制曲,并改变其中麸皮占比,发现酸性蛋白酶活力随麸皮的增加呈现先上升后下降的趋势,与本研究结果相符。

糖化酶活力的排序为 $S2>S1>S3$,S3的糖化酶活力分别比S1、S2低了23.21%和23.71%,表明当麸皮添加量过多时,粗淀粉含量下降,糖化酶活力会随之下降。有研究表明^[23],麸皮为曲霉发酵产酶的优质碳源,由于麸皮特殊的成分与结构,曲霉易利用的糖分含量较低,减少了会阻遏发酵的代谢产物的生成,在控制好麸皮添加量的情况下,对促进糖化酶的分泌有一定作用。

2.3 发酵过程中各项理化指标的变化

氨基酸态氮及总氮含量如图1a、c所示,两者的趋势类似,在0~60d迅速增长 ($P<0.05$),60~120d趋向稳定 ($P>0.05$)。发酵过程中S2的总氮及氨基酸态氮含量都高于S1、S3,在发酵终点S1、

S2、S3 的总氮含量分别为 1.56、1.81 和 1.74 g/100 mL，氨基酸态氮的含量分别为 0.84、0.87、0.82 g/100 mL。

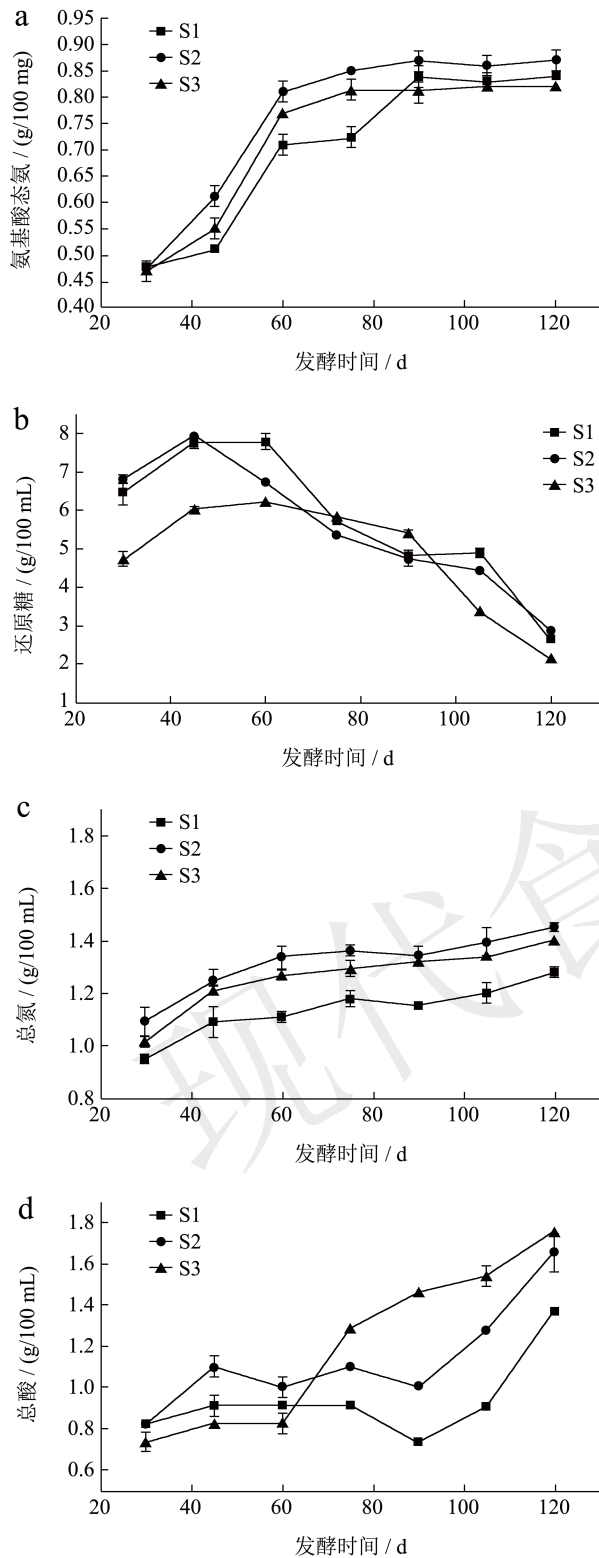


图1 酱油发酵过程中氨基酸态氮 (a)、还原糖 (b)、总氮 (c) 和总酸 (d) 含量变化

Fig.1 Content changes of amino acid nitrogen (a), reducing sugar (b), total nitrogen (c) and total acid (d) in soy sauce fermentation

还原糖的含量变化如图 1b 所示，其含量与糖化酶活力密切相关，也反映了粗淀粉的水解程度，这些糖类物质不仅能够为酱油提供甜味，还能作为碳架来源参与后期酱油风味物质的形成。在发酵前期，样品还原糖生成速率大于消耗速率，积累较多，在还原糖含量达到最高点时，S1、S2、S3 的还原糖含量分别为 7.80、7.95 和 6.23 g/100 mL，符合糖化酶的测定结果。发酵结束时还原糖含量的排序为：S2>S1>S3，整体趋势与 Zhou 等^[24]的报道一致。

总酸的含量变化如图 1D 所示，在发酵过程中，S1、S2 与 S3 的总酸含量均显著上升 ($P<0.05$)。这是因为耐盐细菌在发酵过程中将原料中的糖类物质分解，生成了乳酸、琥珀酸和醋酸等酸类物质，同时米曲霉也会分泌一定脂肪酶，油脂被水解为脂肪酸，从而提高了总酸含量，在一定程度上抑制了杂菌生长，促进了酱油风味的提升^[25]。

2.4 总黄酮、总酚含量变化

多酚羟基存在于多酚类化合物当中，它能够为自由基提供质子从而阻止自由基的链反应，具有强大的抗氧化能力，因而可以很好地阻止或者减缓体内的氧化^[26]。酱油发酵过程中总黄酮和总酚的含量变化如图 2 所示。

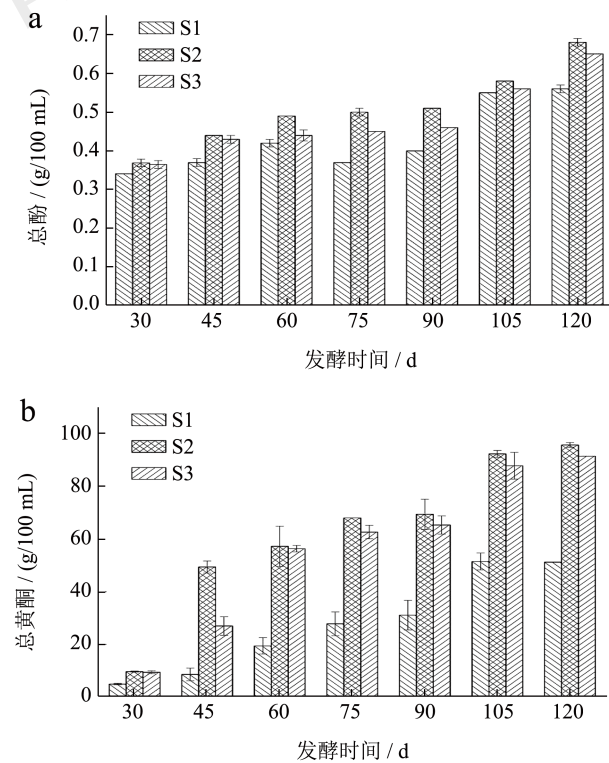


图2 酱油发酵过程中总酚 (a) 和总黄酮 (b) 含量变化
Fig.2 Contents of total flavonoids (a) and total phenols (b) in soy sauce during fermentation

随着发酵时间延长,总黄酮含量不断提高,且麸皮占比与总黄酮含量具有极显著的正相关($r>0.8$, $P<0.01$),在发酵终点 S1、S2 和 S3 总黄酮的含量分别为 51.20、91.51 和 95.75 mg/100 mL。总酚的整体趋势与总黄酮类似($P<0.05$),在发酵终点 S1、S2 和 S3 总酚的含量分别为 0.56、0.68 和 0.65 mg/100 mL。结果说明,添加麸皮有效地提高了酱油中总黄酮和总酚的含量,在酶系和微生物的作用下,能促进原料分解,加速黄酮和多酚类物质的释放。

2.5 酱油发酵过程中抗氧化活性的变化

本实验采用还原力和 DPPH 自由基清除能力来表征酱油发酵过程中的抗氧化能力变化,如图 3 所示。在发酵过程中,酱油样品 S1、S2 与 S3 的抗氧化性均显著上升。S2、S3 的抗氧化能力显著高于 S1 ($P<0.05$)。该结果表明,加入麸皮可以显著提高酱油的抗氧化能力。张莉等^[27]对比了不同原料发酵所得食醋的抗氧化性,发现麸皮发酵的食醋总抗氧化能力大幅提高,与本研究结果类似。

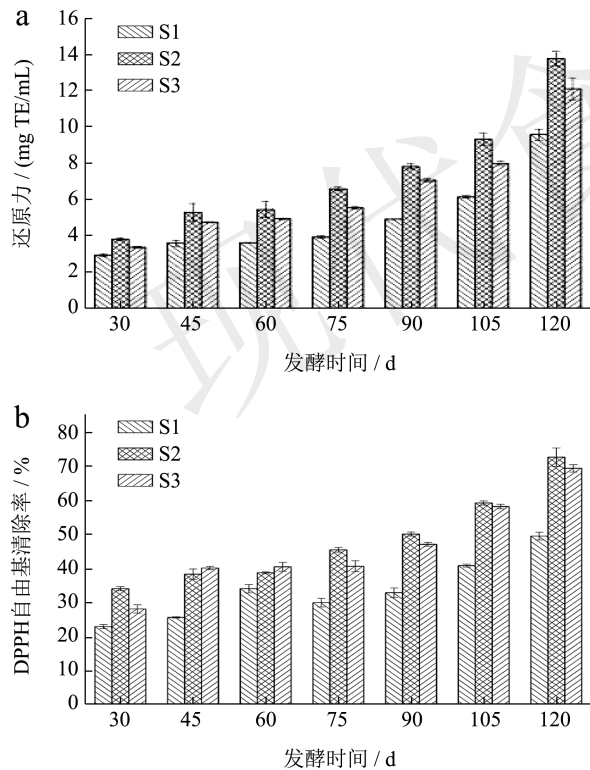


图 3 酱油发酵过程中还原力和 DPPH 清除自由基能力的变化

Fig.3 Changes of reducing power and DPPH scavenging ability in soy sauce fermentation

2.6 酱油的挥发性风味物质分析

本实验用顶空固相微萃取联合气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)的方法对 S1、S2 和 S3 三组酱油的挥发性香气成分进行分析比较,结果见表 5、图 4 和图 5。

由表 5 和图 4 可知,三组酱油共测得 60 种风味物质, S1、S2、S3 的风味物质种类分别为: 33、42 和 47 种,主要包括醇类、醛类、酯类、酸类、酚类、酮类及呋喃吡嗪类化合物。麸皮占比不同,对应的香气成分差异也较大。其中数量差异较大的是酸类、醛类和杂环类化合物。酸类物质主要来源于氨基酸的代谢^[28], S2、S3 的酸类化合物相对含量是 S1 的 2.1 和 2.0 倍,主要差异在于异丁酸、3-甲基丁酸和 2-甲基丁酸含量的增加。醛类化合物是酱油重要的挥发性风味化合物^[29], S2、S3 的醛类化合物相对含量是 S1 的 2.10 和 2.21 倍,此外,在这两组酱油中还检测到了苯乙醛、可可醛、肉桂醛和 n-亚乙基苯乙醛等香气物质,其中苯乙醛具有花的香气^[30],可以提供酱油的甜味^[31], 2-乙酰吡咯(HEMF)和麦芽酚具有强烈的焦糖香,两者都是酱油的关键香气物质, S2 的 HEMF 含量分别为 S1、S3 的 5.56 和 1.98 倍,麦芽酚含量分别为 S1、S3 的 2.69 和 1.15 倍。

通过偏最小二乘法(Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA)能够分析出三组酱油之间的挥发性风味物质的差异性,并绘制 VIP 值图,可得知,麸皮的添加与多种挥发性物质的积累呈现正相关,说明添加麸皮对酱油挥发性物质的积累具有一定贡献;由图 5 可知 VIP 值(变量权重值)大于 1 的挥发性风味物质共 19 种,包含酸类 4 种,醛类 4 种,酯类 2 种,醇类、酚类及含硫化合物各 1 种,呋喃吡嗪类化合物 6 种。其中 VIP 值较大的有苯乙醛(甜味)、2-乙酰吡咯(HEMF)和麦芽酚(焦糖香)、3-苯基呋喃(烟草香)、2-戊基呋喃(豆果香)以及 3-甲基丁酸(奶酪香)^[32],表明麸皮的添加对这些化合物的影响较大(VIP 值 >1.5),在提升酱油风味种类和含量上具有一定的利用价值。

表 5 酱油中挥发性风味化合物的对比

Table 5 Comparison of volatile flavor compounds in soy sauce

编号	种类	保留时间 /min	化合物	相对含量/%		
				S1	S2	S3
1		4.221	异丁酸	—	0.96	1.82
2		6.452	3- 甲基丁酸	1.09	3.45	1.23
3		6.675	2- 甲基丁酸	—	1.07	1.15
4		9.568	4- 甲基戊酸	0.11	0.30	0.50
5	酸类	10.672	己酸	2.45	1.72	1.83
6		13.505	庚酸	0.13	0.16	0.09
7		16.122	苯甲酸	—	—	0.67
8		16.401	辛酸	—	0.22	—
9		33.775	正十六酸	—	—	0.34
10		4.939	(E) -2- 戊烯醛	—	0.16	0.10
11		5.313	己醛	0.20	0.23	—
12		9.992	苯甲醛	3.72	2.57	3.38
13		12.6	苯乙醛	—	3.83	4.84
14		14.04	(E,E)-2,4- 癸二烯醛	0.10	0.16	0.05
15	醛类	14.464	可可醛	—	0.99	0.10
16		19.433	肉桂醛	—	—	0.10
17		19.436	n- 亚乙基苯乙醛	—	0.58	—
18		25.597	5- 甲基 -2- 苯基 -2- 己烯醛	0.35	0.68	1.03
19		6.283	2,3- 庚二酮	—	0.49	0.16
20		7.253	3,4- 二甲基 -3- 戊烯 -2- 酮	0.34	—	—
21		7.79	2- 庚酮	—	—	0.09
22	酮类	7.956	5- 甲基 -3- 己烯 -2- 酮	0.34	0.23	0.19
23		9.668	2,6- 二甲基 -3- 庚酮	0.25	0.55	0.92
24		10.981	5- 甲基 -3- 庚烯 -2- 酮	0.68	0.68	0.88
25		13.268	苯乙酮	—	0.23	0.20
26		21.654	3,4,4- 三甲基 -2- 环戊烯 -1- 酮	0.22	—	—
27		7.79	2- 甲基 - 丙酸 -2- 苯乙酯	0.32	—	—
28		8.354	丁内酯	—	—	0.49
29	酯类	9.39	2- 乙基丁酸烯丙酯	—	—	0.10
30		9.671	己酸乙酯	—	—	0.41
31		22.805	三甲基羟基戊基异丁酸酯	—	0.25	0.39
32		24.802	己二酸二异丙酯	2.29	4.35	2.68

续表 5

编号	种类	保留时间 /min	化合物	相对含量/%		
				S1	S2	S3
33		4.912	2- 戊醇	0.09	—	—
34	醇类	5.312	2,5- 二甲基 -1- 庚烯 -4- 醇	—	—	0.17
35		14.5	2- 壬烯 -1- 醇	0.13	—	—
36		28.25	雪松醇	0.10	0.42	0.09
37	酚类	13.868	愈创木酚	0.11	0.34	0.13
38		5.031	2- 丙基呋喃	—	—	0.29
39		5.95	甲基吡嗪	0.23	0.6	0.47
40		6.122	糠醛	0.26	0.29	0.23
41		6.76	2- 糠醇	2.12	2.84	2.14
42		7.814	2- 丁基呋喃	—	0.62	—
43		8.48	2,6- 二甲基吡嗪	0.70	1.46	2.01
44		10.912	2- 戊基呋喃	3.55	7.01	5.74
45	呋喃、 吡嗪、 吡咯	11.06	苯并呋喃	0.26	0.93	1.02
46		11.149	2- 乙基 -3- 甲基吡嗪	—	—	0.74
47		12.719	茶吡咯	—	—	0.31
48		12.942	2- 甲基 -3- 丙基吡嗪	0.21	0.3	0.25
49		13.184	2- 乙酰吡咯 (HEMF)	0.64	3.56	1.80
50		14.59	麦芽酚	0.54	1.45	1.26
51		15.598	羟基二氢麦芽酚	—	0.65	1.76
52		16.962	3- 甲氧基 -2- 甲基 -4- 吡喃酮	—	0.31	—
53		18.001	3- 苯基呋喃	1.50	6.14	5.35
54		18.852	2- 异戊基 -6- 甲基吡嗪	—	—	0.10
55		4.135	二甲基二硫	—	0.23	0.54
56	含硫化 合物	4.586	2- 甲基噻吩	0.31	0.54	—
57		8.292	3- 甲硫基丙醛	2.58	1.92	1.95
58		10.214	二甲基三硫	0.50	1.95	1.39
59		23.91	3- 苯基噻吩	—	0.09	0.17
60		含氮化 合物	20.084	N-(2- 呋喃亚甲基)-3- 甲基 -1- 胺	0.59	1.13

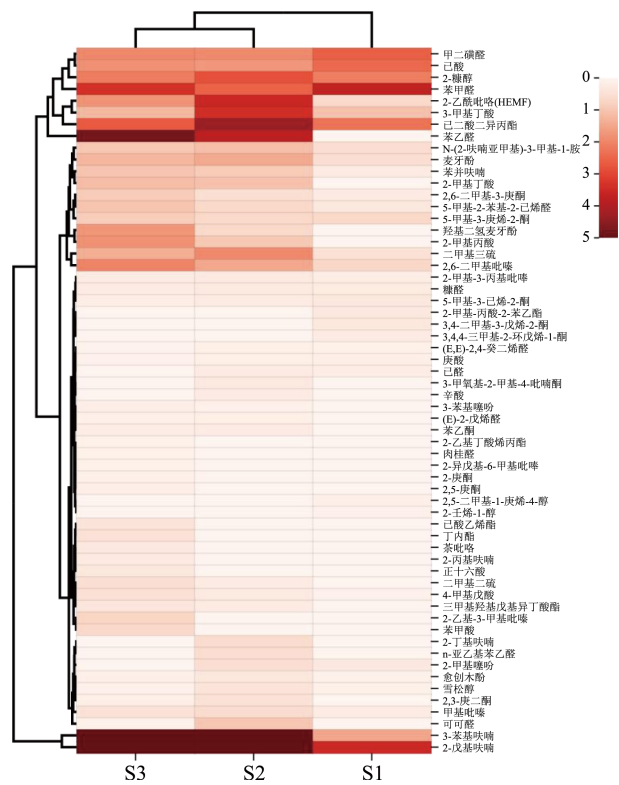


图 4 酱油风味物质聚类热图

Fig.4 Clustering heat map of soy sauce flavor

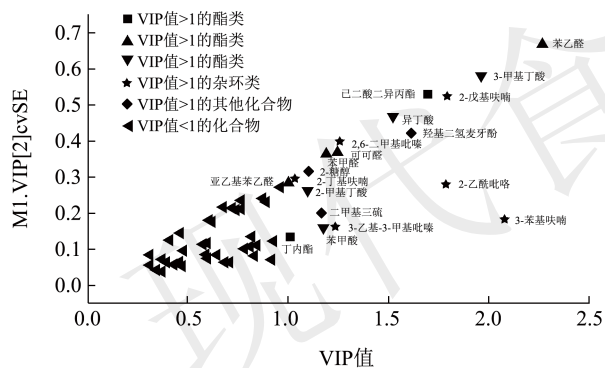


图 5 三组酱油中差异挥发性风味物质分析

Fig.5 Analysis of different volatile flavor compounds in three groups of soy sauce

2.7 酱油的感官评价分析

选取发酵 120 d 的酱油过滤、杀菌，进行感官评价，得到的评分结果如图 6 所示。由图 6 可知，S2 和 S3 酱油的色泽、香气、滋味与体态的总体评价都高于 S1 酱油 ($P < 0.05$)。相比没有加入麸皮的 S1 酱油，S2、S3 的口感明显更丰富，滋味更协调，具有酱油应该具备的特色酱香。研究表明^[33]，酿造酱油时氨基酸态氮与全氮含量提升，对应的咸味和甜味更强，苦味明显减弱。根据上述基本理化指标显示，S2 的还原糖和氨基酸态氮的含量都较高，符合该感官评价结果。

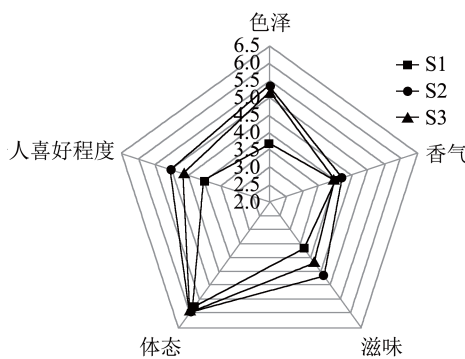


图 6 酱油的感官评价结果

Fig.6 Sensory evaluation of soy sauce

3 结论

本研究通过引入麸皮作为辅料，探究麸皮占比的提高对传统高盐稀态酱油品质的影响。三种不同原料制曲的酶活力方面，中性蛋白酶活力排序为 $S3 > S2 > S1$ ，酸性蛋白酶活力和糖化酶活力排序为 $S2 > S1 > S3$ ，S3 的糖化酶活力远大于 S1 和 S2。发酵结束时，S2 的还原糖、总氮及氨基酸态氮的含量均为三组中最高，说明了麸皮在原料中的占比与基本理化指标的变化有密切关系，酱油的抗氧化活性排序为 $S2 > S3 > S1$ 。用顶空固相微萃取结合气质联用的方法分析挥发性风味化合物成分，发现 S2、S3 酸类、醛类和杂环类化合物含量较高，并且在 S2 中检测到了具有水果甜味、烤土豆味等的独有香气成分，说明提高麸皮占比可以不同程度地改善和提高酱油的营养品质及风味。

综合各项指标来看，以大豆、面粉和麸皮之比为 7:2:1 的原料配比酿造的酱油既在基本理化指标方面领先于另外两组酱油，挥发性风味化合物更丰富，又能在抗氧化能力方面拥有优势。同时，用麸皮代替部分面粉进行酱油生产可以降低成本，提高经济效益。

参考文献

[1] CHEN J R, FENG T, WANG B, et al. Enhancing organic selenium content and antioxidant activities of soy sauce using nano-selenium during soybean soaking [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 970206.

[2] LI Y, ZHAO H F, ZHAO M M, et al. Relationships between antioxidant activity and quality indices of soy sauce: an application of multivariate analysis [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 45(1): 133-139.

[3] LONG L H, KWEE D C, HALLIWELL B. The antioxidant activities of seasonings used in Asian cooking. *Powerful*

- antioxidant activity of dark soy sauce revealed using the ABTS assay [J]. Free radical research, 2000, 32(2): 181-186.
- [4] ZHAO G Z, DING L L, HADIATULLAH H, et al. Characterization of the typical fragrant compounds in traditional Chinese-type soy sauce [J]. Food Chemistry, 2020, 312(C): 126054.
- [5] 符姜燕. 酱油发酵工艺及改善酱油风味的方法探讨[J]. 食品安全导刊, 2020, 12: 148, 150.
- [6] 朱萌, 钱晓庆, 林成军, 等. 麸皮曲鱼酱油的制备及品质分析[J]. 中国调味品, 2019, 44(12): 55-59, 64.
- [7] 闫华娟, 刘金福, 王晓闻, 等. 小麦麸皮酶解液对低盐固态发酵酱油品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(9): 85-88.
- [8] 赵谋明, 许瑜, 苏国万, 等. 不同淀粉质原料对高盐稀态酱油香气品质的影响[J]. 现代食品科技, 2018, 34(6): 130-142.
- [9] 鲁肇元. 酱油生产技术(六)酱油生产用主要原料[J]. 中国调味品, 2002, 6: 44-45.
- [10] 李光耀, 柴新想, 程伟, 等. 固态发酵技术强化麸皮酚类物质释放的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 311-316.
- [11] 刘洋, 唐芳荣, 相宏宇, 等. 小体系高通量比色测定糖化酶活力新方法[J]. 中国酿造, 2012, 31(7): 140-143.
- [12] 卢方圆, 王若兰, 涂燕林, 等. 藜麦储藏期间多酚含量变化及稳定性研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(5): 91-96, 102.
- [13] RIADH K, WIDED M, AHMED D, et al. Salinity effects on polyphenol content and antioxidant activities in leaves of the halophyte *Cakile maritima* [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2007, 45(3): 244-249.
- [14] ZHAO L J, LIU W, XIONG S H, et al. Determination of total flavonoids contents and antioxidant activity of *ginkgo biloba* leaf by near-infrared reflectance method[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2018, 8195784.
- [15] LU X H, WANG C H, LI Y M, et al. Improved production and antioxidant activity of exopolysaccharides by submerged culture of *Lentinula edodes* by the addition of lignocellulose [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2022, 134(2): 162-166.
- [16] YIN C M, FAN X Z, FAN Z, et al. Optimization of enzymes-microwave-ultrasound assisted extraction of *Lentinus edodes* polysaccharides and determination of its antioxidant activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 446-454.
- [17] FENG Y Z, CAI Y, SU G W, et al. Evaluation of aroma differences between high-salt liquid-state fermentation and low-salt solid-state fermentation soy sauces from China [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 126-134.
- [18] 中华人民共和国国家标准酿造酱油[J]. 江苏调味副食品, 2002, 1: 28-32.
- [19] 马成业, 郑慧, 李媛, 等. 挤压豆粕制曲工艺参数对蛋白酶活力的影响[J]. 中国调味品, 2015, 40(4): 1-5.
- [20] 符姜燕, 赵颖, 孔军平, 等. 特性面粉对酱油氨基酸态氮及还原糖含量影响的研究[J]. 安徽农学通报, 2020, 26(11): 134-136.
- [21] 邹阳, 崔春, 赵谋明. 不同原料配比对酱油成曲抗氧化活性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(7): 1-5.
- [22] 戴德慧, 胡伟莲, 冯纬. 制醋酒渣生产酱油制曲工艺条件研究[J]. 中国调味品, 2016, 41(11): 110-113, 117.
- [23] 潘利华, 罗建平, 罗水忠. 同步辐射对黑曲霉 β -葡萄糖苷酶产生条件及酶学性质的影响[J]. 食品科学, 2008, 5: 245-249.
- [24] ZHOU X Y, GUO T, LU Y L, et al. Effects of amino acid composition of yeast extract on the microbiota and aroma quality of fermented soy sauce [J]. Food Chemistry, 2022, 393: 133289.
- [25] 闫冬梅, 邓远均, 刘凯, 等. 采用多菌种酿造酱油技术及应用于工业生产的研究进展[J]. 现代食品, 2018, 1: 142-146.
- [26] SIMONA P, GIUSEPPINA C, LORENZO C, et al. Nutraceutical polyphenols: New analytical challenges and opportunities [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 175(C): 112774.
- [27] 张莉, 李志西. 小麦麸皮对不同原料食醋抗氧化性的影响[J]. 麦类作物学报, 2009, 29(5): 915-918.
- [28] 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.
- [29] DIEZ S C, EICHELSHEIM C, MUMM R, et al. Chemical and sensory characteristics of soy sauce: A review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(42): 11612-11630.
- [30] LEE S M, KIM S B, KIM Y S. Determination of key volatile compounds related to long-term fermentation of soy [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(10): 2758-2776.
- [31] PENG M Y, LIU J Y, LIU Z J, et al. Effect of citrus peel on phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of soy sauce [J]. LWT, 2018, 90: 627-635.
- [32] 李杨, 李明达, 刘军, 等. 酱油酿造过程中风味物质的形成与鉴定[J]. 食品工业科技, 2019, 40(4): 251-256.
- [33] 凌红妹. 以豆芽为原料制备高盐稀态酱油及其营养特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.