

# 山西老陈醋沉淀物的营养成分分析与评价

陈树俊, 赵瑞欢, 康俊杰, 田津瑞, 侯俊仙  
(山西大学生命科学学院, 山西 太原 030006)

**摘要:** 对3种不同品牌的山西老陈醋的沉淀物中水分、蛋白质、脂肪、淀粉、还原糖、总酸等常规营养成分及总多酚、总黄酮、川芎嗪等功能性成分的含量进行测定分析; 并采用氨基酸自动分析仪测定老陈醋沉淀物中17种常见氨基酸的含量。结果表明: 山西老陈醋沉淀物的营养较为丰富, 蛋白质含量最高达14.96%, 氨基酸种类比较齐全, 含有7种人体必需的氨基酸, 组成相对合理, 必需氨基酸占总氨基酸含量比例为22.12%~28.28%, 接近WHO/FAO模式推荐的比值(35.38%), 且鲜味氨基酸比例较高, 均超过50%, 此外总多酚和总黄酮含量较高, 最高分别达10.44 mg/g和14.73 mg/g, 具有开发利用的价值。

**关键词:** 山西老陈醋; 沉淀物; 营养成分; 分析评价

## Analysis and Evaluation of Nutritional Composition of the Sediment in Shanxi Aged Vinegar

CHEN Shu-jun, ZHAO Rui-huan, KANG Jun-jie, TIAN Jin-rui, HOU Jun-xian  
(College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The major nutrients in the sediment of Shanxi aged vinegar such as moisture, protein, fat, starch, reducing sugar, total acid and the functional ingredients such as polyphenols, flavonoids, and tetramethylpyrazine were analyzed as described in the national standard and the literature. Meanwhile, the contents of 17 common amino acids were analyzed by automatic analyzer. The results showed that the sediment of Shanxi aged vinegar contained abundant nutrients, such as 14.96% protein. A full range of amino acids were detected including seven essential ones, with a rational blending. Moreover, the ratio of essential to total amino acids was 22.12%~28.28%, which was close to 35.38% as recommended in the WHO/FAO requirement pattern, and the ratio of flavor amino acids was higher more than 50%. In addition, abundant polyphenols and flavonoids were present in the sediment of Shanxi aged vinegar, showing maximum levels of 10.44 and 14.73 mg/g, respectively, suggesting its development and utilization value.

**Key words:** Shanxi aged vinegar; sediment; nutritional components; analysis and evaluation

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)11-0219-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201411044

山西老陈醋历史悠久、工艺精湛、风味独特, 保健功能多样, 享誉中外。近年来, 山西老陈醋的产量逐年加大, 每年已达30余万 t, 占全国食醋总产量的1/10; 据调查显示, 其生产的副产物——沉淀物的产量占总醋量的5%~10%, 也相应地增加, 一定程度上破坏醋的胶体稳定性, 给产品的感官质量和货架期带来一定影响。迄今, 针对食醋沉淀物的研究大多关注于其成因, 对其中的部分成分如粗蛋白、粗淀粉、多酚类物质进行了简单的测定<sup>[1-4]</sup>, 以此分析出食醋沉淀物是由于酿造食醋的原辅料中淀粉、蛋白质、多酚、纤维素、果胶等大分子物质未完全降解, 在外界因素( $O_2$ 、光照、温度)的影响下, 连同酿造容器及用水带来的金属离子(如 $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等)缓慢地发生一系列化合、凝聚变化而形

成的。或把食醋沉淀物当作废弃物通过离心分离、膜分离、吸附澄清、酶技术等方法尽可能得预防及消除<sup>[4-7]</sup>, 对老陈醋沉淀物一般营养成分、功能性成分、氨基酸等并没有做详细和系统的鉴定, 故对其研究开发非常少, 针对此现状, 对3种不同品牌的山西老陈醋产生的沉淀物的营养成分进行测定, 并对其多酚、黄酮和川芎嗪等功能性成分含量进行测定, 同时也对氨基酸的含量进行测定, 为其开发利用提供一定理论基础和科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

山西老陈醋沉淀物: 选取3种按照老陈醋传统工艺

收稿日期: 2013-07-31

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31171748)

作者简介: 陈树俊(1964—), 男, 副教授, 学士, 研究方向为食品新工艺与食品安全。E-mail: chenshujun515@163.com

生产的不同品牌山西老陈醋, 编号1#、2#、3#, 取陈酿完的醋沉淀混合物, 经3 000 r/min离心, 弃去上清醋液, 醋沉淀物保存备用。

芦丁标准品、盐酸川芎嗪标准品、17种氨基酸混合标准溶液等 美国Sigma公司; Folin-Ciocalteu试剂、茚三酮反应液、没食子酸、葡萄糖等均为分析纯。

## 1.2 仪器与设备

TDL-5型台式离心机 上海安亭科学仪器厂; SB4200DT超声波机 宁波新芝生物科技有限公司; UV-2800型紫外分光光度计 美国尤尼柯仪器有限公司; Waters型高效液相色谱仪(1525系列, 配有2996PDA检测器, Empower工作站, 色谱柱VenusilASB C<sub>18</sub>(4.6 mm×150 mm, 5 μm)) 美国Waters公司; L-8900型氨基酸自动分析仪(配有Hitachi 2622SC-PH离子分析柱(4.6 mm×60 mm)) 日本日立高新技术公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 一般营养成分的测定

水分: 参照GB/T5009.3—2010《食品中水分的测定》方法测定; 脂肪: 参照GB/T5009.6—2003《食品中脂肪的测定》方法测定; 蛋白质: 参照GB/T5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》方法测定; 总酸: 参照GB/T5009.41—2003《食醋卫生标准的分析方法》方法测定; 淀粉: 参照GB/T5009.9—2008《食品中淀粉的测定》方法测定; 还原糖: 参照GB/T5009.7—2008《食品中还原糖的测定》方法测定。

### 1.3.2 总多酚的测定

以40%乙醇为提取剂, 料液比1:15 (m/V), 温度为50℃, 提取时间为30 min, 超声波提取一次。参照文献[8]方法, 以无水没食子酸作为标准物, 在波长765 nm处用紫外分光光度计测定。

### 1.3.3 总黄酮的测定

以40%乙醇为提取剂, 料液比1:15, 温度为50℃, 提取时间为50 min, 超声波提取一次。参照文献[9]方法, 以芦丁作为标准物, 在波长510 nm处用紫外分光光度计测定。

### 1.3.4 川芎嗪的测定

以80%的乙醇, 料液比1:12 (m/V), 提取时间为45 min/次, 超声波提取两次<sup>[10]</sup>, 参照文献[11]方法进行测定。

### 1.3.5 氨基酸的测定

精确称取一定量样品于特制水解管底部, 加6 mol/L盐酸于(110±1)℃水解24 h, 0.02 mol/L盐酸定容, 经0.45 μm滤膜过滤, 上氨基酸自动分析仪测定。

仪器条件: 柱温: 57℃; 反应柱温度: 135℃; 缓冲液流速: 0.4 mL/min; 反应液流速: 0.35 mL/min; 紫外检测波长: 第一通道, 570 nm; 第二通道, 440 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 山西老陈醋沉淀物中的常规营养成分分析

表1 山西老陈醋沉淀物中常规营养成分的含量  
Table 1 Physico-chemical analysis of the sediment in Shanxi aged vinegar

样品	水分含量/%	蛋白质含量/%	脂肪含量/%	淀粉含量/%	还原糖含量/%	总酸含量/%
1#	39.9	13.04	0.94	0.359	2.57	5.55
2#	46.7	6.35	0.88	0.316	3.36	3.54
3#	28.1	14.96	1.14	0.375	3.18	4.99

注: 含量均以沉淀物湿基计。表2同。

由表1可知, 不同的老陈醋沉淀物的主要营养成分存在一定的差异。其中蛋白质的含量都占有较大的比值。据研究, 山西老陈醋制曲原料中蛋白质含量约为17.3%, 酿造原料中含蛋白质含量约为13.7%, 成品醋中蛋白质含量为7.625%左右, 原料蛋白质的利用率为55.7%左右<sup>[12]</sup>, 而老陈醋沉淀物中蛋白质的含量最高可达14.96%, 可见在老陈醋的酿造过程中有相当一部分未利用的蛋白质沉降而成沉淀物。不同生产阶段老陈醋中还原糖的含量为0~5 g/100 mL, 总酸的含量为2~9 g/100 mL<sup>[13]</sup>, 醋沉淀物也含有一定量的还原糖和总酸。

### 2.2 山西老陈醋沉淀物中功能性成分含量

表2 山西老陈醋沉淀物中功能性成分的含量  
Table 2 Functional ingredients of the sediment in Shanxi aged vinegar

样品	总多酚含量/(mg/g)	总黄酮含量/(mg/g)	川芎嗪含量/(mg/g)
1#	9.27	10.13	0.23
2#	4.83	10.22	0.06
3#	10.44	14.73	0.25

由表2可知, 3种不同的老陈醋沉淀物中总多酚和总黄酮含量都较高, 其中3#老陈醋沉淀物中的含量最高, 总多酚达10.44 mg/g, 总黄酮达14.73 mg/g, 远远高于老陈醋醋液中的含量<sup>[14-15]</sup>。此外, 老陈醋中川芎嗪的含量约为34.32~44.14 mg/g<sup>[11]</sup>, 随陈酿时间延长最高可达159.67 mg/g<sup>[13]</sup>, 可见老陈醋沉淀物中川芎嗪的含量极低。

多酚具有很强的抗氧化性, 被称为人类健康的“第七营养素”<sup>[16]</sup>。从结构上看其含有一个或几个苯环, 每个苯环上有一个或多个羟基<sup>[17]</sup>, 它的存在是影响食醋形成沉淀物的主要因素之一; 研究表明, 多酚在食醋生成沉淀的过程中不断地参与, 并从醋液中转移到浑浊沉淀物中, 直至最终醋液中大部分多酚已去除而与其他物质形成沉淀物<sup>[18]</sup>。

黄酮类化合物又称生物类黄酮, 具有多种生理活性功能。据研究, 黄酮类物质具有不稳定性, 影响黄酮类化合物稳定性的因素有温度、光照、pH值、糖类和金属离子<sup>[19]</sup>, 易溶于碱性溶液但难溶于酸性溶液<sup>[20]</sup>, 随着陈

放时间的延长,成品老陈醋中总黄酮含量逐渐减少,抗氧化能力也相应的下降<sup>[15]</sup>。老陈醋醋液呈酸性,且陈酿时间长,故有一部分黄酮类物质从醋液转移至沉淀中。

川芎嗪是一种活性生物碱,可用于药物治疗多种疾病<sup>[11]</sup>。老陈醋沉淀物中川芎嗪的含量低,说明川芎嗪在醋液中比较稳定,不易形成沉淀。

### 2.3 山西老陈醋沉淀物中氨基酸的分析测定和评价

#### 2.3.1 氨基酸种类和含量

**表3 山西老陈醋沉淀物湿基与老陈醋中氨基酸的种类和含量**  
**Table 3 Amino acid contents of Shanxi aged vinegar and its sediment**

氨基酸名称	老陈醋沉淀物中氨基酸含量/(g/100 g)			老陈醋中氨基酸含量平均值/(g/100 mL)
	1#	2#	3#	
天冬氨酸(Asp)	0.99	0.31	0.85	0.035 4
苏氨酸(Thr)*	0.49	0.17	0.38	0.021 9
丝氨酸(Ser)	0.54	0.20	0.40	0.033 1
谷氨酸(Glu)	3.08	1.23	4.44	0.066 2
脯氨酸(Pro)	1.02	0.38	1.19	0.043 7
甘氨酸(Gly)	0.64	0.27	0.63	0.033 1
丙氨酸(Ala)	1.25	0.50	1.19	0.122 5
胱氨酸(Cys)	0.38	0.22	0.38	
缬氨酸(Val)*	0.73	0.31	0.70	0.047 9
蛋氨酸(Met)*	0.15	0.04	0.10	0.011 8
异亮氨酸(Ile)*	0.53	0.20	0.44	0.029 8
亮氨酸(Leu)*	0.75	0.31	0.61	0.077 6
酪氨酸(Tyr)	0.25	0.14	0.22	0.008 5
苯丙氨酸(Phe)*	0.30	0.13	0.26	0.077 6
赖氨酸(Lys)*	0.48	0.14	0.27	0.026 1
组氨酸(His)	0.16	0.06	0.17	0.006 2
精氨酸(Arg)	0.39	0.11	0.24	0.031 5
EAA	3.43	1.30	2.76	0.292 7
TAA	12.13	4.72	12.48	0.672 9
EAA/TAA/%	28.28	27.54	22.12	43.50
EAA/NEAA/%	39.43	38.01	28.40	56.50

注:\*,必需氨基酸;EAA.总必需氨基酸(essential amino acids);TAA.总氨基酸(total amino acids);NEAA.总非必需氨基酸(nonessential amino acids)。

由表3可知,除色氨酸被破坏导致无法检测外,老陈醋沉淀物中共检测出17种氨基酸,均含有7种人体必需的氨基酸,显著高于老陈醋中各种氨基酸的含量<sup>[21]</sup>。其中谷氨酸的含量均最高,其次是丙氨酸,蛋氨酸的含量最低。必需氨基酸与总氨基酸的比值分别为28.28%、27.54%和22.12%,虽然没有老陈醋中的比值43.50%高,但接近WHO/FAO模式推荐的比值(35.38%)<sup>[22]</sup>。可见,老陈醋沉淀物中氨基酸种类齐全,且相对含量也较高,3#老陈醋沉淀物中氨基酸总量最高达12.48%,氨基酸的比例基本合理。

#### 2.3.2 醋沉淀物中氨基酸的综合评价

为更好地分析这3种醋沉淀物的营养价值,进一步比较醋沉淀物中必需氨基酸的组成与FAO/WHO模式中必需氨基酸的组成,并分析鲜味氨基酸的组成。以WHO/FAO标准模式为对照,计算老陈醋沉淀物中各氨

基酸同总氨基酸的比值,结果见表4,3种老陈醋沉淀物中各氨基酸同总氨基酸的比值存在一定的差异,3种老陈醋沉淀物的第一限制性和第二限制性氨基酸分别是色氨酸、赖氨酸,除了这两种氨基酸外,其余必需氨基酸的比例均接近WHO/FAO标准模式,有的甚至高于WHO/FAO标准模式,说明3种老陈醋沉淀物的必需氨基酸比例都比较合理,具有一定的食用价值。

**表4 老陈醋沉淀物中必需氨基酸的组成及其占总氨基酸的比例**  
**Table 4 Ratios of essential to total amino acids in the sediment in Shanxi aged vinegar**

样品	%							
	Thr	Met+Cys	Val	Ile	Leu	Phe+Tyr	Lys	Try
1#	4.04	4.37	6.02	4.37	6.18	4.53	3.96	
2#	3.60	5.51	6.57	4.24	6.57	5.72	2.97	
3#	3.04	3.85	5.61	3.53	4.89	3.77	2.16	
WHO/FAO标准模式	4.0	3.5	5.0	4.0	7.0	6.0	5.5	1.0

**表5 老陈醋沉淀物中鲜味氨基酸的组成**  
**Table 5 Flavor amino acid composition of the sediment in Shanxi aged vinegar**

样品	鲜味氨基酸总量/(g/100 g)	鲜味氨基酸占总氨基酸百分比/%
1#	6.35	52.35
2#	2.42	51.27
3#	7.35	58.89

鲜味氨基酸由5种氨基酸组成,分别是丙氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、精氨酸和甘氨酸,其中谷氨酸鲜味最强<sup>[23]</sup>。由表5可知,3种老陈醋沉淀物的鲜味氨基酸的比例都超过50%,含量丰富,说明老陈醋沉淀物食用品质良好。

## 3 结 论

分离出的山西老陈醋沉淀物为浓稠的泥状,其色泽呈黑褐色,有光泽,具有浓郁的醋香,食而绵酸,微咸。通过对3种品牌山西老陈醋沉淀物的营养成分分析,山西老陈醋沉淀物营养成分多样,蛋白质含量较高,氨基酸种类较齐全,比例基本合理,且鲜味氨基酸含量丰富,具有食用价值。此外,老陈醋沉淀物中还含有较高的黄酮、多酚等功能性成分,具有一定的保健功能和药用价值。综上所述,老陈醋的沉淀物具有开发利用的价值。

### 参考文献:

- [1] 田瑜.食醋非生物性返混的研究[J].中国酿造,2003,12(2):12-15.
- [2] 贾莉,郝林.老陈醋浑浊沉淀问题的研究[J].中国调味品,2003,12(6):19-21.
- [3] 贾昊昱,田瑜.食醋中的蛋白质对食醋浑浊沉淀的影响[J].中国酿造,2000,9(1):4-6.
- [4] 贾莉.应用酶技术解决山西老陈醋浑浊沉淀的研究[D].太谷:山西农业大学,2003.

- [5] 荣学泽, 赵利萍. 离心分离技术在处理食醋沉淀中的作用[J]. 山西食品工业, 2001, 3(1): 28-29.
- [6] 赵连俊. 不同澄清剂在消除酿造食醋二次沉淀上的应用[J]. 江苏调味副食品, 2009, 26(1): 22-23.
- [7] 刘有智, 谷磊, 申红艳, 等. 无机陶瓷膜澄清食醋工艺研究[J]. 化学工程, 2007, 35(7): 35-37.
- [8] WANG Ling, JIAO Shirong, LEI Menglin, et al. Study on extraction of polyphenols from *Punica granatum* Linn. peel and its antibacterial activity[J]. Medicinal Plant, 2010, 1(7): 38-40.
- [9] LIANG Xiaofeng. Extraction technology of flavonoids from *Ginkgo biloba* L. shells[J]. Medicinal Plant, 2012, 3(10): 64-69.
- [10] 马琳, 王秀杰, 张坚. 中药川芎中川芎嗪提取工艺优化的探索[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(12): 3057-3058.
- [11] 张少飞, 李婷, 彭晓光. 高效液相色谱法测定山西老陈醋中的川芎嗪[J]. 食品工程, 2009, 15(2): 43-45.
- [12] 陈树俊, 苏静, 张海英. 山西老陈醋功效成分的研究进展[J]. 农产品加工: 创新版, 2009, 17(12): 45-49.
- [13] 贺鹏飞, 李婷, 彭晓光, 等. 山西老陈醋生产过程中川芎嗪含量变化规律的研究[J]. 食品工程, 2011, 17(2): 54-56.
- [14] 陈树俊, 苏静, 刘诚, 等. 老陈醋生产过程中总多酚、总黄酮含量及清除自由基能力的分析[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 158-162.
- [15] 闫霞, 郝林. 山西老陈醋抗氧化物质含量及其分析[J]. 中国酿造, 2009, 18(10): 140-143.
- [16] 王洁. 多酚-蛋白质相互作用的影响因素及其功能特性研究进展[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(3): 91-96.
- [17] FRAGA C G, GALLEANO M, VERSTRAETEN S V, et al. Review: basic biochemical mechanisms behind the health benefits of polyphenols[J]. Medicinal Plant, 2010, 31(8): 435-445.
- [18] 杨铎武, 秀琴吕, 福春. 关于液醋返浑的一些因素浅论[J]. 中国调味品, 1995, 5(5): 21-23.
- [19] TAO Yongyuan, GAO Shunyu, SHU Kangyun, et al. Extraction technology and stability of flavonoids from *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*[J]. Medicinal Plant, 2010, 1(11): 67-70.
- [20] 董彩军, 李锋. 黄酮类化合物的研究进展[J]. 农产品加工: 学刊, 2010(2): 65-69.
- [21] 吴洁婷, 刘春平, 陈素娟. 地理标志产品山西老陈醋中氨基酸研究[J]. 现代科学仪器, 2011, 2(1): 98-100.
- [22] 庄平, 宋超, 章龙珍. 舌虾虎鱼肌肉营养成分与品质的评价[J]. 水产学报, 2010, 34(4): 559-599.
- [23] GUO Mengzhe, LI Jianwei, WU Shihua, et al. Analysis of amino acids in the flowers of *Fritillaria thunbergii* Miq[J]. Medicinal Plant, 2011, 2(2): 36-37; 56.