

生姜调味料酒沉淀分析及控制研究

苏蓝田^{1,2}, 毛健^{*1,2}, 周志磊^{1,2}

(1. 粮食发酵工艺与技术国家工程实验室,江南大学,江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122)

摘要: 对生姜调味料酒的沉淀进行分离与分析,结合料酒酒液中的成分变化探究料酒沉淀的原因,并以姜辣素添加量、pH、乙醇体积分数、食盐添加量为试验因素,通过单因素试验和正交试验方法,考察调配工艺对料酒的稳定性的影响,为生姜调味料酒的开发提供参考。研究表明,蛋白质,多酚,多糖和铁是生姜调味料酒沉淀中的主要成分,它们在沉淀中所占比例分别为 54.58%, 5.45%, 15.56%, 2.23%;生姜调味料酒的最佳调配工艺为:生姜提取添加量(以姜辣素含量计)为 72 mg/L,料酒 pH 为 3.6,调配用黄酒中乙醇体积分数为 10%,食用盐添加量 10 g/L,此条件下生姜调味料酒储藏 6 个月后平均透光率达 94.4 %,有良好的储藏稳定性。

关键词: 生姜调味料酒;沉淀分析;成分变化;调配工艺

中图分类号:TS 264.2 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2017)10—1054—05

Precipitation Analysis and Control of Ginger Seasoning Wine

SU Lantian^{1,2}, MAO Jian^{*1,2}, ZHOU zhilei^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food and Science Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Separation and analysis of precipitation in the ginger seasoning wine, probing into the cause of precipitation combining with the composition change of the seasoning wine, and the effect of the gingerol content, pH, rice wine alcohol content, salt content were studied by the single factor test and orthogonal test method, which provides reference for the development of ginger seasoning wine. Studies have shown that protein, polyphenol and polysaccharide and iron was the main component of ginger seasoning wine precipitation, Proportion of them in the precipitation were 54.58%, 5.45%, 15.56%, 2.23%; The best mixing process for seasoning wine was ginger extract content (gingerol content meter) for 72 mg/L, seasoning wine pH 3.6, mixing with rice wine alcohol content of 10% vol, edible salt content for 10 g/L, the ginger seasoning wine under the condition of the average transmittance of 94.4% after 6 months storage, has a good storage stability.

Keywords: ginger seasoning wine, precipitation analysis, composition change, mixing process

收稿日期: 2015-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(31571823);江苏省博士后基金(1501022B)。

*通信作者: 毛健(1970—),男,安徽宿州人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事食品生物技术研究。E-mail: biomaomao@263.net

引用本文: 苏蓝田,毛健,周志磊. 生姜调味料酒沉淀分析及控制研究[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(10): 1054-1058.

生姜是世界范围内的一种重要的香辛调味料^[1-2]。姜中的辛辣成分主要是姜辣素类的同系物,其主要成分为6-姜酚,8-姜酚,10-姜酚等^[3],姜辣素也是生姜呈多种药理作用的主要因子^[4-5]。

调味料酒是以发酵酒、蒸馏酒或食用酒精等成分为主体,添加食用盐(可加入植物辛香料),配制加工而成的液体调味品^[6]。料酒的作用主要是去除鱼、肉类的腥膻味,增加菜肴的香气,有利于咸甜各味充分渗入菜肴中。以发酵酒为主体的料酒中除含有乙醇外,还有糖分、肽类、多种氨基酸、有机酸、脂类和维生素等物质^[7]。在烹饪中加入料酒,鱼类、肉类、禽类等动物性原料中的腥臭味物质溶解于乙醇中,随着乙醇挥发而除去;此外,料酒中的一些氨基酸与食盐相结合生成氨基酸钠盐即鲜味成分,氨基酸与糖发生美拉德反应从而使菜肴鲜美可口,色泽诱人^[8]。在料酒中添加生姜提取物,不仅可以起到去腥除膻提鲜的作用,还可以增加菜肴的香气,并有开胃、促进消化、抗氧化等生理功能。

由于生姜提取物中成分复杂,除了姜辣素外,还包括植物多酚、蛋白质、多糖等化合物,提取物加入黄酒中制备料酒时易与黄酒中的某些成分作用产生絮凝沉淀,影响料酒的感官品质。然而目前没有调控料酒稳定性的相关报道,为此作者首先对生姜调味料酒的沉淀进行分离与分析,结合料酒酒液中的成分变化探究料酒沉淀的原因,并通过探索料酒调配的工艺条件来改善料酒的稳定性,为揭示料酒沉淀机理,深入研究料酒稳定性打下基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 原料 新鲜生姜:市售;黄酒:浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司产品。

1.1.2 主要试剂 香草醛,盐酸羟胺,邻菲罗啉,福林-肖卡试剂,没食子酸,次甲基蓝,亚铁氰化钾,乙酸锌等均为分析纯;食用酒精:佳诺食品添加剂有限公司产品。

1.1.3 主要仪器 高速组织捣碎机:上海标本模型厂产品;恒温水浴锅:上海百典仪器设备有限公司产品;高速离心机:艾本德中国有限公司产品;UV-2100紫外分光光度计:尤尼科(上海)仪器有限公司产品;K9840自动凯氏定氮仪:济南海能仪器股份有限公司产品。

1.2 方法

1.2.1 生姜调味料酒的沉淀分离、制备 沉淀分离:取新制的料酒,倾去上部清液,取底部沉淀物以7 000 r/min离心20 min,倾出上部清液,用纯净水洗出沉淀于烧杯中,然后在80℃下烘干,磨碎,供测定粗蛋白质时使用。用0.5 mol/L NaOH溶液溶解烘干的沉淀物,待固形物溶解后,用2 mol/L HCl调整pH值为中性,过滤后用一定的容量瓶定容供测定铁、多酚、多糖质量分数使用^[9]。

1.2.2 生姜调味料酒沉淀与酒液中成分分析 蛋白质质量浓度的测定:采用凯氏定氮法测定^[10];多酚质量浓度的测定:采用福林酚法测定^[11];铁质量浓度的测定:采用邻菲罗啉法测定^[12];多糖质量浓度的测定:采用苯酚-硫酸法测定^[13];灰分的测定:采用灼烧法测定^[14]。

1.2.3 姜辣素质量浓度的测定方法 参照李风华^[15]的方法并作修改,精密称取香草醛标准品0.500 g,用无水乙醇溶解并定容至100 mL,再从中准确吸取4 mL,用无水乙醇稀释至100 mL,得200 μg/mL香草醛标准溶液。精密吸取香草醛标准溶液1、2、3、4、5、6、7、8 mL,分别置于10 mL容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,得质量浓度为20、40、60、80、100、120 μg/mL的系列标准溶液,以无水乙醇作空白,在280 nm波长处用1 cm比色皿测定A值,求得回归方程 $Y=0.0085X-0.0025$, $R^2=0.9985$;吸取0.1 mL的生姜提取液于10 mL比色管中,用无水乙醇定容至10 mL刻度线,然后以不含任何其他物质的无水乙醇作为空白,在280 nm下测定其吸光度,利用回归方程计算出其姜辣素质量浓度。

1.2.4 生姜调味料酒的沉淀控制实验 取100 mL黄酒,调整其pH为3.6、乙醇体积分数15%,加入一定量的生姜提取物(以姜辣素为定量标准)和1 g食用盐,充分混合置于4℃冰箱中储存48 h后取出,摇匀,以澄清的黄酒为空白,在800 nm下测定料酒的透光率 T 。通过改变生姜提取物添加量、黄酒pH、乙醇体积分数、食用盐添加量等因素来研究生姜调味料酒调配的最佳工艺条件。

2 结果与讨论

2.1 生姜调味料酒沉淀中的成分分析

对生姜调味料酒中分离出的沉淀进行分析,结果如表1所示。

表 1 料酒沉淀中的成分分析

Table 1 Ingredients in the seasoning wine precipitate

成分	质量浓度/(g/dL)
蛋白质	54.58
多酚	5.45
多糖	15.56
铁	2.23
灰分	7.24
其他	15.18

从表 1 可以看出,蛋白质、多酚、多糖和铁是料酒沉淀中的主要成分。

2.2 生姜调味料酒中成分变化

2.2.1 生姜调味料酒中蛋白质的变化 从图 1 可知,随着储藏时间的延长,生姜调味料酒中的蛋白质含量逐渐降低,12 d 后含量逐步趋于稳定,这与表 1 中沉淀中含有大量蛋白质的结果一致。这说明酒液中的蛋白质随着储藏时间的延长,形成了不稳定的沉淀物。这可能是因为料酒中的蛋白质主要来源是配制料酒时所用的黄酒,而生姜是植物性原料,它的提取物中含有一定的多酚物质,多酚能与蛋白质形成缔合物,这类缔合物在酒中溶解度较小,逐步从酒中析出。另一方面,酒液随着放置时间的延长,其中的含巯基蛋白质被氧化,改变了蛋白质的特性,从而引起沉淀。

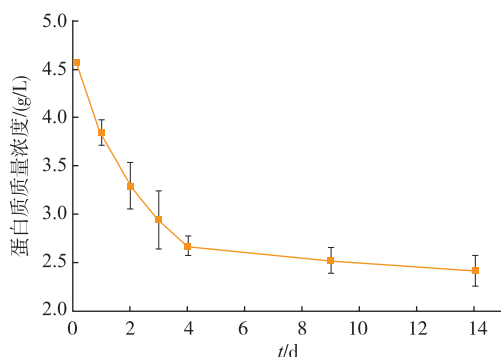


图 1 生姜调味料酒中蛋白质质量浓度的变化

Fig. 1 Protein changes in the ginger seasoning wine

2.2.2 生姜调味料酒中多酚的变化 由图 2 可以看出,随着储藏时间的延长,生姜调味料酒中多酚含量逐步降低。这更进一步验证了 2.2.1 中的结论,料酒酒液中的多酚与蛋白质发生反应形成缔合物而沉降。生姜调味料酒中的多酚大部分来自于生姜提取物中,另外还有一部分来自于黄酒本身,故生姜调味料酒配制时多酚含量处于较高的水平。

Siebert 等^[6]认为,当溶液中蛋白质的浓度较低时,大量的多酚分子聚集在蛋白质的表面形成了单分子的疏水层,当多酚的分子数目足够多时,蛋白质表面的疏水性就会大到使蛋白质从溶液中沉淀析出。故随着储藏时间的延长,多酚与料酒中的蛋白质发生络合反应产生沉淀,从而导致料酒中的多酚含量逐步降低。

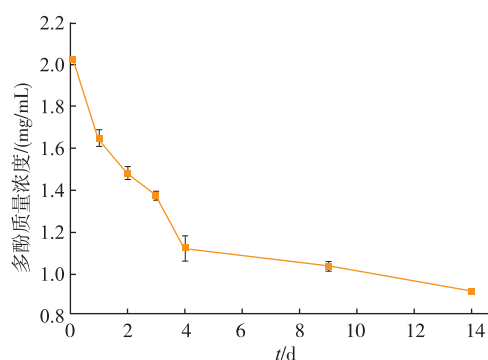


图 2 生姜调味料酒中多酚质量浓度的变化

Fig. 2 Polyphenol changes in the ginger seasoning wine

2.2.3 生姜调味料酒中铁的变化 由图 3 可知,随着储藏时间的延长,生姜调味料酒中铁的含量逐渐降低,12 d 后趋于稳定。生姜中铁的含量特别丰富,每 100 g 生姜中约含铁 7 mg,铁以 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 配合态与游离态等多种形式存在,在接触 O_2 后, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 易与酒中共存的蛋白质、有机酸或磷酸根等生成难溶盐类,使酒体浑浊而沉淀。

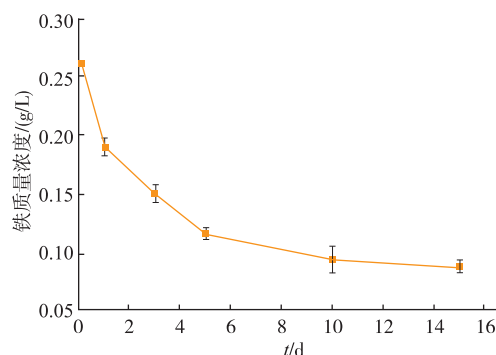


图 3 生姜调味料酒中铁质量浓度的变化

Fig. 3 Iron changes in the ginger seasoning wine

2.2.4 生姜调味料酒中多糖的变化 由图 4 可知,随着储藏时间的延长,生姜调味料酒中多糖的含量逐渐降低,8 d 后趋于稳定。多糖为酒中的功能性成分,大部分能溶于水,在酒体中受酒精作用,从可溶状态凝聚成不溶性而沉淀,低度料酒长时间存

放,会缓慢析出沉淀。

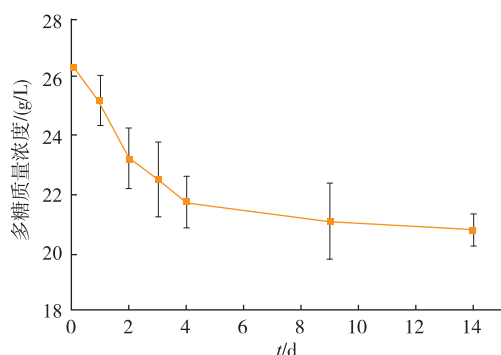


图4 生姜调味料酒中多糖质量浓度的变化

Fig. 4 Polysaccharide changes in the ginger seasoning wine

2.3 生姜调味料酒沉淀控制的单因素实验

2.3.1 姜辣素添加量对料酒稳定性的影响 由图5可知,随着生姜浸提液添加量的增加,料酒的透光率逐渐降低,料酒越来越不稳定。这可能是由于生姜是植物性原料,其提取液中除了含有姜辣素外,还有一部分的植物多酚、蛋白质等物质,这些物质能与黄酒中的蛋白质、黄酒多酚等发生反应形成沉淀,从而影响料酒的稳定性。为保证料酒稳定性,所以选择生姜浸提液添加量(以姜辣素质量浓度计)为72 mg/L时,此时生姜调味料酒保持稳定,透光率达到90%以上。

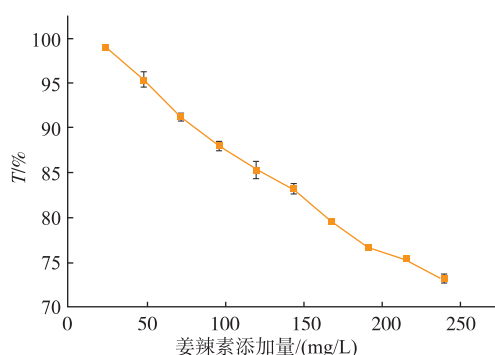


图5 姜辣素添加量对料酒稳定性的影响

Fig. 5 Effect of gingerol content on seasoning wine stability

2.3.2 pH值对料酒稳定性的影响 由图6可以看出,随着pH值的增大,料酒透光率随之下降,当pH达到3.6之后,继续增大pH值,料酒透光率基本保持稳定。这可能是由于pH值较低时,料酒中的大分子糖类能够部分被水解,生成小分子糖,不容易发

生沉淀,另一方面,可能是由于黄酒中大多数蛋白质等电点较高,pH越小,离蛋白质等电点也就越远,蛋白质越不易沉淀。结合调味料酒标准,故选择料酒pH为3.6,此时料酒最稳定。

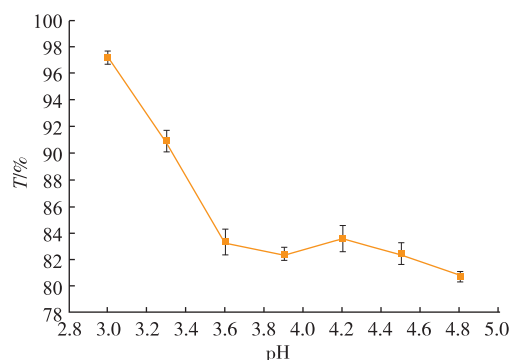


图6 pH值对料酒稳定性的影响

Fig. 6 Effect of pH on seasoning wine stability

2.3.3 黄酒中乙醇体积分数对料酒稳定性的影响 由图7可以看出,随着黄酒中乙醇体积分数的逐渐升高,料酒澄清度逐渐减小,料酒越来越不稳定,这可能是由于随着酒精度的升高,料酒中蛋白质、多糖等物质溶解度下降从而导致料酒透光率下降。考虑到料酒的去腥效果,结合酒精度澄清度的影响,料酒中乙醇体积分数选择10%。

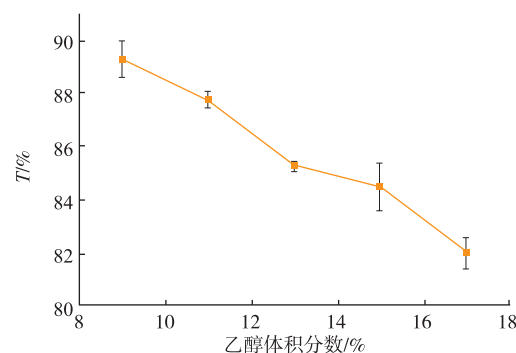


图7 乙醇体积分数对料酒稳定性的影响

Fig. 7 Effect of rice wine alcohol concentration on seasoning wine stability

2.3.4 食用盐添加量对料酒稳定性的影响 经试验发现,食用盐添加量对料酒稳定性的影响不大。故选择10 g/L的食盐添加量。

2.4 生姜调味料酒调配工艺的确定

在单因素实验的基础上,以pH A、食盐添加量B、黄酒酒精度C为影响因素,以透光率为指标,选择 $L_9(3^3)$ 进行正交试验。结果显示:控制料酒沉淀的

最佳实验组合为 $A_1B_1C_1$, 即黄酒 pH 值为 3.6, 食盐添加量为 10 g/L, 乙醇体积分数为 10%。由极差可以看出, 黄酒 pH、食盐添加量、乙醇体积分数这 3 个实验条件对料酒沉淀的影响能力为: pH 值 > 黄酒酒精度 > 食盐添加量。

3 结 语

通过化学方法分析了生姜调味料酒沉淀的主要成分, 并考察了料酒在储存过程中各成分的变化。研究表明蛋白质, 多酚, 多糖和铁是生姜调味料

酒沉淀中的主要成分, 它们在沉淀中所占比例分别为 54.58%, 5.45%, 15.56%, 2.23%。这些成分在料酒中相互作用并随着储藏时间的延长缓慢沉降产生沉淀。通过改变料酒的调配工艺提高料酒的稳定性, 最终确定料酒中生姜提取添加量(以姜辣素含量计)为 72 mg/L, 料酒 pH 为 3.6, 黄酒中乙醇体积分数为 10%, 食用盐添加量为 10 g/L, 此条件下生姜调味料酒储存 6 个月后平均透光率达 97.7%, 有良好的储藏稳定性。

参考文献:

- [1] I KUBRA I R, RAO L J. An impression on current developments in the technology, chemistry, and biological activities of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe)[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2012, 52(8): 651-688.
- [2] TANG Shirong, SONG Hui, MIAO Jingzhi, et al. Study on extraction of gingerol in ginger by ultrasonic wave technology[J]. **China Condiment**, 2009(1): 46-49. (in Chinese)
- [3] ALI B, BLUNDEN H, TANIRA G, et al. Some phytochemical, pharmacological and toxicological properties of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): a review of recent research[J]. **Food Chem Toxicol**, 2008, 46(2): 409-420.
- [4] MA J P, JIN X L, YANG L, et al. Diarylheptanoids from the rhizomes of *Zingiber officinale* [J]. **Phytochemistry**, 2004, 65(8): 1137-1143.
- [5] MASUDA Y, KIKUZAKI H, HISAMOTO M, et al. Antioxidant properties of gingerol related compounds from ginger [J]. **BioFactors**, 2004, 21(1-4): 293-296.
- [6] SB/T 10416-2007, 调味料酒[S].
- [7] WANG Jianguo, SHEN Yugen, HUANG Yanyuan, et al. Development of Chenfu cooking wine with nine spices [J]. **Jiangsu Condiment and Subsidiary Food**, 2011, 28(3): 15-16. (in Chinese)
- [8] WANG Yan. The mechanism of cooking wine enhance the flavor of food[J]. **China Condiment**, 2005(7): 32-34. (in Chinese)
- [9] GUO Xiaofei, DU Aiqin, DU Ailin. Determination of gingerols content in ginger [J]. **Shandong Chemical Industry**, 2007, 36(1): 34-36. (in Chinese)
- [10] YAN Zankai. Extracting technique and antioxidation of gingerol [J]. **Journal of Anhui Agriculture**, 2006, 34(4): 607-610. (in Chinese)
- [11] LI Juxiu, WANG Baiyu. Folin ciocalteu colorimetric determination of total polyphenols in mulberry fruits [J]. **Food Science**, 2009, 30(18): 292-295. (in Chinese)
- [12] LI Yuxian, LIU Yanju. Synthesis of jujube polysaccharide-iron complex and determination of ICe content [J]. **Journal of Anhui Agriculture**, 2011, 39(15): 9112-9114. (in Chinese)
- [13] SU Yin, ZHOU Xuanwei. Determination of cordyceps militaris polysaccharide by improved phenol-sulfuric acid method with a multiskan spectrum microplate spectrophotometer[J]. **Food Research and Development**, 2008, 29(3): 118-121. (in Chinese)
- [14] 国家卫生部. 食品中灰分的测定方法: GB/T 14770-1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [15] LI Fenghua, ZHANG Limin, SUN Shuhua, et al. Study on ginger gingerol extracted and determined [J]. **Journal of Northeast Agricultural University**, 2007, 38(6): 746-749. (in Chinese)
- [16] Karl J. Siebert, Nataliia V. Troukhanova, Penelope Y Lynn. Nature of polyphenol-protein interactions[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1996, 44: 80-85.