

狗脊蕨叶包裹对豆豉发酵及风味品质影响研究

常海军, 胡 渝, 石源伟, 黄 钰

1. 重庆工商大学 食品科学与工程学院, 重庆 400067

2. 重庆市特色农产品加工储运工程技术研究中心, 重庆 400067

摘 要:目的 研究狗脊蕨叶包裹发酵对豆豉品质的影响。方法 以大豆为原料, 未用狗脊蕨叶包裹发酵豆豉为对照, 研究狗脊蕨叶包裹发酵对豆豉感官品质、可溶性蛋白质、粗脂肪、黄酮类物质、水分、氨基态氮和 NaCl 含量变化, 利用 GC-MS 对其所含挥发性风味物质进行定性定量分析。结果 狗脊蕨叶包裹发酵豆豉的感官品质较对照组的更优, 呈现出色泽美观, 颗粒分明, 软硬适中, 彼此间有明显的拉丝状, 且散发出浓郁的醇香味。其可溶性蛋白质、粗脂肪、黄酮类物质和水分含量都显著高于对照组 ($P < 0.05$), 与对照组相比, 每毫升豆豉溶液中可溶性蛋白质的含量增加了约 2.63%, 粗脂肪相对含量增加了 1.56%; 黄酮类物质的相对含量增加了 0.35%; 狗脊蕨叶包裹发酵豆豉样品中共检测出 48 种挥发性物质, 其中大部分为酚类物质和酯类物质, 与对照组比较, 二者的主要区别在于用狗脊蕨叶包裹发酵豆豉中增加了酚类和酯类物质, 是狗脊蕨叶包裹发酵豆豉中新产生的挥发性风味物质, 新增挥发性化合物主要为愈创木酚和麦芽酚、2-己烯-1-醇乙酸酯和亚砷酸三酯(三甲基硅烷基)。结论 蕨类辅助豆豉发酵显著地提高了发酵豆豉的营养价值和风味品质。

关键词:豆豉; 狗脊蕨; 发酵; 品质; 风味物质

中图分类号:TS264.9 **文献标识码:**A **doi:**10.16055/j.issn.1672-058X.2025.0002.002

Study on the Effect of *Woodwardia japonica* Wrapping on Fermentation and Flavor Quality of Douchi

CHANG Haijun, HU Yu, SHI Yuanwei, HUANG Yu

1. School of Food Science and Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

2. Chongqing Engineering Research Center for Processing, Storage and Transportation of Characterized Agro-products, Chongqing 400067, China

Abstract: **Objective** The effect of *Woodwardia japonica* leaves wrapped fermentation on the quality of Douchi was studied. **Methods** Soybeans were used as raw material. The fermented Douchi without *Woodwardia japonica* leaves wrapping was used as the control. The effect of *Woodwardia japonica* leaves wrapping on changes in sensory quality, soluble protein, crude fat, flavonoids, moisture, amino nitrogen, and NaCl contents in fermented Douchi were investigated. The volatile flavor substances in fermented Douchi were qualitatively and quantitatively detected and analyzed by GC-MS. **Results** Fermented Douchi wrapped with *Woodwardia japonica* leaves exhibited superior sensory qualities compared with the control group, showing attractive color, distinct granules, moderate hardness, noticeable filamentous structure, and a rich mellow flavor. Its soluble protein, crude fat, flavonoid content, and moisture were significantly higher than those of the control group ($P < 0.05$). Compared with the control group, the soluble protein content per milliliter of Douchi solution increased by approximately 2.63%, crude fat per milliliter of Douchi solution increased by

收稿日期:2023-02-05 修回日期:2023-04-18 文章编号:1672-058X(2025)02-0009-09

基金项目:重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2024NSCQ-MSX0807);重庆市教委科学技术研究计划重点项目(KJZD-K202200806);重庆市研究生科研创新项目(CYS240549)。

作者简介:常海军(1980—),男,博士,副教授,从事食品加工技术研究。Email:changhj@ctbu.edu.cn.

引用格式:常海军,胡渝,石源伟,等.狗脊蕨叶包裹对豆豉发酵及风味品质影响研究[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2025,42(2):9-17.

CHANG Haijun, HU Yu, SHI Yuanwei, et al. Study on the effect of *woodwardia japonica* wrapping on fermentation and flavor quality of Douchi[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2025, 42(2): 9-17.

1.56%, and the relative content of flavonoids per milliliter of Douchi solution increased by 0.35%. A total of 48 volatile compounds were detected in the fermented Douchi wrapped with *Woodwardia japonica* leaves, predominantly phenolic and ester compounds. Compared with the control group, the main difference between them was that phenolic and ester substances were added in the experimental group wrapped with the *Woodwardia japonica* leaves, which belong to new volatile flavor substances produced by *Woodwardia japonica* leaves wrapped fermented Douchi. The additional volatile compounds mainly included guaiacol, maltol, 2-hexen-1-ol acetate, and trimethylsilyl arsine. **Conclusion** Fermentation of Douchi assisted by ferns significantly enhances its nutritional value and flavor quality.

Keywords: douchi; *Woodwardia japonica*; fermentation; quality; flavor substance

1 引言

狗脊蕨(*Woodwardia japonica*)在我国是使用已久的一味中药材,很早以前在《神农本草经》中就有记录其具有减少镇痛、强壮肝肾的功能,民间记载狗脊蕨具有清热解毒和消肿等功效,主治虫积腹痛,湿热便血,感冒等症,具有抗菌、抗病毒,促凝血作用,抗寄生虫等作用^[1]。狗脊蕨叶中还含有大量的矿物质元素,其中钾、钙、镁、铝的含量较高^[2],狗脊蕨中还含有酚类、甾醇类、黄酮类物质^[3]。

大豆是中国五大粮食作物之一,因营养丰富,故常被称为“植物肉”,经研究证实,大豆中的主要营养物质为大豆蛋白和大豆脂肪,除此之外还有碳水化合物、矿物质、维生素、低聚糖等^[4]。豆豉制作多以黄豆或者黑豆作为原料,经蒸煮发酵而成,豆豉在制作过程中经过微生物的作用不仅有利于提高其营养价值,而且还能产生很多的生理活性物质^[5]。其口味独特、营养丰富,深受广大消费者的喜爱。

在重庆丰都县,民间长期将狗脊蕨辅助用于豆豉发酵过程,但目前未见有狗脊蕨叶包裹辅助用于发酵过程对豆豉品质影响的研究报道,本研究通过对豆豉发酵的感官品质、理化性质、营养成分(可溶性蛋白质、粗脂肪、黄酮类物质)、挥发性风味物质进行研究和测定,从科学角度探究狗脊蕨叶包裹发酵豆豉与传统加工豆豉在其营养和风味品质上的区别,解析当地民间豆豉传统发酵奥秘。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

黄豆:选择成熟度适中、颗粒饱满均匀、无虫蚀、无发霉变质的黄豆,购于重庆市南岸区五公里人人乐超市。狗脊蕨:选择根状茎粗壮、叶片呈披针形大鳞片、叶柄粗且叶脉清晰明显的狗脊蕨,采摘于重庆市丰都县武平镇民强街道德后山。

调味辅料:辣椒面、蒜、芝麻、花椒面、姜、五香粉、白酒。

主要试剂:硫酸铜、酒石酸钾钠、无水乙醚、无水乙醇、石油醚、碘化钾(AR),成都市科隆化学品有限公司;双缩脲试剂等生化试剂,成都市科隆化学品有限

公司。

2.2 仪器与设备

QP2010 气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪(日本岛津公司);固相微萃取(SPME)进样器、50/30 μm 二甲基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头(美国 Supelco 公司);DB-5MS 石英毛细色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm i. d., 0.25 μm)(美国 Agilent 公司)。WBL2521H 榨汁机(广东美的生活仪器制造有限公司);PHS-3C pH 计(上海虹盖仪器仪表有限公司);YP15K-1 电子天平(上海舜守恒平科学仪器);AG-SXT-06 索氏提取器(盐城新明特玻璃仪器有限公司);UV-1900 荧光分光光度计(翱艺仪器(上海)有限公司);HH-S 恒温水浴加热锅(上海江星仪器有限公司)。

2.3 方法

2.3.1 狗脊蕨发酵豆豉工艺流程及操作要点

(1) 工艺流程^[6]。筛选 $\rightarrow$ 浸泡 $\rightarrow$ 蒸煮 $\rightarrow$ 冷却并分组 $\rightarrow$ 发酵 $\rightarrow$ 成品(干豆豉) $\rightarrow$ 调味。

(2) 操作要点。浸泡:大豆用清水浸泡 12 h,待其充分泡发后捞出,将水沥干备用。

蒸煮:浸泡好的黄豆,用大火煮沸后再用小火煮制 4~5 h,直至黄豆煮到软糯为止。黄豆煮好后捞出,待其冷却;

狗脊蕨处理:将狗脊叶洗净晾干备用;

分组处理:按照民间传统做法,待煮制好的大豆温度降至室温后,均分为 6 组,并编号 1—6。1—3 号为实验组,处理方法是选取新鲜狗脊叶直接包裹豆子,再用洁净纸作为第二层包住豆子和狗脊叶,最外层用毛巾包裹后放入恒温发酵箱;4—6 号是对照组,处理方法是直接用两层洁净纸包裹豆子,最外层用毛巾包裹;

发酵:将处理好的大豆放入恒温箱中设置温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 保温发酵,发酵时间控制在 4~7 d 左右(直至观察到豆豉中间出现拉丝状即可);

发酵后处理:将发酵好的豆豉取出,密封于密封罐中或者菜坛中;

调味:成品干豆豉添加适量的调味料制成豆豉产品。调味后豆豉装放置几天后即可食用。

2.3.2 感官评定

感官评价小组由经过培训的 10 人组成(5 男 5

女),运用色泽、状态、硬度、简单风味 4 个指标对发酵豆豉进行感官评价^[7],评分标准见表 1。

表 1 发酵豆豉感官评分标准		
Table 1 Sensory evaluation criteria for fermented Douchi		
项 目	感官评价	得 分
色泽 (25 分)	金黄色,色泽均匀,无黑色颗粒	21~25
	橙色,色泽较均匀,较少黑色颗粒	18~20
	暗黄色,色泽不均匀,较多黑色颗粒	<18
状态 (25 分)	颗粒分明,有明显的拉丝状	21~25
	颗粒黏稠,有可见的拉丝状	18~20
	颗粒干燥,无可见的拉丝状	<18
硬度 (25 分)	颗粒硬度适中,水分含量适中	21~25
	颗粒较硬,水分含量较少	18~20
	颗粒很硬,水分含量很低	<18
风味 (25 分)	呈酱香味,有浓郁的醇香味	21~25
	呈酱香味,有淡淡的醇香味	18~20
	酱香味,无明显的醇香味	<18

2.3.3 理化指标测定

- (1) 可溶性蛋白质含量的测定。参考《GB 5009.5-2016》,采用自动凯氏定氮仪法测定。
- (2) 粗脂肪含量的测定。参考《GB 5009.6-2016》,采用索氏提取法测定。
- (3) 黄酮类物质的测定^[8]。称取 30~40 g 豆豉样品,用稍过量的无水乙醚浸泡脱脂 30 min,脱脂后烘干粉碎备用。将粉碎后的豆豉分别放置于提取管中,加入稍过量的 0.1 mol/L 的盐酸和无水乙醇,用索氏回流提取法回流提取 6~8 次,将回流液进行减压蒸馏,收集得到黄酮类物质粗溶液。向粗溶液中加入少量 0.2 mol/L NaOH 溶液,调节 pH 至中性,中性溶液可使黄酮类物质以沉淀形式析出,进行减压抽滤,得到沉淀即为黄酮类物质,称量。
- (4) 水分含量测定。参考《GB 5009.3-2016》,采用直接干燥法测定。
- (5) 氨基态氮测定。参考《GB5009.235-2016》,采用滴定法测定。
- (6) NaCl 含量测定。参考《GB 5009.44-2016》,采用银量法测定。

2.3.4 挥发性风味成分检测

(1) 挥发性风味成分萃取。将固相微萃取纤维头在气相色谱仪进样口处经过 270 ℃ 老化 1 h 备用。豆豉样品先采用纱布过滤除油,然后用研钵将其研碎,准确称取 1.0 g 粉碎后的样品,放入 20 ml 的顶空瓶中,加入 5 ml 的去离子水和氯化钠,用聚四氟乙烯瓶盖密封;将其放置于 60 ℃ 的恒温水浴锅中平衡 30 min;然后将

老化后的 50/30 μm DVB/ CAR/PDMS 萃取头插入顶空瓶中,推出萃取头距离液面 1 cm 处,于 80 ℃ 恒温吸附 30 min,然后缩回萃取纤维头,从顶空瓶中拔出萃取头,随即将萃取头插入至 GC-MS 进样口,在 250 ℃ 条件下解吸 3 min,同时启动仪器进行数据的采集

(2) GC-MS 条件。GC 条件:DB-5MS 石英毛细色谱柱(30 m×0.25 mm i. d., 0.25 μm);进样方式:分流式,分流比为 10:1;流量控制方式:线速度;载气为高纯氮气,流速为 1 mL/min;升温程序:起始温度 40 ℃,保持 2 min,然后以 10 ℃/min 的速率升温至 300 ℃,保持 5 min。

MS 条件:电子电离源;检测器电压 820 eV;离子源温度 220 ℃;接口温度 280 ℃,全扫描;扫描速率 769 u/s;质量扫描范围 m/z 33~500。

(3) 定性与定量。定性:分析挥发性物质时,将得到的数据在计算机上通过仪器所配置的 NIST 08. LIB 和 NIST 08s. LIB 谱库进行检索和匹配^[9]。

定量:对总离子流量色谱用峰面积归一化定量,得出各组分的相对含量^[10]。

2.4 数据分析及处理

用于统计处理的样品设置 3 个平行组,所有数据用平均值±标准误差表示,利用 SPSS 23.0 进行误差及显著性分析(其中 $P < 0.05$ 为有统计学意义)。

3 结果与分析

3.1 感官品质变化分析

实验样品如图 1 所示,对 A、B 两组的感官品质的评价如图 2 所示。

由图 2 可知,实验组(由狗脊蕨叶包裹)的综合得分较高为 94.2,各品质指标均优于对照组。实验组发酵的豆豉颜色呈现金黄色,色泽美观,颗粒分明,软硬适中,彼此间有明显的拉丝状,且散发出浓郁的醇香味。对照组(未用狗脊蕨叶包裹)自然发酵的豆豉则总体呈偏暗黄色,且有些颗粒甚至变黑,色泽较不均匀,颗粒间较为干燥,较硬,彼此间无明显的拉丝状,且无特殊的醇香味。实验结果表明狗脊蕨叶包裹发酵会影响豆豉的感官品质,感官品质较对照组更优良。

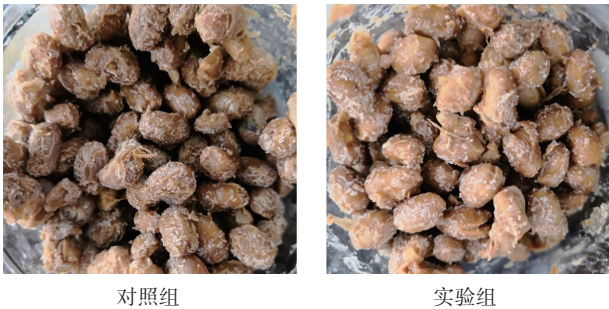


图 1 实验产品

Fig.1 Experimental products

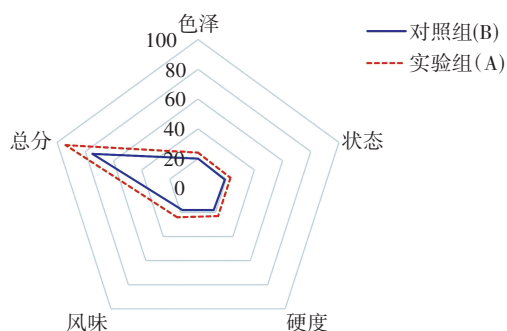


图 2 感官评分雷达图

Fig. 2 Radar diagram of sensory scores

3.2 豆豉理化指标含量

由表 2 可知,实验组的蛋白质、粗脂肪、黄酮类物质和水分含量均显著高于对照组 ($P < 0.05$),对照组和实验组氨基态氮和 NaCl 含量差异不显著 ($P > 0.05$)。以狗脊蕨叶包裹辅助发酵的豆豉在发酵完成后,可溶性蛋白质含量较对照组而言平均增加了 2.63%,增量显著 ($P < 0.05$)。可能原因是狗脊蕨叶的包裹覆盖作用减少了豆豉在发酵过程中的汁液的损失,即减少了可溶性蛋白质的溶解量;狗脊蕨叶中所含的可溶性蛋白在发酵过程中溶解在汁液中,随即向豆豉渗透,增加豆豉中可溶性蛋白质的含量。有报道称在发酵过程中,还存在某些蛋白酶使大豆中的蛋白质水解,增加其水溶性氮含量,即增加了发酵后豆豉中可溶性蛋白的含量,并且降低了大豆的硬度^[11]。

表 2 豆豉各理化品质分析

Table 2 Physical and chemical qualities of fermented Douchi

组 别	蛋白质 含量/%	粗脂肪 含量/%	黄酮类物质 含量/%
对照组	18.48±1.638 ^b	0.64±0.031 ^b	0.13±0.044 ^b
实验组	21.11±2.067 ^a	2.20±0.036 ^a	0.48±0.038 ^a
组 别	水分/%	氨基态氮 (g/100 g)	NaCl(%, 以湿基重)
对照组	30.25±0.985 ^b	0.97±1.202	5.43±0.942
实验组	35.48±1.036 ^a	1.12±0.945	5.21±1.105

注:肩注不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$),以下同。

以狗脊蕨叶包裹辅助发酵的豆豉在发酵完成后,粗脂肪含量由对照组的 0.64% 增加至 2.20%,粗脂肪的相对含量增加了 1.56%,实验结果表明用狗脊蕨辅助发酵的豆豉中粗脂肪的相对含量明显高于对照组中的粗脂肪含量 ($P < 0.05$)。由于大豆本身脂肪含量就较高,在豆豉发酵过程中类脂物在脂肪酶的作用下水解成酯类和醇类,另一部分则氧化反应生成挥发性醇、醛、酸,与此同时醇与酸结合生成芳香族化合物,给予豆制品特有的香气^[12]。狗脊蕨叶包裹的豆豉粗脂肪含量明显多于对照组,原因可能是在发酵过程中狗脊蕨

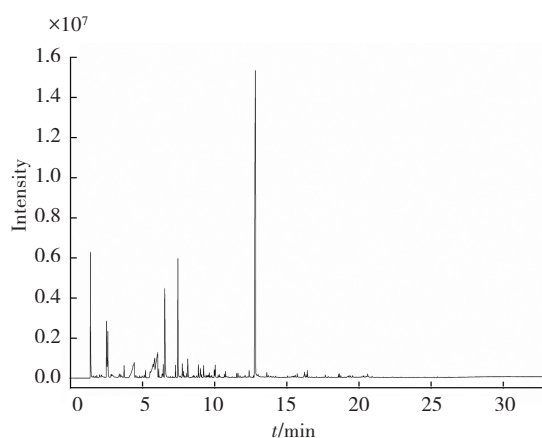
可抑制大豆中脂类化合物的分解,从而提高发酵豆豉的脂类含量。

实验组的黄酮类物质相对含量显著高于对照组 ($P < 0.05$),含量增加了 0.35%,在发酵过程中狗脊蕨叶的结构组织遭到破坏,汁液流出,而大豆在后期发酵过程中大豆中水分挥发,随即大豆吸收狗脊蕨叶流出的汁液,因此狗脊蕨中的黄酮类化合物被大豆吸收,导致发酵后的豆豉中黄酮类化合物含量较高。

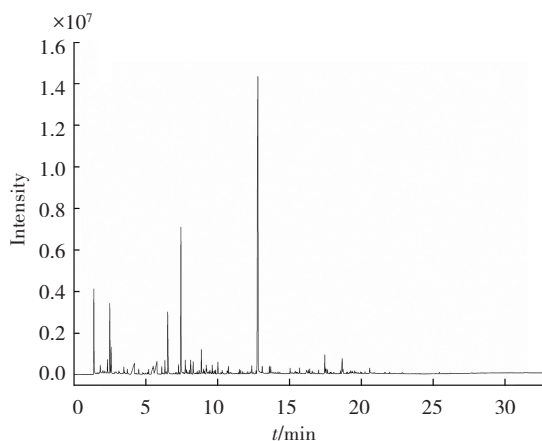
3.3 风味物质的变化

3.3.1 豆豉中挥发性风味物质检测结果

HS-SPME-GC-MS 分析检测发酵豆豉挥发性风味物质的总离子流图见图 3。



(a) A 组样品 (实验组)



(b) B 组样品 (实验组)

图 3 发酵豆豉 HS-SPME-GC-MS 总离子流图

Fig. 3 Total ion flow diagram of fermented Douchi by HS-SPME-GC-MS

GC-MS 分析检测如表 3 所示,在 A 组(实验组)样品中共检测出 48 种挥发性物质,其中醇类 4 种、酚类 2 种、酮类 15 种、醛类 4 种、酸类 6 种、酯类 2 种、吡嗪类 4 种、其他化合物 11 种。在 B 组(对照组)样品中共检测出 51 种挥发性物质,其中醇类 7 种、酮类 12 种、醛类 10 种、酸类 5 种、吡嗪类 2 种、其他化合物 15 种,而酚类和酯类化合物未检出。

表 3 发酵豆豉中挥发性风味化合物的 GC-MS 分析结果
Table 3 GC-MS analysis of volatile flavor compounds in fermented Douchi

编 号	保留时 间/min	CAS 号	中文名称	英文名称	分子式	相对含量/%	
						实验组	对照组
1	1.378	124-38-9	二氧化碳	Carbon dioxide	CO ₂	6.48	5.96
2	1.821	78-84-2	2-甲基丙醛	2-methyl-Propanal	C ₄ H ₈ O	—	0.49
3	2.011	78-93-3	2-丁酮	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	0.22	—
4	2.341	64-19-7	醋酸	Acetic acid	CH ₃ COOH	—	1.00
5	2.492	590-86-3	3-甲基丁醛	3-methyl-Butanal	C ₅ H ₁₀ O	3.66	4.92
6	2.585	96-17-3	2-甲基丁醛	2-methyl-Butanal	C ₅ H ₁₀ O	3.50	1.83
7	3.469	123-51-3	3-甲基-1-丁醇	3-methyl-1-Butanol	C ₅ H ₁₂ O	—	0.40
8	3.711	565-61-7	3-甲基-2-戊酮	3-methyl-2-Pentanone	C ₆ H ₁₂ O	0.65	0.28
9	4.414	79-31-2	2-甲基丙酸	2-methyl-Propanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	3.41	3.18
10	4.503	110-82-7	己醛	Hexanal	C ₆ H ₁₂	—	0.33
11	4.535	1786-94-3	4-哌啶酮 2-烯缩酮	3,6,9,12,15-Pentaoxanonadecan-1-ol	C ₁₄ H ₃₀ O ₆	0.20	—
12	4.964	109-08-0	2-甲基吡嗪	2-methyl-Pyrazine	C ₅ H ₆ N ₂	0.28	—
13	5.118	623-56-3	5-甲基-3-己酮	5-methyl-3-Hexanone	C ₇ H ₁₄ O	0.18	—
14	5.202	17042-16-9	4-甲基-3-己酮	4-methyl-3-Hexanone	C ₇ H ₁₄ O	0.42	0.28
15	5.503	503-74-2	环十二酮,缩氨基硫脲	Cyclododecanone, thiosemicarbazone	C ₁₃ H ₂₅ N ₃ S	—	1.97
16	5.516	10094-40-3	2-己烯-1-醇乙酸酯	acetate-2-Hexen-1-ol	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.67	—
17	5.722	503-74-2	3-甲基丁酸	3-methyl-Butanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	3.72	—
18	6.041	116-53-0	2-甲基丁酸	2-methyl-Butanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	6.59	3.44
19	6.114	110-43-0	2-庚酮	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	0.44	0.44
20	6.413	3268-49-3	甲硫基丙醛	Methional	C ₄ H ₈ SO	—	0.29
21	6.425	106011-12-5	甲氧基苯基肟	methoxy-phenyl-oxime	C ₈ H ₉ NO ₂	1.11	0.84
22	6.532	123-32-0	2,5-二甲基吡嗪	1-Pyrazine-2,5-dimethy	C ₆ H ₈ N ₁	7.97	5.32
23	7.279	928-68-7	6-甲基-2-庚酮	2-Heptanone-6-methy	C ₈ H ₁₆ O	0.66	0.55
24	7.444	100-52-7	苯甲醛	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	7.18	11.07
25	7.748	3391-86-4	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.86	0.84
26	7.836	106-68-3	3-辛酮	3-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	0.40	0.32
27	7.917	111-13-7	2-辛酮	2-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	0.20	—
28	8.046	20296-29-1	3-辛醇	3-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	0.29	0.23
29	8.127	14667-55-1	2,3,5-三甲基吡嗪	trimethyl-Pyrazine	C ₇ H ₁₀ N ₂	1.40	1.20
30	8.290	4313-03-5	2,4-庚二烯醛	(E,E)-2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	—	0.82
31	8.531	6628-81-5	N-(2-甲基丙基)乙酰胺	N-(2-methylpropyl)-Acetamide	C ₆ H ₁₃ NO	0.15	—
32	8.710	100-51-6	苯甲醇	Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	—	0.31
33	8.864	122-78-1	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	0.79	1.65
34	9.008	1561-11-1	(R) 4-甲基己酸	(R)-(-)-4-Methylhexanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.78	—
35	9.084	84534-29-2	3-酮十七烷	3-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	0.17	—
36	9.198	541-05-9	六甲基环三硅氧烷	hexamethyl-Cyclotrisiloxane	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	—	0.49
37	9.224	55429-29-3	亚砷酸三(三甲基硅烷基)酯	Arsenous acid tris(trimethylsilyl) ester	C ₉ H ₂₇ AsO ₃ Si ₃	0.90	—

续表(表3)

编 号	保留时间/min	CAS 号	中文名称	英文名称	分子式	相对含量/%	
						实验组	对照组
38	9.230	89-84-9	苯乙酮	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	—	0.26
39	9.396	13360-65-1	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	3-ethyl-2,5-dimethyl-Pyrazine	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.21	—
40	9.563	90-05-1	愈创木酚	2-methoxy-Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	0.33	—
41	9.617	20098-14-0	2-壬酮	2-Nonanone	C ₉ H ₁₈ O	—	0.51
42	9.623	821-55-6	2-壬酮	2-Nonanone	C ₉ H ₁₈ O	0.24	0.25
43	9.791	78-70-7	芳樟醇	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.21	—
44	9.854	4485-09-0	壬酮	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	—	0.25
45	9.964	118-71-8	麦芽酚	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	0.54	—
46	10.030	60-12-8	苯乙醇	Phenylethyl Alcohol	C ₈ H ₁₀ O	0.86	0.80
47	10.665	693-54-9	2-癸酮	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	0.22	0.46
48	11.518	556-67-2	八甲基环四硅氧烷	octamethyl-Cyclotetrasiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	0.22	0.26
49	11.608	496-16-2	2,3-二氢苯并呋喃	2,3-dihydro-Benzofuran	C ₈ H ₈ O	0.29	0.24
50	12.379	90-27-7	β-甲基苯丁酸	. beta.-methyl-Benzenebutanoic acid	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.40	0.55
51	12.816	120-72-9	吲哚	Indole	C ₈ H ₇ N	37.1	39.74
52	13.100	2363-88-4	2,4-癸二烯醛	2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.43
53	13.605	541-02-6	十甲基环戊硅氧烷	decamethyl-Cyclopentasiloxane	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	0.28	0.50
54	13.695	74630-50-5	9-甲基-1-十一碳烯	9-methyl-1-Undecene	C ₁₂ H ₂₄	—	0.46
55	13.710	6175-49-1	2-十二烷酮	2-Dodecanone	C ₁₂ H ₂₄ O	0.15	—
56	15.041	71579-69-6	3-异丙氧基-1,1,1,7,7,7-六甲基-3,5,5-三(三甲基)	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	C ₁₈ H ₅₂ O ₇ Si ₇	—	0.31
57	15.712	540-97-6	十二甲基环己硅氧烷	dodecamethyl-Cyclohexasiloxane	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	0.16	0.32
58	16.191	6674-22-2	1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯-11-酮	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en-11-one	C ₉ H ₁₆ N ₂	—	0.53
59	16.224	281-29-8	5,7-二甲基-1,3-二氮杂三环(3.3.1.1(3,7))癸烷	5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantane	C ₈ H ₁₄ N ₂	0.58	—
60	16.323	502-69-2	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.18	0.33
61	16.408	16106-95-9	6,11-二甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇	6,11-Dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	—	0.42
62	16.417	7683-64-9	角鲨烯	Squalene	C ₃₀ H ₅₀	0.45	—
63	17.027	556-68-3	十六甲基环十四硅氧烷	hexadecamethyl-Cyclooctasiloxane	C ₁₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈	—	0.25
64	17.456	56134-03-3	(Z,Z)-1,8,11-十七碳三烯	(Z,Z)-1,8,11-Heptadecatriene	C ₁₇ H ₃₀	—	1.20
65	17.547	18302-68-6	棕榈醛,二丁基缩醛	Palmitaldehyde, dibutyl acetal	C ₂₄ H ₅₀ O ₂	—	0.72
66	17.644	50694-26-3	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-十六甲基八硅氧烷	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-Octasiloxane	C ₁₀ H ₅₀ O ₇ Si ₈	—	0.25
67	18.570	18787-63-8	2-十六烷酮	2-Hexadecanone	C ₁₆ H ₃₂ O	0.17	—
68	18.654	629-66-3	2-十九烷酮	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	0.21	—
69	18.665	20905-05-9	4,5-二丙基辛烷	4,5-dipropyl-Octane	C ₁₄ H ₃₀	—	1.67
70	18.727	14852-31-4	2-十六烷醇	2-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	—	0.40
71	20.596	4721-17-9	正十六烷酸	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.20	0.44

注:—表示未检出

对豆豉中所检测到的挥发性风味物质进行归类分析如表 4 所示。

表 4 发酵豆豉中挥发性风味化合物归类分析
Table 4 Classification and analysis of volatile flavor compounds in fermented Douchi

类 别	A 组(实验组)		B 组(对照组)	
	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%
醇类	4	2.22	7	3.40
酚类	2	0.87	—	—
酮类	15	4.54	12	4.46
醛类	4	15.12	10	22.55
酸类	6	15.10	5	8.61
酯类	2	1.57	—	—
吡嗪	4	9.86	2	6.52
其他	11	47.01	15	54.79

注:—表示未检出

3.3.2 狗脊蕨叶包裹发酵对豆豉中挥发性风味物质的影响

在相同发酵条件下,对比 A(实验组)、B(对照组)两组样品,醇类物质的相对含量由 2.22% 增加至 3.40%,酮类物质的相对含量由 4.54%降低至 4.46%,醛类物质的相对含量由 15.12%增加至 22.55%,酸类物质的相对含量由 15.10%降低至 8.61%,吡嗪类物质的相对含量由 9.86%下降至 6.52%,在 B 组样品中未检测出酚类和酯类化合物。A 组样品中酮类、酸类、吡嗪类、酚类和酯类化合物相对含量均高于 B 组样品。

3.3.3 豆豉中特征风味物质分析

对 A、B 组样品中所检测出的挥发性风味化合物种类重复率较高和相对含量较高者确定为主体特征风味物质,其主体特征风味化合物归类与分析分别见表 5 和表 6。

表 5 A 组(实验组)豆豉样品特征风味物质
Table 5 Characteristic flavor substances of group A (experiment group) Douchi samples

化合物种类	化合物名称	气味描述	相对含量/%
酮类	3-甲基-2-戊酮	清新的薄荷香味	0.65
	6-甲基-2-庚酮	具有胡椒薄荷气味	0.66
	2-庚酮	类似香蕉的香气及轻微的药香气味	0.44
	3-辛酮	具有强烈的水果香气及轻微的薰衣草气味	0.40
醛类	3-甲基丁醛	具有类似苹果香味	3.66
	苯甲醛	具有较浓重的苦杏仁香气和焦味	7.18
酸类	2-甲基丙酸	有较为刺激的气味	4.41
	2-甲基丁酸	具有干酪味	6.59
吡嗪类	2,5-二甲基吡嗪	具有淡淡的奶香气味	7.97

表 6 B 组(对照组)豆豉样品特征风味物质
Table 6 Characteristic flavor substances of group B (experiment group) Douchi samples

化合物种类	化合物名称	气味描述	相对含量/%
酮类	2-庚酮	有类似梨的水果香味	0.44
	6-甲基-2-庚酮	具有胡椒薄荷气味	0.55
醛类	3-甲基丁醛	具有类似苹果香味	4.92
	2-甲基丁醛	类似于苹果的香甜气味	1.83
	苯甲醛	具有较浓重的苦杏仁香气和焦味	11.07
酸类	2-甲基丙酸	有较为刺激的气味	3.18
	2-甲基丁酸	具有干酪味	3.44
吡嗪类	2,5-二甲基吡嗪	具有淡淡的奶香气味	5.32

由上述可知,在相同的发酵条件下,豆豉样品中的醛类、酸类、吡嗪类、酚类和酯类化合物的相对含量变化明显,而醇类和酮类化合物的相对含量变化不明显。

结果表明酮类、醇类、吡嗪、苯甲醛、2,5-二甲基吡嗪、2-甲基丁酸和 3-甲基丁酸相对含量较高,是发酵豆豉中重要的挥发性风味物质,陈清婵对米曲霉发酵豆豉

的风味物质进行了研究,其结果显示豆豉中含有 28 中香气活性物质,其中最为重要的也是醛类、酮类、醇类以及吡嗪类化合物^[13]。

酮类物质是发酵豆豉中重要的风味物质,两组样品中都检测到的酮类物质共有 6 种:3-甲基-2-戊酮、4-甲基-3-己酮、2-庚酮、6-甲基-2-庚酮、3-辛酮、2-癸酮。其中 2-庚酮呈现类似梨的水果香气,而用狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉中相对含量较高的 3-甲基-2-戊酮具有清新的薄荷香气,6-甲基-2-庚酮则具有胡椒薄荷香气。

两组样品中都检测到的醇类物质共有 3 种:1-辛烯-3-醇、3-辛醇和苯乙醇。1-辛烯-3-醇具有玫瑰和薰衣草的香气;苯乙醇具有清香的玫瑰花香,常用于香辛料的制作。这几种化合物在其他发酵调味品中也有检出,并被认定为发酵调味品的特征性香味物质^[14]。用狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉中吡嗪的相对含量超过 37%,是豆豉中非常重要的风味物质。吡嗪本身就是一种香料,浓度超高时会呈现粪臭味,但浓度适时有淡淡的香味,为食品安全国家标准规定可允许使用的食用香料。

两组样品中都检测到的醛类物质共有 4 种:3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、苯甲醛和苯乙醛。3-甲基丁醛是一种存在于柑桔中的化合物,有些具有苹果香味;而 2-甲基丁醛是一种存在于苹果中的化合物,以香甜为主;其中用狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉中苯甲醛的相对含量达 7%以上,苯甲醛具有较浓重的苦杏仁香气和焦味,苯甲醛也具有风信子香气,在其他种类发酵豆豉的挥发性风味物质的分析中也有被检测到^[15],而苯乙醛则是一种存在于玫瑰中的化合物,主要呈现樱桃香味^[16]。

李慧认为酯类、醇类、酸类、吡嗪类是细菌型豆豉中主要挥发性风味物质^[17];吡嗪类物质是豆豉中重要的挥发性风味物质之一,具有较弱的芳香性,与吡啶类似^[18]。两组豆豉样品中都检测出的吡嗪类物质共有 2 种:2,5-二甲基吡嗪和 2,3,5-三甲基吡嗪。其中用狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉中 2,5-三甲基吡嗪的相对含量达 7%以上,呈现花香气和巧克力、奶油气味,而 2,3,5-三甲基吡嗪呈现出淡淡的奶香气味。

两组样品中都检测到的酸类物质共有:2-甲基丙酸、2-甲基丁酸、 β -甲基苯丁酸和正十六烷酸,其中丁酸含量较高。在狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉样品中检测出相对含量高达 3.72% 的 3-甲基丁酸,是用于生产香辛料的一种重要的原料,而在对照组中未检出。

酚类物质和酯类物质是狗脊蕨叶包裹发酵豆豉中新产生的挥发性风味物质,新增物质为:愈创木酚和麦芽酚、2-己烯-1-醇乙酸酯和亚砷酸三酯(三甲基硅烷基)。发酵豆制品中的酚类化合物作为香气成分虽含量不高,但其作用较为显著^[19]。酚类化合物都具有特

殊的芳香气味,其中麦芽酚具有焦奶油硬糖的特殊香气,其稀溶液则具有草莓香气。愈创木酚具有发酵的香气,近似有烟熏香味,略带甜味,是决定豆豉制品的重要因素^[20]。酯类化合物是豆豉中重要挥发性风味物质,是食用香精中用量较大的香料之一,散发速度快且距离远^[21]。

4 结 论

基于民间采用狗脊蕨叶包裹发酵豆豉生产,研究发现以狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉的感官品质优于对照组(未用狗脊蕨叶包裹而自然发酵的豆豉),其色泽更美观,颗粒更分明,软硬适中,彼此间有明显的拉丝状,且散发出浓郁的醇香味;以狗脊蕨叶包裹发酵的豆豉中可溶性蛋白质的含量、粗脂肪含量以及黄酮类物质含量均高于对照组,且增量较为显著;GC-MS 分析表明以狗脊蕨叶包裹发酵可影响豆豉的挥发性风味物质,豆豉样品中的醛类、酸类、吡嗪类、酚类和酯类化合物的相对含量变化明显,而醇类和酮类化合物的相对含量变化不明显。确定了发酵豆豉中主体特征风味化合物为 3-甲基-2-戊酮、6-甲基-2-庚酮、2-庚酮、3-辛酮等酮类、吡嗪、苯甲醛、2,5-二甲基吡嗪、2-甲基丁酸和 3-甲基丁酸等酸类物质。相对于传统的豆豉加工工艺而言,民间将药用蕨类辅助豆豉发酵工艺中,不仅是对传统工艺的创新和改良,更显著地提高了发酵豆豉的营养价值。

参考文献(References):

- [1] 殷帅文,何旭梅,王伟,等. 狗脊化学成分及抑制乙酰胆碱酯酶生物活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(6): 958-961.
YIN Shuai-wen, HE Xu-mei, WANG Wei, et al. Constituents and acetylcholinesterase inhibitory activity of Woodwardia japonica[J]. Natural Products Research and Development, 2015, 27(6): 958-961.
- [2] WANG X, WANG M L, CAO J G, et al. Analysis of flavonoids and antioxidants in extracts of ferns from Tianmu Mountain in Zhejiang Province (China)[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 97(3): 137-145.
- [3] LAM T L, LAM M L, AU T K, et al. A comparison of human immunodeficiency virus type-1 protease inhibition activities by the aqueous and methanol extracts of Chinese medicinal herbs[J]. Life Science, 2000, 67(23): 2889-2896.
- [4] 屠大伟,田仕艳,牟韦,等. 豆渣的微生物发酵及应用研究进展[J/OL]. 重庆工商大学学报(自然科学版). 2023-09-12, <https://link.cnki.net/urlid/50.1155.N.20230911.1445.002>.
TU Da-wei, TIAN Shi-yan, MU Wei, et al. Research progress on microbial fermentation and application of soybean

- residue[J/OL]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition). 2023-09-12, <https://link.cnki.net/urlid/50.1155.N.20230911.1445.002>.
- [5] 周秀玲, 杨延川, 刘璐, 等. 豆豉来源的纤溶酶产生菌株的筛选及发酵性能研究[J]. 中国调味品, 2017, 42(7): 41-45.
- ZHOU Xiu-ling, YANG Yan-chuan, LIU Lu, et al. Research on screening and fermentation properties of fibrinolysin producing strains from fermented soya beans[J]. China Condiment, 2017, 42(7): 41-45.
- [6] 郑娟. 金豆豉的发酵工艺研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- ZHENG Juan. The fermentation technology research of gold lobster sauce[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [7] 李恋龙, 高云霞, 杜亚飞. 风味纳豆的制备工艺研究[J]. 生物化工, 2022, 8(1): 122-127.
- LI Lian-long, GAO Yun-xia, DU Ya-fei. Study on the craftsmanship of flavor natto[J]. Biological Chemical Engineering, 2022, 8(1): 122-127.
- [8] 阳梅芳. 柚子黄酮类物质提取、分离及生物特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- Yang Mei-fang. Study on the extraction, separation and biological characteristics of the flavonoids in grapefruit [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [9] 魏晋梅, 罗玉柱, 王继卿, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用法检测小白牛肉的挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2011, 32(9): 73-75.
- WEI Jin-mei, LUO Yu-zhu, WANG Ji-qing, et al. Analysis of odors from veal by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(9): 73-75.
- [10] 常海军, 彭荣, 唐春红. 重庆城口腊肉挥发性风味化合物分析[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 120-126.
- CHANG Hai-jun, PENG Rong, TANG Chun-hong. Volatile flavor compounds of Chongqing Chengkou bacon [J]. Food Science, 2016, 37(4): 120-126.
- [11] 蔡尤林, 杜冰, 余飞, 等. 豆豉营养成分及研究进展[J]. 中国调味品, 2015, 40(6): 119-123.
- CAI You-lin, DU Bing, YU Fei, et al. Research progress of douchi and its nutrient components [J]. China Condiment, 2015, 40(6): 119-123.
- [12] 杨杨, 曾剑华, 王冰, 等. 中国传统发酵豆制品风味物质的研究进展[J]. 大豆科学, 2018, 37(6): 969-974.
- YANG Yang, ZENG Jian-hua, WANG Bing, et al. Research progress on flavor substance of traditional fermented bean products[J]. Soybean Science, 2018, 37(6): 969-974.
- [13] 陈清婵. 米曲霉发酵豆豉挥发性风味成分及其在加工过程中变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- CHEN Qing-chan. Study on the volatile flavor compounds of *Aspergillus oryzae* fermented douchi and its changes during the processing [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011.
- [14] WANAKHACHORNKRAI P, LERTSIRI S. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce[J]. Food Chemistry, 2003, 83(4): 619-629.
- [15] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- SUN Bao-guo. Food flavoring[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [16] 徐学晗, 曹磊, 马江, 等. 两种陇南豆豉的挥发性风味物质分析比较[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(6): 57-65.
- XU Xue-han, CAO Lei, MA Jiang, et al. Volatile components analysis and compare of two Kinds of Longnan Douchi[J]. Food and Fermentation Science and Technology, 2016, 52(6): 57-65.
- [17] 李慧. 混菌型豆豉发酵及风味物质的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2009.
- LI Hui. Study on fermentation and flavor substances of multi-strain douchi [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2009.
- [18] 张鹏飞, 乌日娜, 武俊瑞. 传统发酵大豆制品挥发性成分和微生物多样性的研究进展[J]. 中国酿造, 2018, 37(12): 1-6.
- ZHANG Peng-fei, WU Ri-na, WU Jun-rui. Research advance on volatile components and microbial diversity of traditional fermented soybean products[J]. China Brewing, 2018, 37(12): 1-6.
- [19] 容琦. 发酵豆制品中风味物质的研究进展[J]. 轻工科技, 2018, 34(9): 22-24.
- RONG Qi. Research progress of flavor compounds in fermented bean products[J]. Light Industry Science and Technology, 2018, 34(9): 22-24.
- [20] 邱露, 罗静, 彭家宣, 等. 成都市售豆瓣酱、豆豉的品质和安全性调查及与食盐含量的相关性研究[J]. 中国调味品, 2019, 44(4): 126-129.
- QIU Lu, LUO Jing, PENG Jia-xuan, et al. Study on the quality and safety of soybean paste and fermentation soybean in Chengdu and its correlation with salt content [J]. China Condiment, 2019, 44(4): 126-129.
- [21] 张世仙, 余永华, 张素英. GC-MS 分析自制豆豉中挥发性风味化合物的研究[J]. 中国调味品, 2011, 36(7): 101-104.
- ZHANG Shi-xian, YU Yong-hua, ZHANG Su-ying. Study on the volatile flavor compounds from home-made lobster sauce by GC-MS analysis[J]. China Condiment, 2011, 36(7): 101-104.

责任编辑:陈 芳