

醋浸后大豆成分的变化及其营养学意义

刘曼西 陈 芬

(华中科技大学生命科学与技术学院 ,武汉 430037)

摘 要 醋和大豆是公认的保健食品 ,我国民间早有关于服用醋泡大豆能预防多种疾病的说法 ,但是缺乏实验证据。文中分析了醋浸泡后大豆与醋液中的主要营养成分的变化 ,结果表明 ,醋浸泡导致大豆粗蛋白质、可溶性蛋白质和总氨基酸的含量降低 ,可溶性总糖、还原性糖、低分子质量肽和粗蛋白中的氨基酸总量显著增加 ,醋大豆中必需氨基酸/非必需氨基酸比值稍微降低 ,但是组氨酸增加 ,饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸的相对含量下降 ,多不饱和脂肪酸相对含量显著升高。此外总黄酮的含量与种类也发生了很大的变化。文中根据已有的科学研究 ,讨论了上述变化的营养学或生理学意义。

关键词 大豆 ,醋 ,糖 ,脂肪酸 ,氨基酸

大豆富有营养价值 ,是重要的粮食作物。醋作为天然发酵产品有许多保健功能 ,并很早就用于中药调制和配方中。醋浸泡的大豆即醋大豆则是流传于民间的一项发明 ,人们相信醋大豆能软化血管和预防疾病。某些临床试验报告和动物实验也显示醋大豆制品能降低受试者的血压、胆固醇和甘油三酯^[1,2]。但是关于大豆在醋浸过程中的变化的报告却仅限于植物凝集素等有害物质和某些与感官相关的指标 ,如酸度等^[3]。华中科技大学生命科学与技术学院曾报告过醋浸对大豆的植物雌激素——金雀花素的含量的变化的影响^[4]。本文拟进一步分析醋浸后大豆主要营养成分的变化 ,以获得能够支持醋大豆的保健作用的科学证据。

1 材料与amp;方法

1.1 材 料

东北大豆购自当地集贸市场。食醋为山西晋中市榆次涌醋厂(A)和佛山市海天调味食品有限公司生产的白醋(B)。其中 ,A 含水、食用醋酸、鲜味剂 ,总酸度(40 ± 5)mg/mL。B 含水、食用醋酸、白酒、食盐 ,总酸度 35 mg/mL。

所有试剂均为分析纯。

1.2 醋大豆和对照大豆样品的制备

将白醋 A 和 B 以体积比 2 :1 混合。称取 500 g 大豆 ,无菌水冲洗干净 ,滤干 ,浸泡在 1.5 L 该白醋混合液中。静置 28 d ,过滤 ,分别收集大豆(以下称醋大豆)和滤液(以下称醋大豆液)。留取少量未浸泡白醋混合液作为对照(以下称食醋)。

称取 250 g 大豆 ,无菌水冲洗干净后 ,根据醋大豆对水分的吸胀率 ,加入足量无菌水。待吸胀完全 ,收集大豆(以下称大豆)。

将上述样品粉碎并置于 - 10℃ 冰箱保存备用。

1.3 糖与可溶性蛋白质的测定

准确称取新鲜醋大豆粉和大豆粉各 10 g ,加入一定量的 pH7.2 磷酸盐缓冲液 ,在研钵中研磨 ,12 000 r/min 离心 ,收集上清液。取少量上清液测定总糖和还原糖 ,其余按体积比 1 :3 加入无水乙醇 ,在 - 20℃ 中静置 0.5 h ,沉淀蛋白质 ,离心分离得到沉淀 ,真空抽滤除去乙醇。用 0.2 mol/L pH7.2 的磷酸缓冲溶液溶解沉淀 ,即得到醋大豆液的可溶性蛋白质。

总糖测定用蒽酮法 ,还原糖测定用 3 ,5-二硝基水杨酸法(DNS 法)。可溶性蛋白质的定量测定用考马斯亮蓝染色法^[5]。可溶性蛋白质的聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)按文献[7] ,

第一作者 大学毕业 教授。
收稿时间 2003 - 10 - 20

分离胶浓度为 7.5 % ,浓缩胶浓度为 3 % 。电泳时间 12 h。

1.4 总蛋白和氨基酸组成的测定

准确称取一定量的新鲜大豆粉和醋大豆粉 ,110℃ 恒温干燥脱水并恒重 ,计算样品含水量。准确称取该干大豆粉和干醋大豆粉各 0.50 g 于凯氏烧瓶中 ,进行微量凯氏(Kjeldahl)定氮测定^[5] 根据含氮量计算总蛋白。

新鲜醋大豆粉和大豆粉用 6 mol/L HCl , 110℃ 完全水解 ,HPLC 法(农业部武汉食品质量监督检验测试中心设备)测定其氨基酸组成。

1.5 脂肪酸的测定

准确称取经 70℃ 恒温干燥的醋大豆粉和大豆粉各 4 g ,加入 100 mL 正己烷 , 25℃ 振荡提取 3 h 后 ,真空抽滤。按该法提取 3 次 ,滤渣用正己烷洗涤后弃去。合并滤液和洗涤液 ,在旋转真空蒸发仪上去除正己烷 ,得到黄色清亮的油层。加入一定体积的 0.5 % 的 KOH-CH₃OH 溶液 2 mL ,在 100℃ 水浴中加热水解 15 min ,再加 14 % 的 CH₃OH-BF₃ 溶液 2 mL , 60℃ 水浴中振荡 2 min ,冷却 ,加饱和 NaCl 溶液 2 mL ,振荡 ,离心 ,取上清液 ,加入正己烷萃取 ,分层 ,取正己烷层用于气相色谱分析。色谱条件如下 :载气类型 N₂ ,载气流量 30 mL/min ,进样量 0.5 μL ,柱温 200℃ 恒温 ,检测器 FID ,灵敏度 :3 ,氢气(mL/min) :30 ,空气(mL/min) :300 ,进样器 :分流。

1.6 总异黄酮的测定

称取新鲜醋大豆粉和大豆粉各 20 g ,加入 100 mL 体积分数 80 % 乙醇 ,振荡 ,混合均匀 ,在 55℃ 水浴中提取 3 h ,真空抽滤 ,依照此法提取 3 次 ,滤渣用体积分数 80 % 的乙醇洗涤弃去 ,合并滤液和洗涤液 ,在 85℃ 水浴中浓缩。

对上述乙醇提取物和醋大豆液、食醋分别进行 HPLC 色谱、聚酰胺薄层色谱和紫外波长扫描分析。HPLC 色谱条件如下 (φ4.6×250) mm C18 柱 ,流动相为 V(甲醇) : V(水) = 3 : 1 ,流速 0.5 mL/min ,检测波长为 266 nm。聚酰胺薄层色谱展开系统为 V(甲醇) : V(乙酸) : V(水) = 50 : 1 : 1。在 365 nm 紫外灯的反射光下

及 300 nm 紫外灯的透射光下观察层析分离结果。紫外波长扫描范围为 220 ~ 380 nm。

2 结 果

2.1 醋大豆与大豆中的糖与可溶性蛋白质的比较

大豆、醋大豆、醋大豆液和食醋的可溶性总糖、还原糖、可溶性蛋白质的含量如表 1 所示。

表 1 醋大豆与大豆中的糖与可溶性蛋白质含量的比较

	大豆 / %	醋大豆 + 醋大豆液		食醋 / g · L ⁻¹
		醋大豆 / %	醋大豆液 / g · L ⁻¹	
总 糖	0.83	0.40	52.5	0.9
还原糖	0.36	0.27	47.7	0.0
可溶性蛋白质	2.88	0.59	0.59	0.8

由表 1 中数据可以看出 ,在醋浸过程中 ,大豆的可溶性糖和还原性糖显著增加 ,可溶性蛋白质含量则显著降低。蛋白质减少的原因可能是醋酸引起蛋白质水解。可溶性蛋白质的聚丙烯酰胺凝胶电泳如图 1 所示。

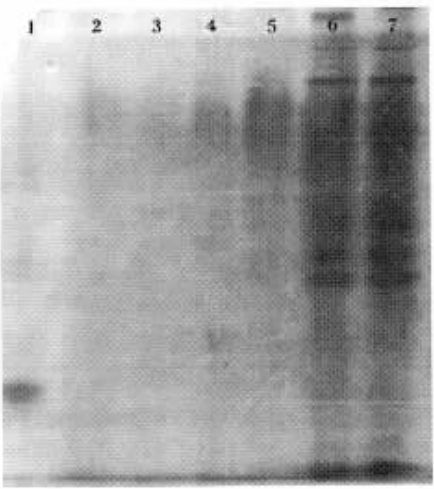


图 1 醋大豆、大豆和醋豆液 PAGE 电泳图
1 - 小牛血清蛋白 ; 2 ~ 3 - 醋豆液 ;
4 ~ 5 - 醋大豆 ; 6 ~ 7 - 大豆

与大豆比较 ,醋大豆和醋豆液中的蛋白质种类有明显改变。在同等上样量情况下 ,醋大豆和醋豆液的电泳图谱带染色很浅 ,表明醋豆

和醋豆液的可溶性蛋白质降解为低分子质量肽。

2.2 醋大豆与大豆的总蛋白和氨基酸组成

醋大豆与大豆的总蛋白及氨基酸的百分含量如表 2 所示(色氨酸、天冬酰胺和谷氨酰胺未测)。

表 2 醋大豆与大豆的总蛋白与氨基酸百分含量 %

	醋大豆	大豆		醋大豆	大豆
总蛋白	0.13	2.53	总氨基酸	13.4	15.7
必需氨基酸	5.48	6.35	非必需氨基酸	7.92	9.35
天冬氨酸	0.45	0.49	胱氨酸	0.32	0.38
苏氨酸	0.74	0.87	缬氨酸	0.64	0.83
丝氨酸	0.80	0.86	蛋氨酸	0.31	0.40
谷氨酸	1.11	1.26	异亮氨酸	0.62	0.83
甘氨酸	0.91	1.01	亮氨酸	0.99	1.34
丙氨酸	0.29	0.34	酪氨酸	1.03	1.18
脯氨酸	1.18	1.52	苯丙氨酸	1.54	1.71
			赖氨酸	0.25	0.46
			组氨酸	0.86	0.47
			精氨酸	1.38	1.68

由表 2 中数据可见 醋浸后大豆的总蛋白显著降低 醋大豆的总蛋白仅为大豆的 5.1%。总氨基酸下降较少 醋大豆的总氨基酸约为大豆的 85% 醋大豆的总氨基酸与总蛋白的相对比值达到 103 ,显著高于大豆。分析原因 ,可能是醋浸过程蛋白质大量分解 ,由于醋液溶解量有限 ,使得部分氨基酸积累在大豆中。醋大豆中非必需氨基酸与必需氨基酸的下降率基本相等。但是不同的氨基酸下降程度不同 ,其中谷氨酸减少 12% ,天冬氨酸减少 9% ,赖氨酸减少 50% ,精氨酸减少 18% ,说明醋浸过程中 ,碱性氨基酸溶出较多。值得注意的是醋大豆的组氨酸含量显著高于大豆 约为大豆的 183%。

2.3 醋大豆中的脂肪酸含量及其与大豆的比较

醋大豆和大豆的油脂中的脂肪酸组成分析如图 2 和表 3 所示。

由图表 3 中数据可以看出 ,在醋浸过程中 ,

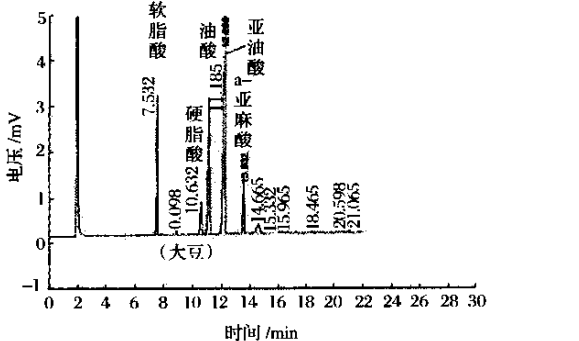
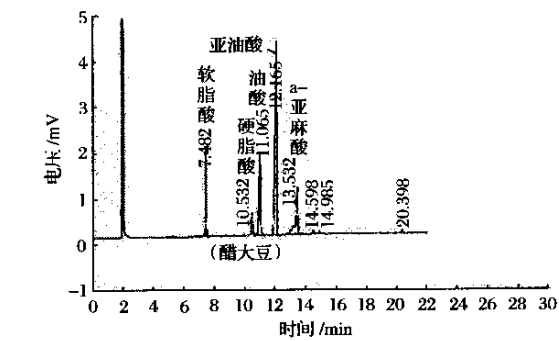


图 2 醋大豆和大豆的脂肪酸的气相色谱图

表 3 醋大豆与大豆的几种脂肪酸的相对含量的比较 %

	醋大豆	大豆
软脂酸	11.18	12.39
硬脂酸	4.21	4.79
油 酸	19.15	22.16
亚油酸	48.83	47.51
亚麻酸	14.49	8.17

醋大豆的饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸的相对含量下降 ,其中 软脂酸下降了 1.21% ,硬脂酸下降了 0.58% ,油酸下降了 3.01%。多不饱和脂肪酸相对含量显著升高。其中 ,亚油酸增加

了 1.32% ,亚麻酸增加了 6.32% ,醋大豆亚麻酸的相对含量是大豆的 1.77 倍。醋大豆和大豆中的主要多不饱和脂肪酸与饱和、单不饱和脂肪酸的比值分别等于 1.83 和 1.42。醋大豆及大豆的多不饱和脂肪酸(PUFA)与饱和脂肪酸(SF)相对含量的比值分别为 4.11 和 3.2。由此可见 ,醋浸后多不饱和脂肪酸增加。由色谱图 2 可以看出 ,醋大豆与大豆在其他时间出来的几个吸收峰的峰面积也有显著的区别。由于没有标准品对照 ,尚无法判断脂肪酸的种类。

2.4 醋大豆与大豆的总黄酮的比较

表 4 显示 根据醋大豆和大豆的乙醇提取物在紫外区的光吸收计算获得的黄酮类物质的相对含量。图 3 显示 该提取物的聚酰胺薄层层析结果。图 4 为检测波长为 266 nm 时上述提取物的高效液相色谱谱。

表 4 醋大和大豆的乙醇提取物的总黄酮的相对含量

波长/nm	总黄酮相对含量/%					
	240	260	300	340	360	380
醋大豆	8.73	9.68	4.47	2.07	1.40	1.06
大豆	16.54	20.61	8.02	3.27	2.23	0.82

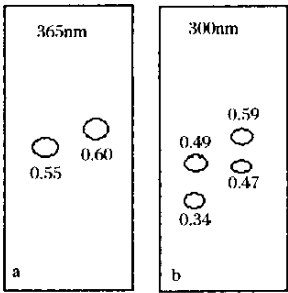


图 3 醋大豆和大豆的乙醇提取物的聚酰胺薄层层析结果示意图

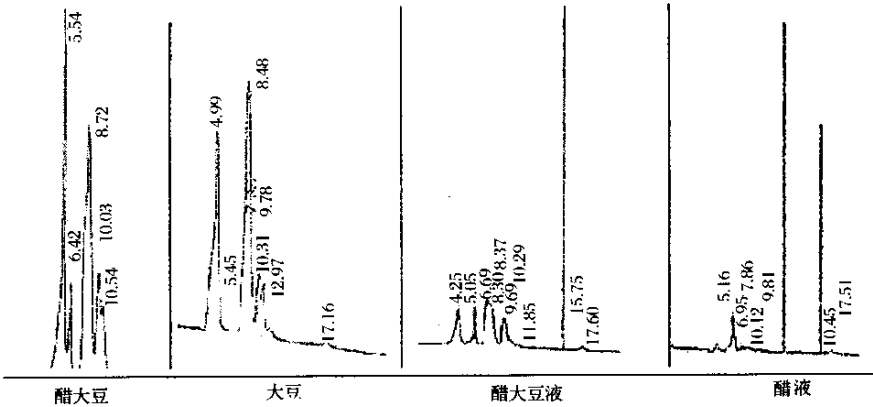


图 4 醋大豆和大豆的乙醇提取物的 HPLC 图谱(检测波长 266 nm)

可以看出 醋浸过程中 大豆中总黄酮的含量显著减少 并可能发生水解 其中部分溶解到醋液中 致使醋豆液中出现相应的洗脱峰。

3 讨 论

上述结果表明 醋浸过程中大豆成分发生了显著变化。由于醋酸的作用 大豆中的大分子降解 致使总蛋白和可溶性蛋白含量降低 而可溶性糖和还原性糖含量均显著增加。水解产物溶解到醋液中 留存在醋大豆中的蛋白质、氨基酸、总糖、还原糖和总黄酮的含量均相应降低。此外醋浸对大豆的组成氨基酸、组成脂肪酸和异黄酮的相对含量有显著的影响。例如醋大豆的必需氨基酸与非必需氨基酸的减少程度并不成正比 醋大豆的组氨酸含量显著高于大豆。醋大豆的饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸的相对含量下降 而多不饱和脂肪酸相对含量却

显著升高。醋大豆的黄酮类化合物的种类也发生显著改变。这些均表明醋浸过程除了水解作用外 还有其他的代谢变化。

上述变化具有明显的营养学意义和生理或药理意义。根据美国 FDA 和世界卫生组织 (WHO) 采用的 PDCAAS (protein digestibility-corrected amino acid score) 新标准 蛋白质的质量决定于其含有的适合于人体需要的必需氨基酸比例和可消化程度^[7,8] ,表 5^[9]列出建议的氨基酸模式和某些大豆蛋白制品的组成。从建议的模式可以看出 成年人对必需氨基酸的需求均少于儿童和少年 但是与其他必需氨基酸相比 组氨酸的需求量减少得最小 其次是含硫氨基酸。因此醋大豆的氨基酸模式改变和蛋白质的大量降解可能意味着其更符合成年人的需求。

其次发现 醋大豆的组氨酸含量显著增加

表 5 建议的氨基酸模式和某些大豆蛋白制品的氨基酸组成

必需氨基酸	mg(氨基酸)/g(蛋白质)						
	FAO/WHO ¹⁾			FNB(脱脂) ²⁾	蛋白质		
	2~5岁	10~12岁	成人		大豆粉	浓缩蛋白	分离蛋白
组氨酸	19	19	16	17	26	25	28
异亮氨酸	28	28	13	42	46	48	49
亮氨酸	66	44	19	70	78	79	82
赖氨酸	58	44	16	51	64	64	64
甲硫氨酸+胱氨酸	25	22	17	26	26	28	26
苯丙氨酸+酪氨酸	63	22	19	73	88	89	92
苏氨酸	34	28	9	35	39	45	38
色氨酸	11	9	5	11	14	16	14
缬氨酸	35	25	13	48	46	50	50

1 来源:Food and Agricultural Organizational/World Health Organization/United Nations University(FAO/WHO/UNU)(1985), Report of Expert Work Group on Energy and Protein Requirements,WHO Technical Report Series No. 724,WHO Publication Center, Albany, N. Y.

2 来源:Food and Nutrition Board(1980), Recommended Dietary Allowances, 10th ed., National Research Council/National Academy of Sciences, Washington, D.C.

和单不饱和脂肪酸(MUFA)或多不饱和脂肪酸(PUFA)比值增加,有助于解释醋大豆的药理作用。组氨酸是人体必需氨基酸,在保护细胞特别是神经细胞上有特殊意义。已经证明组氨酸能清除活性氧自由基,保护机体免遭放射损伤和除去重金属,能维持髓磷脂,保护谷胱甘肽,保持细胞膜流动性,软化血管,帮助降低血压^[10~12]。饱和脂肪酸(SF)具有高胆固醇效应。从SF获得的能量每增加1%,就使血浆胆固醇水平增加0.5~0.54 mmol/L。但是从SF获得的能量的6%~16%改由MUFA或PUFA提供,则血浆总胆固醇和VLDL胆固醇就能显著减少^[13,14]。实验也表明,只有当PUFA/SF值>2时,植物油才有降血脂的功能。而且PUFA/SF值越大,降血脂的作用就越明显。大豆和醋大豆的PUFA/SF值均>2,且醋大豆比大豆大,说明大豆在醋浸后,降血脂的作用更加突出。

已知大豆中异黄酮主要有2种存在形式——异黄酮葡萄糖苷(STF)和相应的苷元形式(ST9)。在天然大豆籽粒中,90%以上的异黄酮以葡萄糖苷形式存在,只有少量异黄酮以苷元形式存在。但是近年的研究表明,人体对异黄酮苷元具有更高的吸收率,在血浆中异黄酮苷

元可以较长时间内保持稳定的浓度,并且异黄酮苷元表现出更为明显的抗氧化活性,大豆异黄酮中仅有苷元形式的异黄酮对抑制癌细胞的增殖具有特异性作用^[15]。寡糖也被证明能提高机体免疫功能^[16],因此醋浸后大豆的多糖和异黄酮的大量水解也有着重要的药理意义。

参 考 文 献

1 林健,林升清. 醋豆红曲胶囊调节血脂作用的实验研究[J]. 大豆加工, 2002, 2(24):24~25

2 颜士灿. 醋豆降脂胶囊研制及降血脂作用的实验[J]. 福建中医药, 1999, 30(1):36~37

3 韩涛,李丽萍. 醋豆加工过程中物质含量的变化及醋豆产品的感官评价[J]. 食品与发酵工业, 2002, 27(6):39~44

4 王清祺,王鑫童. 常见大豆类制品中金雀花素相对含量比较[J]. 食品科技, 2003, 3:95~96

5 李如亮主编. 生物化学实验[M]. 武汉:武汉大学出版社, 1998

6 郭尧君编. 蛋白质电泳实验技术[M]. 北京:科学出版社, 1999

7 FAO/WHO Protein quality evaluation report of joint FAO/WHO expert consultation, food and agriculture organization of the United Nations, FAO Food and Nutrition Paper No. 51, 1991

8 Sarwar G, McDonough F E. Evaluation of protein digestibility - corrected amino acid score method for as-

sessing protein quality of foods[J]. J Assoc Off Anal Chem , 1990 , 73 :347~356

9 Joseph G E. Soy protein products , characteristics , nutritional aspects , and Utilization Revised and Expanded Edition. AOCS Press 2001

10 Hellstrand K , Dalgren C , Hermodsson S. Histaminergic regulation of NK cells. Role of monocyte-derived reactive oxygen metabolites[J]. J Immunol , 1994 , 153 :4940~4947

11 Gerber D A , Sklar J E , Niedwiadowicz J. Lack of effect of oral L-histidine on the serum cholesterol in human subjects[J]. Am J Clin Nutr , 1971 , 24 :1382~1383.

12 Blumenkrantz M J , Shapiro D J , Swendseid M E et al. Histidine supplementation for treatment of anaemia of uraemia[J]. Br Med J , 1975 , 2 :530~533

13 Howell W H , McNamara D J , Tosca M A et al. Plasma lipid and lipoprotein responses to dietary fat and cholesterol : a meta-analysis[J]. Am J Clin Nutr , 1997 , 65 :1747~1764

14 Gardner C D , Kraemer H C. Monounsaturated versus polyunsaturated dietary fat and serum lipids-a meta-analysis[J]. Arterioscler Thromb Vasc Biol , 1995 , 15 :1917~1927

15 Setchell K D. Phytoestrogens : the biochemistry , physiology , and implications for human health of soy isoflavones[J]. Am J Clin Nutr , 1998 , 68 :1333~1346

16 Guigoz Y , Rochat F , Perruisseau-Carrier G et al. Effects of oligosaccharide on the faecal flora and non-specific immune system in elderly people[J]. Nutrition Research , 2002 , 22(1~2) :13~25

The Change of Components of Soybean after Treatment with Vinegar and It ' s Significance

Chen Fen Liu Manxi Wang Qingqi

(Scool of Life Science and Technology , Huazhang University of Science and Technology , Wuhan , 430037)

ABSTRACT Both vinegar and soybean are well-recognized health food. According to traditional Chinese diet , soybean steeped by vinegar is capable of preventing the attacks of some diseases , such as cardiovascular disease. Yet there is no supporting evidence for this belief. In this paper , the major nutrition components of vinegar-treated-soybean were analyzed. The results showed that the significant change occurred in the soybean soaked in vinegar. When compared with soybean-in-water , soybean-in-vinegar showed fewer amounts of raw proteins , soluble proteins and total amino acids , while it exhibited higher content of soluble total sugar , reducing sugar , small polypeptide and amino acids. The vinegar-treated-soybean had lower relative content of saturated and monounsaturated fatty acids(FA) and higher relative content of polyunsaturated FA and histidine. The flavones in soybean were changed concurrent during the soak in vinegar. The paper discussed the nutrition and physiological significance of the above changes.

Key words soybean , vinegar , sugar , fatly acids , amino acids

“ 燕京 ” 将于 2004 年收购 “ 惠泉 ”

燕京啤酒公司收购福建惠泉啤酒集团股份有限公司国有股权事项已获国有资产监督管理委员会批复。同意惠安县国有资产投资经营有限公司将其持有的福建惠泉啤酒集团股份有限公司 9537 万股国家股转让给燕京啤酒公司 , 转让完成后 , 该股份属非国有股。公司将向国家证券监督管理委员会申请豁免因收购该股权所涉及的要约收购义务 , 且到 2004 年 2 月 26 日以后 , 方可办理过户手续。

行业动态