玉米淀粉对大蒜中大蒜素的包合及其复合物的抑菌活性

张黎明[1]，彭巧玲[1]，金雪芹[1]，闫鹏超[1]，何希宏[1]，郝利民[1,2]，鲁吉珂[3]
（1. 天津科技大学，工业发酵微生物教育部重点实验室，天津 300457）
（2. 军事科学院军需工程技术研究所，北京 100010）（3. 郑州大学生命科学学院，河南郑州 450001）

摘要：以玉米淀粉和鲜大蒜为原料，尝试高速剪切混合制备淀粉-大蒜素复合物，并对其抑菌活性进行评价。结果表明，当高速剪切混合处理时间为 40 min，大蒜(干基)/淀粉质量比为 3:2 时，复合物中大蒜素的含量为 1.17±0.02 μg/mg，包埋率为 89.71%±1.20%。碘结合实验表明，淀粉与大蒜中的大蒜素通过主客体相互作用形成复合物。玉米淀粉经高速剪切混合处理后颗粒形态的变化不大，但是与大蒜共同处理后淀粉颗粒的形态发生较大的变化。形成复合物后淀粉的结晶度降低；淀粉复合物比大蒜粉具有较高的热稳定性。抑菌实验表明，复合物的抑菌活性良好，当大蒜（干基）与玉米淀粉质量比为 3:2 时，其对 *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* 和 *S. Typhimurium* 的抑菌圈直径分别为 19.92±0.03、23.02±0.03、34.51±0.20、23.21±0.15 mm。淀粉-大蒜素复合物的形成，提高了大蒜素的生物活性。

关键词：大蒜素；玉米淀粉；包合作用；抑菌性能
文章篇号：1673-9078(2020)03-180-188 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.024

Complexation of Corn Starch for Allicin in Garlic and Antimicrobial Activity of Their Complex

ZHANG Li-ming[1], PENG Qiao-ling[1], JIN Xue-qin[1], YAN Peng-chao[1], HE Xi-hong[1], HAO Li-min[1,2], LU Ji-ke[3]
(1.Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China) (2.Institute of Quartermaster Engineering Technology, Academy of Military Sciences PLA China, Beijing 100010, China) (3.School of Life Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this work, the complex of corn starch (CS) with allicin in fresh garlic was prepared by high-speed shear blending treatment, and its antimicrobial activity was evaluated. The results showed that, when the treatment time was 40 min and the garlic (dry base)/starch mass ratio was 3:2, the content of allicin in the complex was 1.17±0.02 μg/mg, and the embedding rate was 89.71%±1.20%. Iodine binding test showed that the complex between starch and allicin was formed by the host-guest interactions. The morphology of starch granules changed little after high-speed shear mixing, however, the morphology of starch granules changed greatly after co-treatment with garlic. The crystallinity of starch decreased after the formation of the complex, and the thermal stability of the starch complex is higher than that of garlic powder. When the mass ratio of garlic (dry base) to starch was 3:2, the inhibition zone diameters of complex against *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* and *S.* typhimurium were 19.92±0.03, 23.02±0.03, 34.51±0.20, 23.21±0.15 mm, respectively. Our results confirm that starch and allicin in garlic formed complex during the high-speed shear blending, which improved the biological activity of allicin.

Key words: garlic; maize starch; allicin; complexation; antimicrobial activity

引文格式：

张黎明,彭巧玲,金雪芹,等.玉米淀粉对大蒜中大蒜素的包合及其复合物的抑菌活性[J].现代食品科技,2020,36(3):180-188

ZHANG Li-ming, PENG Qiao-ling, JIN Xue-qin, et al. Complexation of corn starch for allicin in garlic and antimicrobial activity of their complex [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 180-188

收稿日期：2019-09-17

基金项目：天津市自然科学基金项目（17JCZDJC34400）

作者简介：张黎明（1963-），男，博士，教授，研究方向：天然多糖的改性研究与功能产品开发

通讯作者：郝利民（1969-），男，博士，教授，研究方向：军用功能食品与食品生物技术

大蒜为百合科(*Liliaceae*)葱属植物生蒜(*Allium savitum* L.)的地下鳞茎，又称为独蒜、独头蒜、胡蒜等。现代研究表明，大蒜具有多种药理作用,如抗菌抗病毒、抗肿瘤、对心血管系统作用、抗氧化、抗病原虫和免疫调节作用等[1,2]，这些生物活性与其所含中的有机硫化合物(Organosulfur compounds，OSCs)密切相关[3]。蒜氨酸是一类重要的OSCs，当新鲜大蒜经组织破碎后，其细胞中的蒜氨酸酶(Allinase)被释放出来，它能催化蒜氨酸分解成2-烯丙基次磺酸，并且进一步发生聚合反应生成大蒜素(DATS，二烯丙基三硫醚)[4,5]。大蒜素是大蒜精油的主要成分，约占49.23%[6]。由于大蒜素的化学性质不稳定极易分解，且具有较强的大蒜臭味，对皮肤黏膜有刺激性，极大地限制了其在食品工业中的应用。

微胶囊技术具有能提高被包合物质的稳定性，屏蔽其味道和气味，根据需要控制被包裹物质的释放等优点，为大蒜素的应用提供极大的便利。如潘艳等[7]以绿豆分离蛋白为壁材，优化了喷雾干燥法制备大蒜素微胶囊的最佳工艺条件。李素云等[8]探讨了采用多孔淀粉包埋大蒜油制备微胶囊，与喷雾干燥法相比，该工艺操作简单实用。Piletti等[9]以*β*-环糊精为主体，对大蒜油进行包合微囊化，所形成的复合物提高了大蒜油的热稳定性，且保持明显的抗菌活性。

淀粉是由直链淀粉和支链淀粉组成的天然高分子。在疏水性配体的诱导下，直链淀粉分子可以形成单螺旋链的圆筒形腔体结构，腔内因氢原子和糖苷键上氧原子的构成，故呈疏水性,羟基暴露在腔外侧呈亲水性[10]。这种内疏水而外亲水的单螺旋腔体使直链淀粉能够包合疏水性客体分子形成包含物，从而使客体分子达到微胶囊化的目的[11-13]。前期本课题组[14]以马铃薯淀粉为壁材，探讨了研磨法对大蒜中的有机硫化合物的包埋脱臭效果，并对其复合物的理化性质进行表征。结果表明，马铃薯淀粉能包结络合大蒜中的有机硫化合物，从达到脱臭和提高这些活性物质稳定性的目的。但是这种处理方法对大蒜中活性物质的活性有何影响，能否保留其原有的活性呢？因此，本文旨在寻找方便快捷的方法制备淀粉-大蒜素复合物，通过高速剪切混合处理新鲜大蒜使其释放生物活性物质，以玉米淀粉为壁材，对释放和转化形成的大蒜素进行包结络合，通过测定复合物的抑菌活性来判断这种制备方法的优劣,为新鲜大蒜的精深加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜大蒜(水分含量63.51%±3.62%)，河南省开封市杞县；玉米淀粉(水分含量12.48%)，天津市中英保健食品有限公司；大蒜素标准品(CAS：100384，$C_6H_{10}S_6$，纯度≥98%)，中国药品生物制品鉴定所；甲醇(色谱纯)，德国默克公司；蛋白胨、酵母浸膏(生物制剂)，北京索莱宝生物科技公司；大肠杆菌(*Escherichia coli*, G^-)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*，G^+)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*，G^+)、沙门氏菌(*Salmonella*，G^-)，天津科技大学微生物实验室。

1.2 仪器与设备

PB12Power311型高速剪切混合机，广东美的电器股份有限公司；Alpha 2-4 LD plus型冷冻干燥机，德国Martin Christ有限公司；1260型高效液相色谱仪，安捷伦科技有限公司；PhiLips XL-30型扫描电子显微镜，荷兰皇家飞利浦电子公司；Pyris/Diamond TG/DTA 500型热重分析仪，美国珀金埃尔默仪器有限公司；Rigaku D/max 2500型X-射线衍射仪，日本理学株式会社；TU-1810PC紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 玉米淀粉-大蒜素复合物制备方法

1.3.1.1 不同高速剪切混合处理时间的淀粉-大蒜素复合物的制备

筛选组织完整、没有发芽、没有霉变的新鲜大蒜，去皮，洗净，晾干。分别称取大蒜(按干基计算)和玉米淀粉各100 g，将其加入高速剪切混合机的容器中，然后加入100 mL蒸馏水，在22500 r/min转速下进行高速剪切混合处理20、30、40、50、60、70 min。实验完毕，将混合浆液转移到培养皿中，置于-80 ℃冰箱中冷冻12 h后放入真空冷冻干燥机中进行干燥处理12 h后得到大蒜与淀粉混合物。将此混合物研磨过100目筛，再用无水乙醇洗涤3次，以洗脱表面未被包埋的大蒜素，真空干燥后得到不同高速剪切混合处理时间制备的淀粉−大蒜素复合物。

1.3.1.2 不同大蒜(干基)/淀粉质量比的复合物的制备

分别称取不同质量的大蒜和玉米淀粉使大蒜(干基)/淀粉质量比分别为6:1、3:1、2:1、3:2、1:1、1:2，将其加入到高速剪切混合机的容器中，保持容器内大蒜(干基)和淀粉的总质量为200 g。待向容器中加入100 mL蒸馏水，在22500 r/min转速下进行高速剪切混合处理40 min后，将大蒜与淀粉的混合浆液按1.3.1.1中所述进行冷冻干燥、研磨、洗涤和真空干燥后得到不同大蒜(干基)/淀粉质量比的复合物。

1.3.1.3 对照样品的制备

大蒜粉和淀粉对照样品的制备：分别称取 200 g 大蒜(干重)和玉米淀粉，将其转移到高速剪切混合仪器中，加入 100 mL 蒸馏水，按转速 22500 r/min 高速剪切处理 40 min 得到淀粉对照品和大蒜粉。

物理混合物制备：按大蒜(干基)/淀粉质量比称取淀粉对照和大蒜粉(总质量为 20 g)，置于 250 mL 的三角瓶中，在振荡器上振荡 15 min 后得到。

1.3.2 复合物中大蒜素的含量及包埋率的测定方法

大蒜素的含量测定采用李齐欢等[15]报道的方法。色谱柱：C_{18} 液相色谱柱(4.6×250 mm，5 μm)，紫外检测波长 254 nm，柱温 30 ℃，进样量：20 μL，流速 0.8 mL/min，流动相为甲醇/水/甲酸(80:20:0.1)。

具体操作方法如下：精密称取大蒜素对照品配制 8.65 mg，置于 10 mL 的棕量瓶中，加甲醇溶解至刻度，摇匀，作为储备液。分别量取 0.080、0.20、0.40、0.80、1.6、2.0 mL 储备液转移到 10 mL 容量瓶中，用甲醇稀释到刻度，摇匀后得到质量浓度分别为 6.92、13.8、17.3、34.6、69.2、173 μg/mL 的对照品溶液。依据上述色谱条件进样测定样品。实验结果表明，在浓度范围 6.92 μg/mL~173 μg/mL 内，峰面积(*A*)与大蒜素质量浓度(*C*)的线性关系良好，其回归方程为 $A=13.845C+64.24$，相关系数 $R^2=0.9998$。

复合物中大蒜素含量测定：精密称取 500 mg 样品，加入 25 mL 离心管中，加入 10 mL 甲醇，密封，涡旋混匀，于 25 ℃超声处理 1 h，然后在 4 ℃、10000 r/min 的条件下离心分离 5 min。将上述上清液过 0.22 μm 滤膜，按照上述同样的色谱方法进行测定，每个样品重复测定 3 次。按外标法计算复合物中大蒜素的含量。大蒜素包埋率按下式计算：

$$E(\%)=\frac{C_1}{C_2}\times 100\% \quad (1)$$

式中：E 为大蒜素包埋率/%，C_1 为复合物中大蒜素的含量/(μg/mg)，C_2 为新鲜大蒜中大蒜素含量/(μg/mg)。

1.3.3 淀粉与复合物的碘结合特性测定方法

淀粉的碘结合特性试验参照万芊等[16]的方法，并稍有改动。具体操作如下：分别精密称取淀粉对照 10 mg、大蒜粉 10 mg、以及不同大蒜(干基)/淀粉质量比(1:2、1:1、3:2、2:1、3:1、6:1，*g/g*)的复合物(固定每个比例复合物中玉米淀粉的质量为 10 mg)置于试管中，分别加入 5 mL 的 NaOH 溶液(1 moL/mL)，在 100 ℃水浴加热 5 min，使其混合均匀。待冷却至室温后，分别移取 5 mL 的上清液到烧杯中，用 1 mol/mL 的 HCl 溶液调 pH 值到 3.5，然后加入 0.5 mL 碘试剂(2% KI+0.2% I_2 溶液)显色。再将显色液转至 50 mL 容量瓶中，用去离子水定容。之后用分光光度计在 450~900 nm 的波长范围内进行扫描，得到碘结合特性谱图。

1.3.4 玉米淀粉-大蒜素复合物的结构表征方法

1.3.4.1 扫描电子显微观察法(SEM)

采用 PhiLips XL-30 型扫描电子显微镜观察玉米原淀粉、淀粉对照、大蒜粉及玉米淀粉-大蒜素复合物的颗粒形态。将样品贴在 SEM 样品板上，用毛细管将恒温干燥后的样品转移置导电胶上，去除板面上多余样品，喷金观察。加速电压 20 kV，放大 1000 和 5000 倍。

1.3.4.2 X 射线衍射法(XRD)

取玉米原淀粉、淀粉对照、大蒜粉、物理混合物及复合物样品粉末置于长方形铝片的孔中，随后压紧，在下列条件下进行测定：单色 Cu-Kα 射线，波长 0.1542 nm，管电压 3 kV，管电流 20 mA，扫描速度 4°/min，扫描区域 3~60°。相对结晶度测定参考 Nara 和 Komiya[17]的方法。

1.3.4.3 热重分析法(TGA)

将玉米原淀粉、大蒜粉、物理混合物及复合物等样品在真空干燥箱中干燥 24 h 待用。精确称取 10~12 mg 样品置于铂金坩埚中，按起始温度 20 ℃，终止温度 600 ℃，升温速率 10 ℃/min，氮气流速 60 mL/min 进样分析，绘制温度和重量百分比的关系曲线。

1.3.5 玉米淀粉-大蒜素复合物的抑菌活性测定方法

复合物的抑菌活性采用打孔琼脂扩散法进行测定[18]。具体操作如下：将供试菌种分别接种于琼脂培养基上，在 37 ℃下培养 24 h 后；选取典型菌落接种于 Luria-Bertani(LB)液体培养基中，在 37 ℃下再培养 24 h，采用平板计数法进行菌落计数，将菌液稀释得到含菌量约为 $1\sim2\times10^8$ CFU/mL 的菌悬液。

将灭菌后的 LB 固体培养基加热至 50 ℃融化，按体积比 1:100 加入菌悬液并混合均匀。迅速将该混合液倒入 90 mm×15 mm 的培养皿中，每个培养皿倒入 15 mL 左右液体，待其冷却凝固。用无菌打孔器在实验平板中间打直径为 10.00 mm 的孔，小心用镊子(已灭菌)挑出孔内的培养基，向孔中填入 0.1 g 供试样品。另取两个培养基，经上述处理后在孔中加入 0.1 g 淀粉，再分别滴加 100 μL 1 mg/mL 的青霉素溶液作为阳性对照，100 μL 生理盐水作为阴性对照，先在 4 ℃预扩散 2 h，然后置于培养箱中培养 24 h，用游标卡尺测量抑菌圈的直径(包括孔径 10.00 mm)。

1.3.6 数据处理

数据均为 3 次重复试验平均值，以平均值±平均值表示。采用 SPSS 19.0 软件进行统计学分析，显著性检验采用邓肯氏(Duncan)多重比较，$p<0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 高速剪切混合处理条件对复合物中大蒜素的含量及包埋率的影响

2.1.1 高速剪切混合处理时间

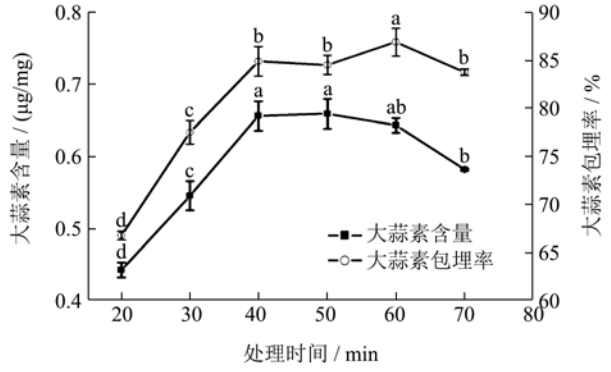


图 1 高速剪切混合处理时间对复合物中大蒜素的含量及其包埋率的影响

Fig.1 Effects of treating time on allicin content in complexand its embedding rate

注：复合物：大蒜(干基)/淀粉质量比为 1:1；图中同一指标标注不同的字母表示样品存在显著性差异($p<0.05$)；相同字母表示差异不显著($p>0.05$)。

高速剪切混合处理时间对复合物中大蒜素的含量及其包埋率的影响结果见图 1。由图 1 可以看出，当高速剪切混合处理时间由 20 min 增加到 40 min 时，复合物中大蒜素含量增加到 0.66±0.01 μg/mg，包埋率增加到 83.09%±0.68%；继续延长作用时间至 50 min 时大蒜素的含量及其包埋率相对稳定；当高速剪切混合处理延长到 60 min 时，复合物中大蒜素含量开始下降，包埋率达到最高为 88.58%±1.59%，在 70 min 后复合物中大蒜素含量和包埋率分别降低到 0.58±0.02 μg/mg，81.42%±0.97%。这是由于在高速剪切下，大蒜细胞被超高速切割和粉碎，将细胞中的营养物质和生物活性物质等充分释放出来；随着大蒜细胞组织被破坏，大蒜中的蒜氨酸在相关酶的作用下逐渐生成了大蒜素和其他含硫化合物[5]。在超高速剪切作用下，淀粉颗粒破坏，内部组织暴露，直链淀粉被诱导形成螺旋结构，大蒜在高速剪切混合下所生成的大蒜素等物质可通过疏水作用进入直链淀粉的螺旋空腔内形成复合物[26]。游离的大蒜素(二烯丙基三硫醚)不稳定容易分解和转化[19]，继而影响包埋效果，长时间超高速剪切也可能破坏微胶囊结构。因此，选择 40 min 作为较优的高速剪切混合处理时间。复合物中大蒜素的包埋率最低为 62.15%±1.21%，远高于李素云等[8]制备的玉米多孔淀粉吸附并包埋制取大蒜油微胶囊。

2.1.2 大蒜(干基)/淀粉质量比

大蒜(干基)/淀粉质量比对复合物中大蒜素的含量及其包埋率的影响结果见图 2。由该图可知，当大蒜(干基)/淀粉质量比从 1:2 增加至 3:2 时，复合物中大蒜素的含量显著上升($p<0.05$)，大蒜素含量达到 1.17±0.02 μg/mg。继续增加大蒜(干基)/淀粉质量比 6:1 时，复合物中大蒜素含量差异不明显($p>0.05$)。当大蒜(干基)/淀粉质量比 1:1 时出现大蒜素包埋率达到 95.32%±0.32%，继续增大质量比后包埋率显著下降($p<0.05$)。这是由于直链淀粉在和客体分子进行包合过程中，客体分子占比较低时，包合作用会随着客体分子浓度的增加而增强，但增加到一定阈值后，过多的客体分子将不会被完全包合，从而降低了客体分子的包埋率[20]。当大蒜(干基)/淀粉质量比到达一定阈值后，过量的大蒜素未被包合的，导致包埋率降低。因此，选择大蒜(干基)/淀粉质量比为 3:2 作为较优的比例。复合物中大蒜素含量高于李瑜[21]所用新鲜大蒜制备的高蒜素大蒜粉微胶囊(5.02 μg/550 mg)。

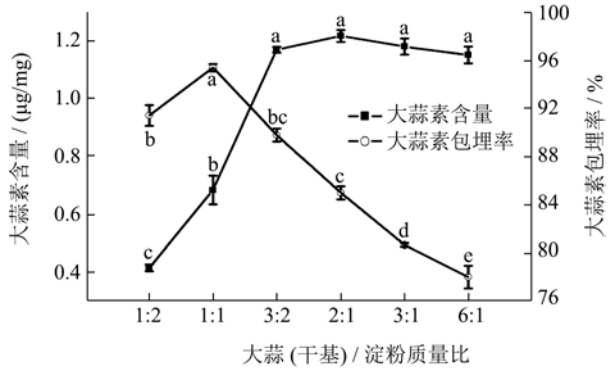


图 2 大蒜(干基)/淀粉的质量比对复合物中大蒜素的含量及其包埋率的影响

Fig.2 Effect of the garlic (dry base) /starch mass ratio on the allicin content in complex and its embedding rate

注：复合物的高速剪切混合处理时间为 40 min；图中标注不同的字母表示样品存在显著性差异($p<0.05$)；相同字母表示差异不显著($p>0.05$)。

2.2 淀粉与复合物的碘结合特性分析

淀粉对照，不同大蒜(干基)/淀粉质量比的复合物和大蒜粉的碘结合特性结果如图 3 所示。从图 3 可知，淀粉对照与碘结合的结合物(曲线 a)物在 450~900 nm

的波长范围内处有最强的吸收峰，其最大吸收波长在为 605 nm 处。大蒜粉与碘(曲线 h)的结合谱无吸收峰，表明大蒜粉本身不会与碘发生络合作用，不会干扰复合物的碘结合特性实验。不同大蒜(干基)/淀粉质量比的复合物中的淀粉样品与碘的结合物(曲线 b~g)，在 450~900 nm 的波长范围内都有不同强度的吸收峰，且随着复合物中大蒜(干基)干基比例的增加，吸光值显著降低，且最大吸收波长向往低波长方向移动。这与万芊[16]研究的结果相似。碘分子在淀粉溶液中能进入淀粉的螺旋空腔内，形成碘与淀粉的蓝色络合物，络合物在可见光波长 500~700 nm 处有吸收，直链和支链淀粉与碘的络合物的最大吸收波长分别为 600~650、530~590 nm[22]，当溶液中有其他疏水性分子存在时，能与碘竞争淀粉的螺旋空腔，从而导致对应的淀粉与碘的络合物的吸收峰强度降低[23]。因此推测新鲜大蒜在高速剪切混合处理过程中所形成的大蒜素等疏水性物质与淀粉发生了包结络合作用，且主要是与直链淀粉中的络合，形成类似碘与淀粉结合的复合物。

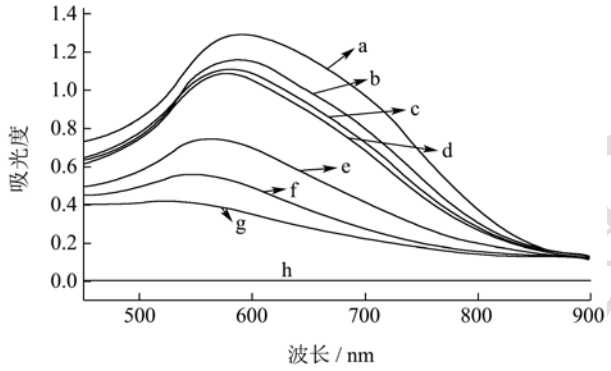


图 3 淀粉对照，复合物和大蒜粉的碘结合特性

Fig.3 Iodine spectra of starch control, complex and garlic powder

注：a：淀粉对照；b~g：分别是大蒜(干基)/淀粉质量比(*g/g*)为 1:2、1:1、3:2、2:1、3:1、6:1 的复合物；h：大蒜粉；所有样品(a~h)高速剪切混合时间 40 min。

2.3 玉米淀粉-大蒜素复合物的电镜分析

原淀粉、对照淀粉、大蒜粉和复合物的扫描电镜照片见图 4。由图 4 可以看出，玉米原淀粉呈圆形或多角形，表面光滑，且大小不均匀(图 4a、e)。经过高速剪切混合处理后的淀粉对照样品颗粒变化不明显，表面略显粗糙(图 4b、f)。新鲜大蒜经高速剪切混合处理后，大蒜细胞组织被切割粉碎，散落的大蒜组织无固定形态(图 4c、g)。大蒜和玉米淀粉经高速剪切混合处理后，淀粉形貌发生了较大的变化，淀粉颗粒变形，与大蒜的组织碎片相互粘连(图 4d)。高速剪切处理后，玉米淀粉产生了破裂，内部结构暴露(图 4h)。大蒜细胞经高速剪切后，细胞内某些物质可能促进了淀粉的破坏，经酶解形成的大蒜素等物质可以与破损的淀粉相互作用。

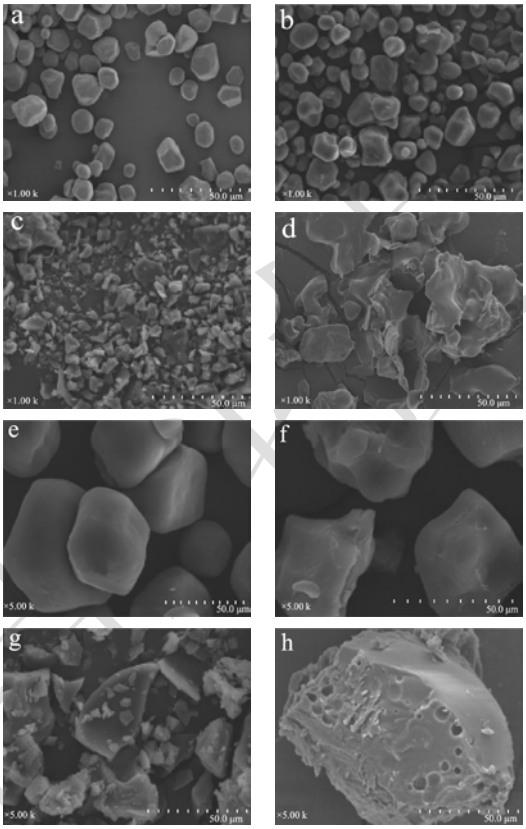


图 4 玉米原淀粉，淀粉对照，物理混合物及复合物的扫描电镜照片

Fig.4 SEM micrographs of native starch, starch control, pysical mixture and complex

注：a：玉米原淀粉（×1000）；b：淀粉对照（×1000）；c：大蒜粉（×1000）；d：复合物（×1000）；e：玉米原淀粉（×5000）；f：淀粉对照（×5000）；g：大蒜粉（×5000）；h：复合物（×5000）；制备条件：复合物的大蒜（干基）/淀粉质量比为 3:2，复合物、淀粉对照和大蒜粉的高速剪切混合处理时间为 40 min。

2.4 X 射线衍射分析

原淀粉、淀粉对照、大蒜粉、物理混合物和复合物的 X-射线衍射分析结果见图 5。由图 5 可知，原淀粉和淀粉对照样品(图 5a，b)在 2θ 为 15°、17°、18°和 23.5°处呈明显的峰衍射，呈现 A 型结晶结构特征[20,24]，其相对结晶度分别为 36.85%，33.49%。说明在高速剪切处理对原淀粉的结晶结构影响较小。大蒜粉(图 5c)未出现衍射峰，属于非结晶结构。物理混合物与复合物(图 5d)在 2θ 角 15°、17°、18°和 23.5°处也呈现 A 型淀粉的特征衍射峰，但复合物的衍射强度明显较弱，对应的相对结晶度只有 9.23%。大蒜和淀粉高

速剪切混合处理能加大淀粉颗粒的破损程度，破坏淀粉的晶体形态。通常淀粉与脂溶性成分所形成的包合为 V-型结晶结构，但是本实验由于大蒜素的含量较少，大蒜中的杂质成分种类较多[25]，与淀粉形成的 V 构型包合物的量低于 X 射线衍射分辨水平，或者所形成的包合物具有其他特征。

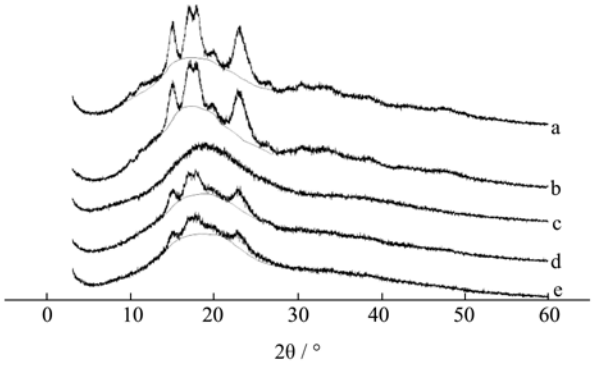


图 5 原淀粉、淀粉对照、大蒜粉、物理混合物和复合物的 X 射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of native starch, starch control, garlic powder and complex

注：a：玉米原淀粉；b：淀粉对照；c：大蒜粉；d：物理混合物；e：复合物；制备条件：复合物的大蒜(干基)/淀粉质量比为 3:2，复合物、淀粉对照和大蒜粉的高速剪切混合处理时间为 40 min。

2.5 热重分析

原淀粉、大蒜粉、物理混合物和复合物的热重分析曲线见图6。从图6可看出，4种样品在室温至100 ℃的范围内均有质量损失，这个阶段的质量损失主要是由于水分的蒸发或挥发性组分的损失所致。玉米原淀粉(图 6a)在 280~350 ℃温度区间出现第二次质量损失，这阶段的质量损失主要是淀粉分子链断裂和碳化引起[14]。大蒜粉的热分解过程有 4 个阶段(图 6b)，从 DTG 曲线可以看出，除室温到 100 ℃区间的水分损失外，另外 3 个失重阶段失重峰的极值温度分别为 190 ℃、230 ℃、342 ℃，第 2 个阶段主要由大蒜素、蒜氨酸等小分子含硫化合物的分解和挥发所产生[14]，第 3 阶段为大蒜粉的主要质量损失阶段，主要由大蒜粉中蛋白质等多种营养成分的热分解产生[25]，第 4 阶段是大蒜中纤维素等多糖成分的热分解所产生[26]，大蒜粉的热分解过程与 Reddy 等[27]对大蒜废料的热重分析结果相似。物理混合物热分解过程前 2 个阶段的温度区间与大蒜粉一致，第 3 阶段热分解温度和原淀粉分解的第 2 阶段保持一致(图 6c)，物理混合物中大蒜粉和淀粉热分解性能没有发生改变，说明二者无相互作用只是简单混合。在 DTG 曲线中可看出，复合物的第 2 个和第 3 个热分解阶段的失重峰的极值温度分别为 240 ℃和 314 ℃。这是说明，新鲜大蒜与淀粉一起高速剪切混合处理后能提高大蒜粉的热稳定性能，淀粉对大蒜中包括大蒜素在内的活性成分很明显起到了稳定作用，但与大蒜素等物质发生相互作用后，淀粉的热稳定性降低了，这与秦福敏等[28]等人的研究结果相同。

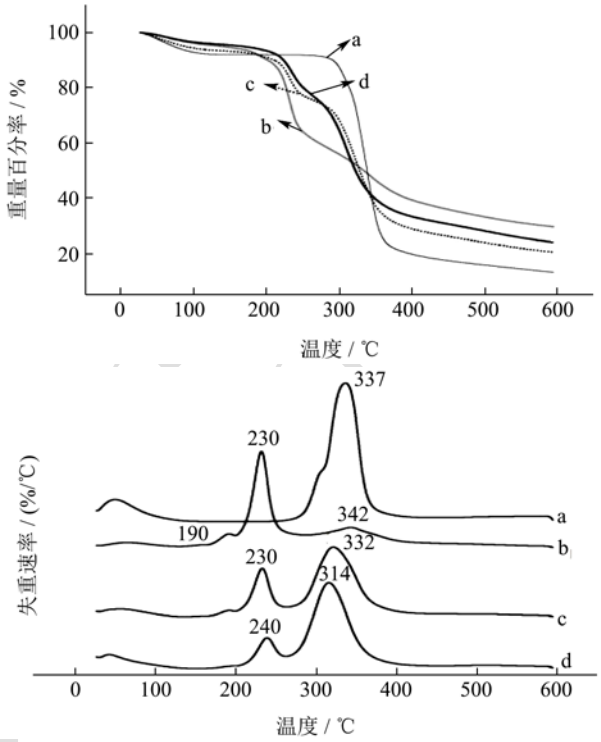


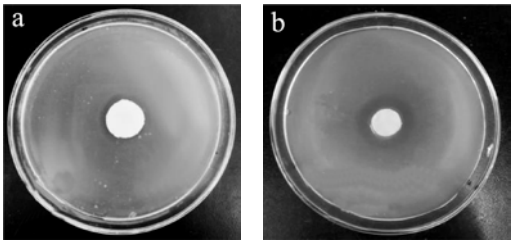
图 6 原淀粉、大蒜粉、物理混合物和复合物的热重曲线

Fig.6 TGA curves of native starch, starch control, garlic powder and complex

注：a：玉米原淀粉；b：大蒜粉；c：物理混合物；d：复合物；制备条件：复合物的大蒜(干基)/淀粉质量比为 3:2，复合物、淀粉对照和大蒜粉的高速剪切混合处理时间为 40 min。

2.6 不同大蒜干重/淀粉质量比(*g/g*)的复合物的抑菌活性分析

复合物对 *E. coli*、*S. aureus*、*B. subtilis* 和 *S. Typhimurium* 的抑菌圈如图 7 所示。不同大蒜(干基)/淀粉质量比(*g/g*)的复合物对供试细菌的抑菌活性结果见表 1。



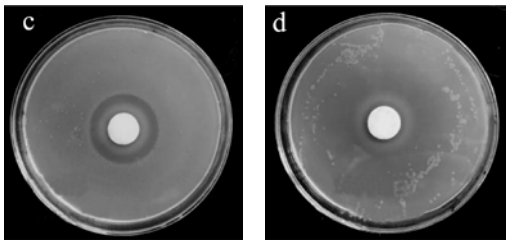


图 7 复合物对供试细菌的抑菌圈照片

Fig.7 Pictures of inhibitory zone of the complex against the test bacteria

注：a：大肠杆菌（*E. coli*）；b：金黄色葡萄球菌（*S. aureus*）；c：枯草芽孢杆菌（*B. subtilis*）；d：沙门氏菌（*S. typhimurium*）。复合物的大蒜(干基)/淀粉质量比为 3:2，高速剪切混合处理时间为 40 min。

由表 1 可以看出，大蒜粉对 4 种受试菌均有较强的抑制作用，而淀粉对照却无抑菌活性。对于复合物而言，不同大蒜(干基) /淀粉质量比的复合物呈现出不同的抑菌活性。当大蒜(干基)/淀粉质量比从 1:1 增加到 2:1 时，随大蒜(干基)质量的增加，复合物的抑菌活性显著增加，质量比从 2:1 增加到 6:1 时，复合物的抑菌活性相对保持稳定，这与复合物中大蒜素含量呈明显相关性。当大蒜(干基)/淀粉质量比为 3:2 时，抑菌活性最高，其对 *E. coli*、*S. aureus*、*B. subtilis* 和 *S. Typhimurium* 的抑菌圈直径大小分别为 19.92±0.03，23.02±0.03，34.51±0.20 和 23.21±0.15 mm。玉米淀粉与大蒜素复合物对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌活性强于朱政泽[29]等人所制备的可食性大蒜素/淀粉抑菌膜。大蒜及其制品的抑菌活性物质主要是大蒜素，由于它对多种巯基依赖性酶系统存在抑制的效应，而并非以某种单一的酶作为作用的靶点，这点能够较好的解释大蒜素在不同浓度会产生不同效应[30]。Wilson 等[31]认为，大蒜 OSCs 通过与细菌中含硫的酶结合，清除氧化剂，抑制脂肪酸的氧化，阻止致发炎性因子的合成，从而抑制细菌生长，对 G^+ 和 G^- 细菌均有抑制作用。通过复合物的抑菌活性试验，表明淀粉与新鲜大蒜一同进行高速剪切混合处理能够很好地保持其生物活性。

表 1 不同大蒜（干基）/淀粉质量比的复合物对供试菌种的抑菌活性

Table 1 Antibacterial activity of complexes with different garlic (dry basis)/starch mass ratios against of the test bacteria

大蒜(干基)/淀粉质量比	抑菌直径(包含样品圈 10.00 mm)			
	大肠杆菌 (*E. coli*)	金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*)	枯草芽孢杆菌 (*B. subtilis*)	沙门氏菌 (*S. Typhimurium*)
大蒜粉	22.51±0.27^{a}	27.82±0.23^{a}	32.21±0.35^{b}	25.05±0.15^{d}
6:1	22.95±0.33^{a}	25.21±0.33^{b}	31.33±0.59^{b}	20.10±0.66^{b}
3:1	22.31±0.28^{a}	23.31±0.21^{c}	31.22±0.17^{b}	20.01±0.28^{b}
2:1	21.92±0.75^{a}	21.42±0.56^{cd}	31.08±0.52^{b}	20.89±0.33^{b}
3:2	19.92±0.03^{b}	23.02±0.03^{c}	34.51±0.20^{a}	23.21±0.15^{a}
1:1	12.11±0.12^{c}	18.35±0.13^{d}	31.22±0.24^{b}	18.21±0.23^{c}
1:2	-	-	29.30±0.23^{c}	-
淀粉对照	-	-	-	-

注：复合物的高速剪切混合时间为 40 min；“-”表示无抑菌作用；a~f：同列标注不同的字母表示样品存在显著性差异(p<0.05)；相同字母表示差异不显著(p>0.05)。

3 结论

3.1 将新鲜大蒜和淀粉在高转速下进行切割和粉碎处理，大蒜细胞被剪切破碎，蒜氨酸被酶催化形成大蒜素。同时在超高速剪切作用下，淀粉破裂，所形成的脂溶性的大蒜素等物质通过疏水相互作用形成复合物。当高速剪切混合处理时间为 40 min，大蒜(干基)/淀粉质量比 3:2 时，复合物中大蒜素的含量为 1.17±0.02 μg/mg，包埋率为 89.71%±1.20%。

3.2 碘结合试验结果表明，随着大蒜所占的比例增加，复合物中淀粉与碘的络合效果降低，推测淀粉与大蒜素发生了包结络合作用并形成复合物。

3.3 扫描电子显微观察(SEM)表明，与原淀粉经高速剪切后的对照淀粉相比，与大蒜经过高速剪切混合处理后的淀粉破损更严重，淀粉内部结构暴露；X 射线衍射分析结果表明，原淀粉、淀粉对照、物理复合物以及复合物都具有 A 型结构结构特征，大蒜与淀粉经高速剪切混合处理后，淀粉的相对结晶度明显降低。热重分析(TGA)表明，淀粉包合大蒜素后能提高大蒜中大蒜素等物质的稳定性。

3.4 当大蒜(干基)与淀粉质量比为 3:2 时所的复合物具有良好的抑菌活性，其对 *E. coli*、*S. aureus*、*B. subtilis* 和 *S. Typhimurium* 的抑菌圈直径分别为 19.92±0.03、23.02±0.03、34.51±0.20、23.21±0.15 mm。通过高速剪

切混合处理大蒜与淀粉混合物，可以为大蒜素微胶囊的制备提供新的思路和方法。

参考文献

[1] 张东峰,邓毛程.大蒜功能性食品的开发与应用[J].食品工程,2015,(3):1-3
ZHANG Dong-feng, DENG Mao-cheng. The development and application of functional food with garlic [J]. Food Engineering, 2015, (3): 1-3

[2] 闫淼淼,许真,徐蝉,等.大蒜功能成分研究进展[J].食品科学,2010,31(5):312-318
YAN Miao-miao, XU Zhen, XU Chan, et al. Research progress of bioactive components in garlic [J]. Food Science, 2010, 31(5): 312-318

[3] Martins, Natália, Petropoulos S, et al. Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions: A review [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 41-50

[4] 王瑜,邢效娟,景浩.大蒜含硫化合物及风味研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014,5(10):3092-3097
WANG Yu, XING Xiao-juan, JING Hao. Advances in sulfur compounds and garlic flavor research [J]. Food Safety and Quality Detection Technology, 2014, 5(10): 3092-3097

[5] Salehi B, Zucca P, Orhan I E, et al. Allicin and health: A comprehensive review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 502-516

[6] 吴楠,祖元刚,王微.大蒜精油抗菌活性研究(英文)[J].食品科学,2008,29(3):103-105
WU Nan, ZU Yuan-gang, WANG Wei. Antimicrobial activities of garlic essential oil [J]. Food Science, 2008, 29(3): 103-105

[7] 潘艳,刘爽,孙非凡,等.喷雾干燥法制备大蒜素微胶囊[J].中国食品添加剂,2015,9:125-129
PAN Yan, LIU Shuang, SUN Fei-fan, et al. Garlicin microencapsules preparation by spray drying [J]. China Food Additives, 2015, 9: 125-129

[8] 李素云,李星科,张华.大蒜油微胶囊的制备及其储藏稳定性研究[J],中国调味品,2015,40(2):40-43
LI Su-yun, LI Xing-ke, ZHANG Hua. Study on preparation and storage stability of garlic oil microcapsules [J]. China Condiment, 2015, 40(2): 40-43

[9] Piletti R, Zanetti M, Jung G, et al. Microencapsulation of garlic oil by β-cyclodextrin as a thermal protection method for antibacterial action [J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 94: 139-149

[10] Cohen R, Orlova Y, Kovalev M, et al. Structural and functional properties of amylose complexes with genistein [J]. Journal of Agriculturaland Food Chemistry, 2008, 56(11): 4212-4218

[11] Ades H, Kesselman E, Ungar Y, et al. Complexation with starch for encapsulation and controlled release of menthone and menthol [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 45(2): 277-288

[12] 荣志伟,冯涛.直链淀粉-风味分子包合物制备及结构表征[J].粮食与油脂,2011,9:1-5
RONG Zhi-wei, FENG Tao. Preparation and structure characterization of amylose-flavor molecules inclusion compound [J]. Cereals & Oils, 2011, 9: 1-5

[13] Zhang L, Guan P, Zhang Z, et al. Physicochemical characteristics of complexes between amylose and garlic bioactive components generated by milling activating method [J]. Food Research International, 2018, 105: 499-506

[14] 管苹,张黎明,郝利民,等.马铃薯淀粉包埋脱除大蒜臭味[J].食品科学,2018,39(5):148-154
GUAN Ping, ZHANG Li-ming, HAO Li-ming, et al. Odor removal of garlic by embedment in potato starch [J]. Food Science, 2018, 39(5): 148-154

[15] 李齐欢,汤丽芬,黄志红,等. HPLC 法测定大蒜素胶囊中二烯丙基三硫醚的含量[J].中国药师, 2006,9(11):1011-1012
LI Qi-huan, TANG Li-fen, HUANG Zhi-hong, et al. Determination the content of dillytrisin in garlic capsules by HPLC [J]. China Pharmacist, 2006, 9(11): 1011-1012

[16] 万芊.多酚与玉米淀粉的相互作用及其对淀粉消化和加工特性的影响[D].无锡:江南大学,2018
WAN Qian. Interaction between polyphenol and corn starch and its effects on digestibility and processing properties of starch [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018

[17] Nara S, Komiya T. Studies on the relationship between water-satured state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch [J]. Starch/Stärke, 1983, 35(12): 407-410

[18] 谭才邓,朱美娟,杜淑霞,等.抑菌试验中抑菌圈法的比较研究[J].食品工业,2016,37(11):122-125
TAN Cai-deng, ZHU Mei-juan, DU Shu-xia, et al. Study on the inhibition zone method in antimicrobial test [J]. Food Engineering, 2016, 37(11): 122-125

[19] Zalepugin D Y, Tilkunova N A, Chernyshova I V. Stability of thiosulfinates from garlic (*Allium sativum* L.) supercritical extracts in polar and nonpolar solvents [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2015, 9(7): 1032-1042

[20] Qiu C, Qin Y, Zhang S, et al. A comparative study of size-homogenize treated starchled worm-like amylopectin nanoparticles and spherical amylose nanoparticles: Their characteristics and the adsorption properties of polyphenols [J]. Food Chemistry, 2016, 213: 579-587

[21] 李瑜.高蒜素大蒜粉的制备及其生物活性功能的研究[D].无锡:江南大学, 2006
LI Yu. Preparation of garllic powder with high allicin and its biological activities [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018

[22] Knutson C A. A simplified colorimetric procedure for determination of amylose in maize starches [J]. Cereal Chemistry, 1986, 63(2): 89-92

[23] 李本刚,张黎明.直链淀粉包结络合作用[J].化学进展,2010, 22(6):1161-1168
LI Ben-gang, ZHANG Li-ming. Inclusion complexation of amylose [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1161-1168

[24] Liu T Y, Ma Y, Yu S F, et al. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2011, 12(4): 586-593

[25] 康雅.大蒜的营养成分及其保健功能[J].中国食物与营养,2010,(9):75-77
KANG Ya. Nutrients of garlic and its healthy function [J]. Food and Nutrition in China, 2010, (9): 75-77

[26] Ramiah M V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1970, 14(5): 1323-1337

[27] Reddy J P, Rhim J W. Extraction and characterization of cellulose microfibers from agricultural wastes of onion and garlic [J]. Journal of Natural Fibers, 2018,15(4):465-473

[28] 秦福敏,陈海华,王雨生,等.碱法制备的 4 种淀粉-脂肪酸包合物的热力学性质研究[J].现代食品科技,2016,32(11): 248-254
QING Fu-ming, CHEN Hai-hua, WANG Yu-sheng, et al. Thermal properties of four kinds of starch-fatty acid inclusion complexes prepared by alkaline method [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(11): 248-254

[29] 朱政泽,邱肖华,吴依莎,等.可食性大蒜素/淀粉抑菌膜的制备及性能研究[J].现代食品,2019,(4):48-54
ZHU Zheng-ze, QIU Xiao-hua, WU Yi-sha, et al. Preparation and properties of allicin/starch antibacterial edible film [J]. Modern Food, 2019, (4): 48-54

[30] 赵东升,李新霞,陈尚珂,等.药用大蒜主要功效成分研究进展[C]//2014 年中国药学大会暨第十四届中国药师周论文集.河北:中国药学会,2014:1-12
ZHAO Dong-sheng, LI Xin-xia, CHEN Shang-ke, et al. Recent Advances in research of the main functional compositions in garlic [C]// China Pharmaceutical Congress 2014 and the 14th China Pharmacist Weekly Papers Collection. Hebei province: China Pharmaceutical Association, 2014: 1-12

[31] Wilson E A, Demmig-Adams, Barbara. Antioxidant, anti-inflammatory, and antimicrobial properties of garlic and onions [J]. Nutrition & Food Science, 2007, 37(3): 178-183

（上接第 225 页）

[14] 刘登勇,董丽,谭阳,等.红烧肉感官描述词汇的建立[J].食品与发酵工业,2015,41(11):157-164
LIU Deng-yong, DONG Li, TAN Yang, et al. Establishment of sensory evaluation description for stewed pork with brown sauce [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(11): 157-164

[15] 严景臣,黄永春,詹宗明,等.工艺条件对以赤砂糖为原料制备的焦糖色素品质影响研究[J].中国调味品,2019,44(7): 49-52
YAN Jing-chen, HUANG Yong-chun, ZHAN Zong-ming, et al. Study on the influence of technological conditions on the quality of caramel pigments prepared from brown granulated sugar [J]. China Condiment, 2019, 44(7): 49-52

[16] 周彦斌,郭峰,罗建勇,等.普通法焦糖色存储特性的研究[J].现代食品科技,2015,31(7):253-257,315
ZHOU Yan-bin, GUO Feng, LUO Jian-yong, et al. Physicochemical properties of stored plain caramel color [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(7): 253-257, 315