

张明君,李迎秋. 牡丹籽酱油的制备及其抗氧化活性研究[J]. 轻工学报,2023,38(4):53-60.

ZHANG M J,LI Y Q. Study on the preparation and antioxidant properties of peony seed soy sauce [J]. Journal of Light Industry, 2023, 38(4):53-60.

DOI: 10. 12187/2023. 04. 007

牡丹籽酱油的制备及其抗氧化活性研究

张明君,李迎秋

齐鲁工业大学(山东省科学院)食品科学与工程学院,山东济南250353

摘要:分别采用高盐稀态发酵工艺和低盐固态发酵工艺制备牡丹籽酱油,并与采用相同发酵工艺制备的黄豆酱油进行对比,研究其感官特性、抗氧化活性物质含量及抗氧化活性。结果表明:发酵工艺相同的情况下,牡丹籽酱油具有比黄豆酱油更明显的甜味和更好的色泽;高盐稀态牡丹籽酱油和低盐固态牡丹籽酱油的总酚含量为 571.73 mg GAE/100 mL 和 516.77 mg GAE/100 mL、总黄酮含量为 87.78 mg RE/100 mL 和 76.05 mg RE/100 mL,均显著高于高盐稀态黄豆酱油和低盐固态黄豆酱油(P<0.05);高盐稀态牡丹籽酱油和低盐固态牡丹籽酱油的 DPPH 自由基清除率(75.57%和 75.79%)、ABTS 自由基清除率(180.25 mmol Trolox/mL 和 169.17 mmol Trolox/mL)和还原力(6 577.60 μg AAE/mL 和 6 039.58 μg AAE/mL)也均显著强于高盐稀态黄豆酱油和低盐固态黄豆酱油和低盐固态黄豆酱油和低盐固态黄豆酱油(P<0.05)。综上可知,牡丹籽酱油具有更优良的抗氧化活性。

关键词:酱油:抗氧化活性:牡丹籽粕:低盐固态发酵:高盐稀态发酵

中图分类号:TS264.21 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2023)04-0053-08

0 引言

酱油是我国传统的调味品,具有悠久的食用历史,低盐固态发酵和高盐稀态发酵是 2 种重要的酱油发酵工艺。其中,低盐固态发酵时所添加盐水较少(为曲料质量的 1.1~1.5 倍)且盐的质量分数较低(11%~15%),发酵温度较高(35~55 ℃),发酵周期1个月以内,具有效率高、周期短、成本低、产品色泽深、发酵期间不易变质等特点。高盐稀态发酵时所添加盐水较多(为曲料质量的 2.0~2.5 倍)且盐的质量分数较高(18%~20%),发酵温度 30 ℃左

右,发酵周期3~5个月,具有发酵周期较长、产品风味浓郁、品质好等特点^[1]。这2种发酵工艺生产的酱油产品在市场上皆占有较大份额。

酱油具有增香提香的作用,在丰富风味的同时也可赋予食物理想的色泽。此外,酱油具有一定的抗氧化能力,可延缓自由基引起的蛋白质变性、脂质过氧化、DNA结构断裂等危害,降低机体老化速率及自身免疫系统疾病、炎症甚至癌变的发生几率^[2-3]。随着自由基生物学的迅速发展,人们对自由基与疾病关系的了解日益加深,对增强机体抗氧化能力的需求也与日俱增。因此,研发新型酱油、增强酱

收稿日期:2022-12-19:修回日期:2023-03-15:出版日期:2023-08-15

基金项目: 齐鲁工业大学(山东省科学院)科教产融合试点工程重大创新专项项目(2022JBZ01-08);山东省重点研发计划项目(2020CXGC010604)

作者简介: 张明君(1997—), 男, 山东省临沂市人, 齐鲁工业大学硕士研究生, 主要研究方向为食品生物技术。E-mail: 1121497909@ qq. com

通信作者:李迎秋(1972—),女,山东省菏泽市人,齐鲁工业大学教授,博士,主要研究方向为食品生物技术。E-mail:lyq@ qlu. edu. cn

油抗氧化活性成为近年来酱油研发领域的热点。

牡丹籽粕是牡丹籽榨油后的副产物,一般被当 作饲料和肥料使用,附加值很低[4]。研究[5-6]表明, 牡丹籽粕中的营养物质较丰富,其蛋白质含量达 20%~30%,必需氨基酸含量达39.62%,是一种优 质的植物蛋白原料。牡丹籽粕中还含有丰富的维生 素E、植物甾醇、黄酮类化合物等抗氧化活性物 质[7],其中酚类化合物的含量远高于豆粕,且抗氧 化能力也更强^[8]。此外, J. J. Shi 等^[9]研究发现, 采 用 4 种溶剂提取得到的牡丹籽粕多糖具有良好的抗 氧化活性:L. L. Gao 等[6]研究发现,采用 5 种蛋白酶 水解牡丹籽蛋白得到的水解产物均具有较理想的抗 氧化活性。上述研究结果表明,牡丹籽粕是一种理 想的天然抗氧化活性物质资源,也是潜在的功能性 食品、药品原料。将牡丹籽粕用作制备酱油的主要 蛋白原料,有望对酱油产品的抗氧化活性产生积极 影响。近年来已有利用牡丹籽粕发酵酱油的研究, 例如,赵贵红等[10]利用正交试验优化了牡丹籽粕酱 油的发酵条件,制备的牡丹籽酱油氨基氮含量为 0.79 g/100 mL,但未对其抗氧化活性进行探究;胡 伊等[11] 通过响应面法优化了牡丹籽酱油的发酵工 艺,得到氨基氮含量为 0.616 g/100 mL 的牡丹籽酱 油产品,并测得其 DPPH、ABTS 自由基清除能力和 还原力分别为 94. 19%和 79. 72 mol Trolox/mL(样品 稀释 10 倍)。但上述研究仅探究了低盐固态发酵 牡丹籽酱油产品的抗氧化活性,未对高盐稀态发酵 牡丹籽酱油的抗氧化活性进行研究, 目未与相同发 酵工艺制备的黄豆酱油进行对比,尚无法证明牡丹 籽酱油在抗氧化活性方面的优越性。

基于此,本研究拟以牡丹籽粕为原料,分别采用低盐固态发酵和高盐稀态发酵工艺制备牡丹籽酱油,探究其感官特性、抗氧化活性物质含量及抗氧化活性,并与采用相同发酵工艺制备的黄豆酱油进行对比,以期为制备高抗氧化活性的牡丹籽酱油提供数据支撑及参考。

1 材料和方法

1.1 主要材料与试剂

牡丹籽粕(蛋白质含量约28%,淀粉含量约

15%)、豆粕(蛋白质含量约 38%,淀粉含量约 20%)、麦麸,菏泽华瑞科技发展有限公司;米曲霉孢子粉,济宁玉园科技有限公司;食用盐、面粉,济南当地超市。其他常规试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

BMJ-250 型恒温培养箱、YXQ-LS-50SII 型立式压力蒸汽灭菌器,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;UV-9000 型紫外分光光度计,上海元析仪器有限公司。

1.3 实验方法

- 1.3.1 酱油样品制备 1)制曲。将牡丹籽粕、豆粕、麦麸、面粉和水按照 m(牡丹籽粕/g):m(豆粕/g):m(麦麸/g):m(面粉/g):V(水/mL)=4:2:3:1:4 的比例充分混合,得到牡丹籽酱油曲料。将曲料在120℃条件下蒸料20 min 后,室温冷却至30℃左右,接种质量分数为0.06%的米曲霉孢子粉,于32℃条件下通风培养约48h,其间每12h翻曲料1次,待曲料表面均匀布满绿色的菌丝,即制得牡丹籽酱油曲。制备黄豆酱油曲时将牡丹籽粕更换为豆粕,其余步骤同上。
- 2)低盐固态牡丹籽酱油制备。将牡丹籽酱油 曲和质量分数为 11%的盐水按照 m(牡丹籽酱油 曲/g): V(盐水/mL)=1:1.3 的比例混合均匀后, 于 45 ℃条件下发酵 20 d,期间每 48 h 补水并搅拌 1 次,保持酱醪水分恒定。发酵完成后向酱醪中加入 质量分数为 70%的盐水,混匀后过滤,即制得低盐 固态牡丹籽酱油,记为 S1。
- 3)高盐稀态牡丹籽酱油制备。将牡丹籽酱油 曲和质量分数为 18%的盐水按照 m(牡丹籽酱油 曲/g): V(盐水/mL)=1:2 的比例混合均匀后,于 30 ℃条件下发酵 120 d,每周补水并搅拌 1 次。发 酵完毕后,过滤酱醪,即制得高盐稀态牡丹籽酱油, 记为 S2。
- 4) 低盐固态黄豆酱油和高盐稀态黄豆酱油制备。使用黄豆酱油曲发酵,发酵步骤和条件与上述牡丹籽酱油相同,分别记为 S3 和 S4。
- **1.3.2 感官品评** 选择 8 名经过训练的感官分析评价员(4 名女性和 4 名男性,年龄 20~35 岁),在(23±2) ℃的感官评价室内,按照魏永义等^[12]的方

法对酱油样品的感官特性进行评估,并参考 GB 18186—2000^[13]对样品香气、体态、色泽及滋味进行描述。各项指标处于最佳状态时为满分(5分),其他情况相应扣分。

- 1.3.3 总酚含量测定 根据 X. L. Gao 等[14]的方法,将 1 mL 酱油样品稀释液(稀释 50 倍)、5 mL 去离子水和 1 mL 福林酚试剂混合,在 25 ℃条件下静置 10 min 后,加入 4 mL 质量分数为 70%的 Na₂CO₃溶液,并于 25 ℃条件下反应 2 h,在 765 nm 处测其吸光度。使用没食子酸作为标准物,结果以每100 mL 酱油所含毫克没食子酸当量表示,即 mg GAE/100 mL。
- 1.3.4 总黄酮含量测定 根据 X. L. Gao 等^[14]的方法,将 1 mL 酱油样品与 2 mL 甲醇混合后,于8000 r/min 条件下离心 15 min;收集 1 mL 上清液,依次加入 0.5 mL 质量分数为 5%的 NaNO₂ 溶液和 0.5 mL 质量分数为 10%的 Al(NO₃)₃ 溶液,每加入 1 种试剂均要在 25 ℃条件下反应 6 min;加入 4 mL 质量分数为 4%的 NaOH 溶液和 4 mL 体积分数为60%的乙醇溶液,于 25 ℃条件下反应 15 min,在510 nm 处测其吸光度。使用芦丁作为标准物,结果以每 100 mL 酱油所含毫克芦丁当量表示,即 mg RE/100 mL。
- **1.3.5** 色深物质含量测定 根据冯拓等^[15]的方法,将酱油样品稀释后,用 0.45 μm 滤膜过滤,在 425 nm 处测其吸光度。色深物质含量通过下式计算:

色深物质含量 =
$$A_{425} \times K$$

式中, A425 为酱油样品吸光度, K为稀释倍数。

1.3.6 自由基清除率测定 1) DPPH 自由基清除率测定。根据 C. H. Tang 等^[16] 的方法,将 2 mL 酱油样品稀释液(稀释 100 倍)与 2 mL 0.1 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液混匀,并于 25 ℃条件下暗反应 30 min,在 517 nm 处测其吸光度。DPPH 自由基清除率通过下式计算:

DPPH 自由基清除率 =
$$\frac{(A_1 - A_s + A_0)}{A_1} \times 100\%$$
 式中, A_s 为样品反应后的吸光度, A_1 为等体积无水乙醇代替样品后的吸光度, A_0 为等体积无水乙醇代替 DPPH 乙醇溶液后的吸光度。

2) ABTS 自由基清除率测定。根据张山佳等[17] 的方法,并稍作修改。将7 mmol/L 的 ABTS 溶液与2.45 mmol/L 的过硫酸钾溶液等体积混合,制备 ABTS 储备液,避光过夜备用。将该 ABTS 储备液用 无水乙醇稀释至其在734 nm 处的吸光度为0.7±0.05 为止,即得 ABTS 工作液。将0.8 mL 酱油样品稀释液(稀释200倍)与3.2 mL ABTS 工作液混合后,避光反应6 min,在734 nm 处测其吸光度。ABTS 自由基清除率通过下式计算:

ABTS 自由基清除率 = $\frac{(A_2 - A_s + A_3)}{A_2} \times 100\%$ 式中, A_2 为等体积去离子水代替样品后的吸光度, A_3 为等体积去离子水代替 ABTS 工作液后的吸光度。

以 Trolox 溶液作为阳性对照,测定其 ABTS 自由基清除率。酱油样品的 ABTS 自由基清除率以每毫升酱油所含毫摩尔 Trolox 当量表示,即 mmol Trolox/mL。

- 1.3.7 还原力测定 根据敖珍等^[18]的方法,将 1 mL 酱油样品稀释液(稀释 100 倍)与 2.5 mL 磷酸缓冲液(0.2 mol/L,pH 值为 6.6)和 2.5 mL 质量分数为 1%的铁氰化钾溶液混匀后,于 50 ℃条件下水浴 20 min;冷却至室温后,加入 2.5 mL 体积分数为 10%的三氯乙酸溶液,并于 10 000 r/min 条件下离心 10 min;取 2.5 mL 上清液,加入 0.5 mL 质量分数为 1%的 FeCl₃溶液和 2.5 mL 去离子水,混匀后反应 6 min,在 700 nm 处测其吸光度。以抗坏血酸为阳性对照,测定其吸光度。酱油样品的还原力以每毫升酱油所含微克抗坏血酸当量表示,即 μg AAE/mL。
- 1.3.8 铁离子还原能力测定 根据王颖颖等^[19]的方法,将 1 mL 酱油样品稀释液(稀释 100 倍)与 2 mL 0.05 mmol/L的 FeCl₂ 溶液和 2 mL 0.5 mmol/L的菲啰嗪溶液涡旋混匀后,在室温下反应 15 min,于 562 nm 处测其吸光度。铁离子还原率通过下式计算:

铁离子还原率 =
$$\frac{(A_2 - A_s + A_4)}{A_2} \times 100\%$$

式中, A_4 为等体积去离子水代替 $FeCl_2$ 溶液后的吸光度。

以 FeSO₄·7H₂O 为标准品,测定其铁离子还原率。酱油样品的铁离子还原能力以每毫升酱油所含毫摩尔亚铁离子当量表示,即 mmol FE/mL。

1.4 统计方法

每个实验均重复 3 次,记录其平均值及标准差。 使用 Excel 2013 和 SPSS 13.0 软件对数据进行处理和 分析,P<0.05 被定义为样本之间存在显著性差异。

2 结果与分析

2.1 感官品评结果分析

酱油样品的感官指标分析结果见表 1。由表 1 可知,在滋味方面, S2 和 S4 的鲜味、甜味和咸味评分分别显著高于 S1 和 S3(P<0.05),这表明相较于低盐固态酱油,高盐稀态酱油的滋味更鲜甜,咸味更明显。在发酵工艺相同的情况下, S2 的鲜味评分与 S4 较相近,但甜味更明显。在香气方面, S4 的评分显著高于 S3(P<0.05),这表明高盐稀态酱油的香气更好,接受度更高;而在发酵工艺相同的情况下, S1 和 S2 的香气得分皆显著低于 S3 和 S4(P<0.05),这表明以牡丹籽粕为主要蛋白原料发酵酱油可能会对酱油产品的香气产生一些负面影响。在体态方面, 4 种酱油均较为澄澈透明, 无明显不溶性杂质, 得分较接近。在色泽方面, S1 和 S2 的色泽评分分别显著高于 S3 和 S4(P<0.05),表明 2 种牡丹籽酱油的颜色更鲜艳且更有光泽。

2.2 抗氧化活性物质含量分析

2.2.1 总酚、总黄酮含量分析 酚类化合物和黄酮

表 1 酱油样品的感官指标分析结果 Table 1 The result of the sensory evaluation of the soy sauces

样品	鲜味	甜味	咸味
S1	$3.97\pm0.032^{\circ}$	3. 35±0. 038°	3.27 ± 0.049^{b}
S2	4. 23±0. 052 ^a	4. 12±0. 064 ^a	4. 18±0. 032 ^a
S3	4.01 ± 0.029^{b}	3. 11±0. 033 ^d	3. 25±0. 011 ^b
S4	4. 22±0. 023 ^a	3. 98±0. 024 ^b	4. 16±0. 042 ^a
样品	香气	体态	色泽
S1	3. 87±0. 043°	3. 92±0. 022 ^a	4. 32±0. 023 ^a
S2	3. 89±0. 041°	3.89 ± 0.039^{b}	4. 12±0. 301 ^b
S3	$4.09\pm0.057^{\rm b}$	$3.86\pm0.030^{\circ}$	3. 93±0. 043°
S4	4. 12±0. 044 ^a	3.81±0.026 ^d	3.81±0.051 ^d

注:同列不同肩标小写字母表示组间差异显著(<math>P < 0.05)。

类化合物是酱油重要的抗氧化活性物质,其含量显 著影响酱油的抗氧化能力[20]。酱油样品的总酚和 总黄酮含量如图 1 所示,其中,不同上标小写字母表 示组间差异显著(P<0.05),下同。由图1可知,S1 和 S2 的总酚含量(516.77 mg GAE/100 mL 和 571.73 mg GAE/100 mL) 分别显著高于 S3 和 S4 (427.48 mg GAE/100 mL 和 478.99 mg GAE/ 100 mL) (P < 0.05); S1 和 S2 的总黄酮含量 (76.05 mg RE/100 mL 和 87.78 mg RE/100 mL)也 分别显著高于 S3 和 S4 (54.28 mg RE/100 mL 和 65.52 mg RE/100 mL)(P<0.05)。这表明以牡丹籽 粕为主要原料发酵酱油可有效提高酚类化合物和黄 酮类化合物的含量,从而对酱油的抗氧化能力产生 积极影响。在发酵原料相同的情况下,S1 的总酚和 总黄酮含量均显著低于 S2,S3 和 S4 之间也存在相 似的现象。这可能一方面是因为酱油中的酚类化合 物和黄酮类化合物主要来源于酱醪中纤维素酶、果 胶酶和蛋白酶对原料中纤维素、果胶和酚肽复合物 的水解[21],而高盐稀态发酵工艺的发酵周期较长, 有利于酚类化合物与黄酮类化合物彻底释放:另一 方面,一些酚类化合物和黄酮类化合物在高温下易 降解,造成低盐固态发酵酱油的酚类化合物和黄酮 类化合物含量均较低[14]。S2 的总酚和总黄酮含量 均显著高于张欢欢等[22]报道的高盐稀态黄豆酱油 (344.22 mg GAE/100 mL 和 38.21 mg RE/100 mL) 和黑豆酱油(550.75 mg GAE/100 mL 和 57.32 mg RE/100 mL)(P<0.05),这表明牡丹籽酱油的总酚 和总黄酮含量较高,可能具有更强的抗氧化活性。

2.2.2 色深物质含量分析 除酚类化合物和黄酮

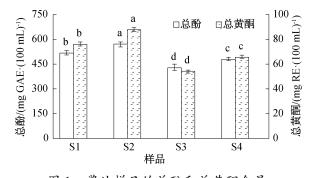


图 1 酱油样品的总酚和总黄酮含量 Fig. 1 Total phenolic and total flavonoids content of soy sauce samples

类化合物外,酱油中的色深物质(焦糖色素、类黑素、天然色素等)也被认为具有抗氧化活性^[15]。酱油样品的色深物质含量如图 2 所示。由图 2 可知,在发酵原料相同的情况下,S1 的色深物质含量(9.27)显著高于 S2(7.08),S3 的色深物质含量(11.43)也显著高于 S4(9.10)(P<0.05),这表明低盐固态发酵的酱油色深物质含量更高,颜色更深。这可能是因为低盐固态发酵的温度更高,导致酱醪中的美拉德反应和焦糖化反应更活跃,产生的类黑素、焦糖色素等物质更多^[23]。在发酵工艺相同的情况下,S1 的色深物质含量显著低于 S3,S2 的色深物质含量显著低于 S4(P<0.05)。这可能是因为黄豆酱油中的多肽、氨基酸含量更高,有利于促进美拉德反应的发生,进而产生更多的色深物质^[23]。

2.3 抗氧化活性分析

2.3.1 DPPH 自由基清除率 DPPH 自由基的结 构在室温下相对稳定,已被广泛用于测试抗氧化剂 作为自由基清除剂或氢供体所具有的抗氧化能 力[16]。酱油样品的 DPPH 自由基清除率如图 3 所 示。由图 3 可知, S1 和 S2 的 DPPH 自由基清除率 (75.57%和75.79%)显著高于S3和S4(64.75%和 64.68%)(P<0.05),表明相较于黄豆酱油,牡丹籽 酱油具有更强的 DPPH 自由基清除能力。该结果 与侯丽娟等[24]的研究结果较一致,这可能是因为牡 丹籽酱油的总酚、总黄酮和色深物质含量更高。在 发酵原料相同的情况下,S1 与 S2、S3 与 S4 的 DPPH 自由基清除率无显著差异(P>0.05),表明发酵工艺 对酱油 DPPH 自由基清除率的影响较小。该结果 与张欢欢等[25]研究结果较一致。另外,牡丹籽酱油 稀释 100 倍后的 DPPH 自由基清除率显著高于相同

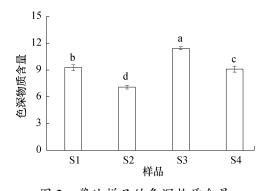


图 2 酱油样品的色深物质含量 Fig. 2 Dark substance content of soy sauce samples

浓度的牡丹籽蛋白(约28%)^[6]、牡丹籽多糖提取物(10%~15%)^[9]、牡丹籽黄酮提取物(约40%)^[26]和牡丹籽多酚提取物(14.17%)^[27](*P*<0.05),这表明与单一组分相比,发酵后的牡丹籽酱油具有更强的抗氧化能力。

2.3.2 ABTS 自由基清除率 ABTS 自由基在水和有机溶剂中均有理想的溶解度,被广泛用于评价天然产物和人工合成物质的抗氧化活性^[28]。酱油样品的 ABTS 自由基清除率如图 4 所示。由图 4 可知,S1 和 S2 的 ABTS 自由基清除率(169.17 mmol Trolox/mL 和 180.25 mmol Trolox/mL)显著高于 S3和 S4 (148.09 mmol Trolox/mL 和 155.03 mmol Trolox/mL)(P<0.05),表明牡丹籽酱油的 ABTS 自由基清除能力显著高于黄豆酱油。该结果与张欢欢等^[22]的研究结果较一致,这可能是牡丹籽酱油的总酚和总黄酮含量较高所致。在发酵原料相同的情况下,S1 的 ABTS 自由基清除率显著低于 S2,S3 的ABTS 自由基清除率也显著低于 S4(P<0.05),这可能是因为高盐稀态酱油具有更高的总酚和总黄酮含量。

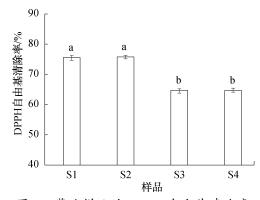
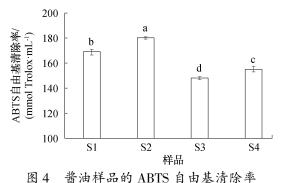


图 3 酱油样品的 DPPH 自由基清除率 Fig. 3 DPPH radical scavenging rate of soy sauce samples



至4 查迪什品的 ABIS 自由委用原。 Fig. 4 ABTS radical scavenging rate of soy sauce samples

2.3.3 还原力 物质的还原力可反映其抗氧化活性,还原力越高,其抗氧化活性越强^[29]。酱油样品的还原力如图 5 所示。由图 5 可知,S1 和 S2 的还原力(6 039.58 μg AAE/mL 和 6 577.60 μg AAE/mL)显著高于 S3 和 S4(5 270.83 μg AAE/mL 和 5 494.27 μg AAE/mL)(P<0.05),表明相较于黄豆酱油,牡丹籽酱油具有更理想的抗氧化活性。在发酵原料相同的情况下,S1 的还原力显著低于 S2,S3 的还原力也显著低于 S4(P<0.05),这表明高盐稀态发酵酱油样品呈现更高的还原力。有研究^[25]发现,酱油的还原力与总酚、总黄酮含量呈正相关关系,总酚和总黄酮含量越高,酱油的还原力越强。本研究结果与蒋立新等^[30]的研究结果较一致。

2.3.4 铁离子还原能力 在铁离子的过渡形态中,Fe²⁺具有强大的助氧化作用,可催化羟基自由基、超氧化物自由基等的生成^[31],因此,铁离子还原能力也是评价物质抗氧化活性的有效指标。酱油样品的铁离子还原能力如图 6 所示。由图 6 可知,在发酵

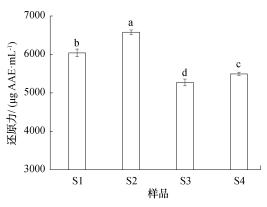


图 5 酱油样品的还原力

Fig. 5 Reducing power of soy sauce samples

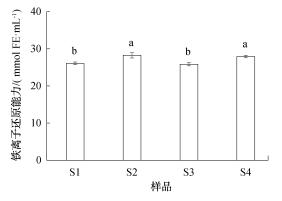


图 6 酱油样品的铁离子还原能力 Fig. 6 Ferrous ion chelating power of soy sauce samples

原料相同的情况下,S1 的铁离子还原能力(26.06 mmol FE/mL)显著低于S2(28.25 mmol FE/mL),S3 的铁离子还原能力(25.86 mmol FE/mL)也显著低于S4(27.93 mmol FE/mL)(P<0.05),表明高盐稀态酱油具有更好的铁离子还原能力。这可能是高盐稀态酱油的总酚和总黄酮含量更高所致^[32]。而在发酵工艺相同的情况下,S1 与 S3 的铁离子还原能力无显著差异(P>0.05),S2 与 S4 之间也存在相似的现象。这可能是因为酱油的铁离子还原能力除受酚类化合物和黄酮类化合物的影响外,还受肽含量的影响,一般肽含量越高,酱油的铁离子还原能力越强^[33]。黄豆粕的粗蛋白质含量(约 38%)高于牡丹籽粕(约 28%),即 S3 和 S4 的肽含量可能更高,这在一定程度上弥补了黄豆酱油因总酚和总黄酮含量较低而导致的铁离子还原能力不足。

3 结论

本研究采用高盐稀态发酵工艺和低盐固态发酵工艺制备了2种牡丹籽酱油和2种黄豆酱油,并对比分析了这4种酱油的感官特性、抗氧化活性物质含量及抗氧化活性,得到如下结论:发酵工艺相同的情况下,牡丹籽酱油具有比黄豆酱油更明显的甜味和更好的色泽,但香气略差;牡丹籽酱油的总酚和总黄酮含量、DPPH自由基清除率、ABTS自由基清除率和还原力均显著高于黄豆酱油,即牡丹籽酱油在抗氧化活性方面具有更显著的优势;由于发酵周期较长,高盐稀态牡丹籽酱油原料中的酚类化合物与黄酮类化合物的溶出更彻底,从而使其拥有更强的抗氧化活性。本研究为牡丹籽粕的高效利用及高抗氧化活性牡丹籽酱油的开发提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 郭琳. 不同酱油发酵工艺的比较研究[D]. 天津:天津 科技大学,2017.
- [2] GUPTAL V K, SHARMA S K. Plants as natural antioxidants[J]. Nat Prod Rad, 2006, 5(4):326-334.
- [3] 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(1):14-19.
- [4] 宋红卫,张惠喜,孙启亮.牡丹籽粕:蛋白质饲料新资

- 源[J]. 饲料博览,2020(6):40-41,45.
- [5] REN X X,SHI Y T,XUE Y Q, et al. Seed proteomic profiles of three paeonia varieties and evaluation of peony seed protein as a food product [J]. BioMed Research International, 2020, 2020;5271296.
- [6] GAO L L, LI Y Q, WANG Z S, et al. Physicochemical characteristics and functionality of tree peony (*Paeonia* suffruticosa Andr.) seed protein [J]. Food Chemistry, 2018,240:980-988.
- [7] 刘玉军,索俊玲,孙志强,等. 牡丹籽活性成分及综合 开发利用研究进展[J]. 食品与药品,2020,22(4): 321-324.
- [8] 李雪玚. 汽爆处理对牡丹籽粕理化性质及营养特性的影响研究[D]. 天津:天津科技大学,2021.
- [9] SHI J J, ZHANG J G, SUN Y H, et al. Physicochemical properties and antioxidant activities of polysaccharides sequentially extracted from peony seed dreg[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91:23–30.
- [10] 赵贵红,王波,李敏,等. 牡丹籽粕酿造酱油发酵工艺研究[J]. 中国果菜,2022,42(1):38-41,47.
- [11] 胡伊,于泓鹏,吴克刚,等. 牡丹籽粕酱油发酵工艺优化及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械,2020,36(6): 157-161.
- [12] 魏永义,周伟,郭明月,等. 酱油分级感官评价研究 [J]. 中国调味品,2014,39(6):36-37,42.
- [13] 国家质量技术监督局. 酿造酱油: GB 18186—2000 [S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [14] GAO X L, LIU E M, ZHANG J K, et al. Effects of sonication during moromi fermentation on antioxidant activities of compounds in raw soy sauce [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 116;108605.
- [15] 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.
- [16] TANG C H, WANG X S, YANG X Q. Enzymatic hydrolysis of hemp (*Cannabis sativa* L.) protein isolate by various proteases and antioxidant properties of the resulting hydrolysates[J]. Food Chemistry, 2008, 114(4): 1484–1490.
- [17] 张山佳,韩雪怡. 沙葱总酚含量测定及抗氧化活性分析[J]. 中国调味品,2022,47(11):64-67.
- [18] 敖珍, 覃发玠, 罗迎春, 等. 红托竹荪菌托多糖中试提取工艺及抗氧化能力[J]. 中国调味品, 2022, 47(10): 179-183.
- [19] 王颖颖,李迎秋. 酶解牡丹籽蛋白抗氧化特性的研究 [J]. 中国调味品,2020,45(12):159-164.

- [20] HAM Y K, HWANG K E, SONG D H, et al. Relationship between the antioxidant capacity of soy sauces and its impact on lipid oxidation of beef patties [J]. Meat Science, 2019, 158:107907.
- [21] 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-Food Science and Technology, 2018, 90:627-635.
- [22] 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):97-106,229.
- [23] 张欢欢. 原料及美拉德后处理对酱油抗氧化活性影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [24] 侯丽娟,何思鲁,赵翡,等.蓝莓醋、石榴醋、桑葚醋抗 氧化活性成分的研究与比较[J].中国调味品,2016, 41(9):5-9.
- [25] 张欢欢,耿予欢,李国基,等.麦胚对高盐稀态酱油理 化特性及抗氧化活性的影响[J].食品科学,2019,40 (4):108-115.
- [26] 陈晨,张焕新,王海波,等. 牡丹籽粕总黄酮提取工艺及其抗氧化活性研究[J]. 食品安全导刊,2022(34): 121-125.
- [27] 蔡如玉,常世敏,宋春丽."凤丹"油用牡丹籽多酚提取工艺优化及抗氧化活性研究[J].食品与机械,2020,36(7);181-186.
- [28] GHRIBI A M, SILA A, PRZYBYLSKI R, et al. Purification and identification of novel antioxidant peptides from enzymatic hydrolysate of chickpea (*Cicer arietinum L.*) protein concentrate [J]. Journal of Functional Foods, 2015,12:516-525.
- [29] SHI H Q I, LI J J, ZHANG Y J, et al. Effect of wheat germination on nutritional properties and the flavor of soy sauce [J]. Food Bioscience, 2022, 48:101738.
- [30] 蒋立新,葛青,张强,等.添加竹笋对酱油制曲以及成品酱油品质的影响[J].中国调味品,2020,45(2):76-84
- [31] NASRI R, YOUNES I, JRIDI M, et al. ACE inhibitory and antioxidative activities of Goby (*Zosterissessor ophiocepha-lus*) fish protein hydrolysates; Effect on meat lipid oxidation[J]. Food Research International, 2013,54(1):552-561.
- [32] ZHAO G Z, LI J J, ZHENG F P, et al. The fermentation properties and microbial diversity of soy sauce fermented by germinated soybean [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 101(7);2920-2929.
- [33] 王颖颖. 牡丹籽蛋白水解物的制备及其抗氧化特性的研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020.

Study on the preparation and antioxidant properties of peony seed soy sauce

ZHANG Mingjun, LI Yingqiu

College of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China

Abstract: Peony seed soy sauces were prepared by high-salt dilute-state and low-salt solid-state fermentation processes, and compared with soybean soy sauces, in order to study the sensory characteristics, antioxidant active substance content, and antioxidant properties. The results showed that peony seed soy sauces had stronger sweetness and better color than soybean soy sauces with the same fermentation process. The contents of total phenolic of high-salt dilute-state peony seed soy sauce were 571.73 mg GAE/100 mL and 516.77 mg GAE/100 mL, the contents of total flavonoid of high-salt dilute-state peony seed soy sauce and low-salt solid-state peony seed soy sauce were 87.78 mg RE/100 mL and 76.05 mg RE/100 mL, which were significantly higher than those of high-salt dilute-state soybean soy sauce and low-salt solid-state soybean soy sauce (*P*<0.05). And the DPPH free radical scavenging rate (75.57% and 75.79%), ABTS free radical scavenging rate (180.25 mmol Trolox/mL and 169.17 mmol Trolox/mL) and reducing power (6 577.60 μg AAE/mL and 6 039.58 μg AAE/mL) of high-salt dilute-state peony seed soy sauce and low-salt solid-state peony seed soy saucewere were also significantly stronger than high-salt dilute-state soybean soy sauce and low-salt solid-state soybean soy sauces (*P*<0.05). In summary, peony seed soy sauces had better antioxidant activity.

Key words: soy sauce; antioxidant activity; peony seed meal; low-salt solid-state fermentation; high-salt dilute-state fermentation

(责任编辑:杨晓娟)

(上接第52页)

decrease of free sulfhydryl and ionic bonds content, the enhancement of surface hydrophobicity, and the increase of hydrogen bonds and disulfide bonds content of TGase-induced MBPG. High $CaCl_2$ concentration (>20 mmol/L) led to the increase of free sulfhydryl and ionic bonds content, the reduction of surface hydrophobicity, and the decrease of hydrogen bonds content. Moreover, $CaCl_2$ pretreatment induced a conformational transition from α -helix and β -turn to β -sheet and random coil. The $CaCl_2$ pretreatment could change the structure of TGase-induced MBPG, which would provide reference for the development of MBPG formula foods.

Key words: CaCl₂; transglutaminase; mung bean protein gel; structural characteristic

(责任编辑:杨晓娟)