

# 高含量 $\gamma$ - 氨基丁酸和 D - 手性肌醇苦荞醋的研制

胡俊君, 李云龙, 李红梅, 何永吉, 边俊生, 仪鑫

(山西省农业科学院农产品加工研究所, 山西太原 030031)

**摘要:**苦荞麦经发芽萌动, 可显著提高籽粒中生物活性成分含量。将酿醋原料苦荞麦发芽萌动后, 采用生料发酵与山西陈醋传统工艺相结合, 不经熏培, 研制高含量  $\gamma$  - 氨基丁酸和 D - 手性肌醇苦荞醋。结果表明: 研制的产品色泽纯正协调, 滋味地道醇厚, 其中  $\gamma$  - 氨基丁酸含量可达到 234 mg/100 mL, D - 手性肌醇含量达到 75.05 mg/100 mL, 是市场上现有产品的相对含量 3 倍和 10 倍以上, 在抗氧化、软化血管、降血糖、调节血脂等方面的生理功效明显增强。

**关键词:** 萌发;  $\gamma$  - 氨基丁酸; D - 手性肌醇; 苦荞醋

**中图分类号:** TS 264.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 7561 (2017) 06 - 0010 - 03

## Development of buckwheat vinegarriching in $\gamma$ - amino butyric acid and D - chiro - inositol

HU Jun - jun, LI Yun - long, LI Hong - mei, HE Yong - ji, BIAN Jun - sheng, YI Xin

(Agricultural Products Processing Institute, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan Shanxi 030031)

**Abstract:** Germination process can significantly improve the contents of bioactive components in buckwheat. Buckwheat vinegar with high content of GABA and D - chiro - inositol was developed by fermenting uncooked material combined with traditional fermentation of Shanxi vinegar without being smoked. The results showed that the products had pure harmony colour, mellow taste, with high content of GABA to 234 mg/100 mL, and D - chiro - inositol to 75.05 mg/100 mL, which were 3 and 10 times more than existing products with the same type in the market, respectively. So the physiological functions of this product were enhanced remarkably in antioxidation, soften blood vessels, lowering blood sugar and blood lipid.

**Key words:** germination;  $\gamma$  - aminobutyric acid (GABA); D - chiro - inositol; buckwheat vinegar

山西老陈醋是中国四大名醋之一, 有着 300 多年的历史。由于山西老陈醋独特的“蒸、酵、熏、淋、陈”酿造工艺, 使之形成了特有的色、香、味、体风格。苦荞麦是一种粮药兼用珍贵作物资源, 属于蓼科 (*Polygonaceae*)、荞麦属 (*Fagopyrum Mil1*) 的双子叶作物<sup>[1]</sup>, 其蛋白质含量高, 氨基酸比例较为平衡, 生物效价明显高于其他谷物, 成为现代营养学研究热点之一。研究表明, 萌发处理能够降低荞麦植酸含量, 提高磷、钙、铁、锌等矿质元素的吸收利用率<sup>[2-3]</sup>。提升荞麦脂肪酸的营养价值, 且芦丁含量

亦有所增加<sup>[4-5]</sup>, 提高荞麦中  $\gamma$  - 氨基丁酸 (GABA) 和 D - 手性肌醇 (D - CI) 含量<sup>[6]</sup>, 因此, 萌发处理已被广泛用于改善和提高荞麦的营养保健价值。

生料发酵是指将原料粉碎后直接进行糖化和发酵的工艺, 在酿造过程中因为未杀灭原料本身存在的多种微生物, 有效保留了原料中天然酶活力, 与添加的微生物酶源共同进行发酵, 发挥“群微共酵”作用, 不仅能够有效保存原料的各种营养物质, 还可以使醋的风味更加丰富独特<sup>[7]</sup>。

将酿醋原料苦荞麦进行萌发处理, 采用生料发酵和山西老陈醋传统生产工艺相结合, 不经熏培并优化工艺参数, 以提高酿造过程微生物对 GABA、D - CI 等功能成分的转化和富集, 旨在为开发高含量 GABA 和 D - CI 的苦荞醋提供有益实践。

收稿日期: 2017 - 05 - 31

基金项目: 国家现代农业(燕麦荞麦)产业技术体系项目(CARS - 08 - D - 2); 山西省财政支农项目(LSCP2015 - 01); 山西省科技攻关项目(20150311021 - 1)

作者简介: 胡俊君, 1980 年出生, 男, 助理研究员。

通讯作者: 李云龙, 1979 年出生, 男, 硕士, 副研究员。

## 1 材料与方

### 1.1 材料及仪器

苦荞麦(黑丰1号):左权县龙鑫种植农民专业合作社;麸皮、稻壳、大曲:山西潞安集团瑞福莱醋业有限责任公司提供。

酿酒高活性干酵母:安琪酵母股份有限公司;纤维素分解酶:宁夏和氏璧生物技术有限公司;糖化酶:山东隆科特酶制剂有限公司;化学试剂均为国产分析纯试剂。

发芽转筒:山西省农业科学院农产品加工研究所自制;HH-2 恒温水浴锅:苏州威尔实验用品有限公司;UV-2802PC 紫外可见分光光度计:美国 UNICO 公司;Agilent 1100 液相色谱仪、Agilent 7820 GC 气相色谱仪:美国 Agilent 科技公司。

### 1.2 分析方法

1.2.1 氨基酸态氮:按 GB/T 5009.39—2003 法进行测定;总酸、还原糖:按 GB 19777—2005 法进行测定;不挥发酸、总酯、可溶性无盐固形物:按 GB 18187—2000 法进行测定。

1.2.2 总黄酮:按 GB/T 19777—2013 附录 C 总黄酮的检测方法进行测定。

1.2.3 总酚测定:可见分光光度法,测定波长 720 nm,以没食子酸为标准制作工作曲线,计算含量。

1.2.4 GABA 测定<sup>[8]</sup>:OPA 柱前自动衍生-荧光检测法,色谱柱:Hypersil BDS C18(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相:A 为 1.6 g NaAC·3H<sub>2</sub>O,pH 6.70,1 000 mL;B 为 1.6 g NaAC·3H<sub>2</sub>O,V(水):V(甲醇):V(乙腈)=1:2:2 为溶剂,pH 6.70,1 000 mL;流速:1.0 mL/min,柱温:40℃;荧光检测器,λEx:250 nm,λEm:410 nm。

1.2.5 D-CI 测定:柱前衍生化 RP-HPLC 测定法,以苯甲酰氯为衍生化试剂,Hypersil BDS C18 色谱柱为固定相,V(甲醇):V(水)=85:15 为流动相,DAD 检测器,检测波长 230 nm。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 工艺流程<sup>[9]</sup>

苦荞麦→清杂→浸泡→发芽萌动→活化处  
理→晾干→碾压

大曲  
混合酶

}→酒精发酵  
↓

产品←包装←灭菌←晒醋←淋醋←养醋←醋酸发酵

#### 1.3.2 操作要点

1.3.2.1 原料发芽萌动 苦荞麦经清杂后,进行发芽萌动、活化处理<sup>[6]</sup>。

1.3.2.2 碾压 活化处理后的苦荞麦,晾干用对辊机进行碾压,以便达到挤破的目的。

1.3.2.3 酒精发酵 按照原料配比,添加麸皮、大曲、纤维素分解酶、糖化酶、酵母以及水,充分搅拌后进行边糖化边发酵,将室温控制在 25~30℃,料温为 28~33℃,每日早晚各翻拌 1 次,前 3 天为敞口发酵,然后进行厌氧发酵,密闭发酵 18 d。发酵结束后,要求酒精度达到 10%~15%,酸度在 0.5~1.0 g/100 mL 之间。

1.3.2.4 醋酸发酵 将发酵好的酒精缸打开,进行充分搅拌,然后加入麸皮(小麦、甜荞)、谷糠,翻拌均匀,质量要求:水份 60%~65%,酒精度 5.0~6.0。然后移入醋酸发酵缸内,接火醋。每天早晚进行翻醋,醋酸发酵为 8~10 d。

1.3.2.5 养醋 将成熟的醋醅移到大缸内装满踩实,并用塑料布封严,密封陈酿 30~45 d,不进行熏醋工艺。

1.3.2.6 淋醋 淋醋做到浸到、闷到、细淋、淋净、稍要分清(头稍、二稍、三稍)这几个要素。将淋好的醋,放入陈酿缸内,在太阳玻璃房内进行日晒,使半成品醋的挥发酸挥发、水分蒸发,酸度达到 6 度以上,进行调配、灭菌、检测、包装、成品。

## 2 结果与分析

### 2.1 苦荞麦发芽萌动前后功能成分含量的变化

苦荞麦发芽萌动前后生物活性成分含量的变化情况如表 1。从表 1 可以看出,发芽萌动后,苦荞麦原料中的各种生物活性成分含量有所增加,特别是 GABA 和 D-CI 含量增加更明显,GABA 含量萌动后是未处理前的 20 倍左右,D-CI 的含量也增加了 6 倍左右。苦荞原料中 D-CI 主要是以分子量较大的衍生物——荞麦糖醇形式存在,游离的 D-CI 含量才为 0.06%,发芽萌动中原料内源酶被激活,将原有的大分子降解为分子量更小的活性物质 D-CI,使其含量增加;而 GABA 是广泛分布于动植物中的一种非蛋白质氨基酸,由谷氨酸经谷氨酸脱羧酶(GAD)催化反应而来,因在逆境条件下,均可提高谷物籽粒内源 GAD 活性,导致 GABA 含量增加<sup>[10-12]</sup>,而本实验原料发芽萌动过

程中采用一定浓度的乙醇处理(逆境),使内源GAD活性增强,提高了GABA含量。可见,萌动活化处理可以提高苦荞麦原料中的生物活性成分,对研制高含量生物活性成分的荞麦产品具有很重要的意义。

表1 苦荞麦发芽萌动前后生物活性成分含量

项目	总黄酮 /(g/100 g)	总酚 /(g/100 g)	GABA /(mg/100 g)	D - CI /(g/100 g)
苦荞麦萌动前	1.85 ± 0.05	1.22 ± 0.03	2.44 ± 0.06	0.06 ± 0.01
苦荞麦萌动后	2.41 ± 0.04	2.75 ± 0.05	40.08 ± 1.52	0.41 ± 0.02

### 2.2 苦荞醋感官评价

所试制的苦荞醋按表2指标进行感官评价。采用生料发酵工艺,不但可节约能源,减少设备投资,而且由于在酿造过程中未杀灭原料中本身带有的多种微生物,它们在糖化发酵过程中起了“群微共酵”的作用,产生多种次级代谢产物,从而使成品醋的风味更具有特色。且从实验可知,产品不经过熏醅工艺处

理,经过养醅后醋色泽也为老陈醋特有的深褐色。

表2 苦荞醋的感官评价指标

项目	评价标准
色泽	具有山西醋特有的色泽。
香气	具有食醋特有香气,无不良气味。
滋味	酸味柔和,醇香不涩,无异味。
形态	澄清,有少量沉淀物。

### 2.3 苦荞醋理化指标与功能成分

苦荞醋的理化指标如表3所示,苦荞醋功能成分含量如表4所示。从表3和表4可以看出,所试制的苦荞醋符合国家食醋标准,且苦荞醋中功能成分含量均高于市场上销售的苦荞醋,其中总黄酮含量达到了149.24 mg/100 mL,是对照品的2倍左右,GABA的含量为234.00 mg/100 mL,是对照品的3倍左右,D - CI的含量为75.05 mg/100 mL,是对照品的10倍左右。试制苦荞醋中功能活性成分高的原因一方面与将原料发芽萌动活化处理有关,另一方面与酿造过程中,不经熏醅有关<sup>[7]</sup>。

表3 苦荞醋的理化指标

产品	总酸(以乙酸计) /(g/100 mL)	不挥发酸(以乳酸计) /(g/100 mL)	还原糖(以葡萄糖计) /(g/100 mL)	氨基酸态氮(以氮计) /(g/100 mL)	可溶性无盐固形物 /(g/100 mL)
按GB/T 19777 制备的醋	≥6.00	≥2.00	≥2.00	≥0.20	≥9.00
试制苦荞醋	6.45 ± 0.08	3.27 ± 0.06	3.16 ± 0.07	0.47 ± 0.02	16.49 ± 0.98

表4 苦荞醋功能成分含量

产品	总黄酮/ (mg/100mL)	总酚/ (mg/100mL)	GABA/ (mg/100mL)	D - CI/ (mg/100mL)
对照(市售苦荞醋)	75.35 ± 1.75	110.8 ± 2.09	79.05 ± 1.82	6.85 ± 0.09
试制苦荞醋	149.24 ± 2.06	129.00 ± 1.97	234.00 ± 3.46	75.05 ± 1.83

### 3 结论

苦荞麦经发芽萌动,可以明显提高酿醋原料中生物活性物质含量。以萌动后的苦荞麦为主要原料,采用生料发酵和传统老陈醋生产工艺相结合,不经熏醅,可制出高GABA和D - CI含量的苦荞醋。在抗氧化、软化血管、降血糖、调节血脂等方面的生理功效将会明显增强,下一步将实验证实其功效。

#### 参考文献:

[1] 顾尧臣. 小宗粮食加工(四)一荞麦加工[J]. 粮食与饲料工业, 1999(7): 19 - 26.  
 [2] Ikeda K, Arioka K, Fujii S, et al. Effect on buckwheat protein quality of seed germination and changes in trypsin inhibitor content[J]. Cereal Chemistry, 1984, 61(3): 236 - 238.

[3] 张超, 黄卫宁, 卢艳. 荞麦芽营养及生产研究进展[J]. 粮食与油脂, 2005(5): 9 - 11.  
 [4] 张美莉, 吴继红, 赵镭, 等. 苦荞和甜荞萌发后脂肪酸营养评价[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(3): 44 - 47.  
 [5] 陈鹏, 李玉红, 刘春梅, 等. 荞麦芽营养成分分析评价[J]. 园艺学报, 2003, 30(6): 739 - 741.  
 [6] 陕方, 边俊生, 林汝法, 等. 一种提高荞麦中功效活性成分的方法: 中国, 200810079533. 8[P]. 2010 - 06 - 22.  
 [7] 李云龙, 胡俊君, 李红梅, 等. 苦荞醋生料发酵过程中主要功能成分的变化规律[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 218 - 225.  
 [8] 李云龙, 陕方, 胡俊君. 高效液相色谱法测定老陈醋中的γ - 氨基丁酸[J]. 食品工业科技, 2012, 33(5): 328 - 329, 362.  
 [9] 李云龙, 李红梅, 胡俊君, 等. 一种富含功能活性因子的萌动荞麦醋及其制备方法: 中国, 201510769585. 8[P]. 2016 - 01 - 20.  
 [10] 田小磊, 吴晓岚, 张蜀秋, 等. γ - 氨基丁酸在高等植物逆境反应中的作用[J]. 生命科学, 2002, 14(8): 215 - 219.  
 [11] Baum G, Lev - Yadum S, Fridmann Y, et al. Calmodulin binding to glutamate decarboxylase is required for regulation of glutamate and GABA metabolism and normal development in plants[J]. EMBO J., 1996, 15: 2988 - 2996.  
 [12] Catherine P, Scott - Taggart, et al. Regulation of γ - aminobutyric acid synthesis in situ by glutamate decarboxylase[J]. Physiologia Plantarum, 1999, 106: 363 - 369. 