

不同加工工艺对黑蒜产品品质的影响

吴清梅, 潘思轶, 徐晓云

(华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 黑蒜是一种新型大蒜加工制品, 通过不同加工工艺得到两种不同的产品黑蒜 1 号和黑蒜 2 号, 其中黑蒜 1 号的生产周期为黑蒜 2 号的 3 倍。本研究比较了两种加工工艺对黑蒜基本营养成分、蒜氨酸含量以及自由基清除能力的影响。研究表明: 与新鲜大蒜相比, 黑蒜的水分含量较少约为 40%, 湿基中的可溶糖、蛋白质和多酚显著增多 ($P < 0.01$), 蒜氨酸含量减少。而干基中的营养物质除多酚外, 其余成分都减少, 脯氨酸和精氨酸急剧降低, 变异系数分别为 1.03 和 1.12。湿基对 OH 的清除能力基本一致, 对 DPPH 的清除力为新鲜蒜的 2 倍。黑蒜 1 号的粗蛋白含量低于黑蒜 2 号, 可溶糖、多酚、蒜氨酸皆高于黑蒜 2 号, 粗蛋白和多酚变异系数达到 0.20 左右, 各组间存在显著差异 ($P < 0.05$)。在不同浓度下对自由基清除能力相同, 当浓度为 0.05 g/mL 时, 对 OH 和 DPPH 的清除率达到了 90% 以上。电子舌可以有有效的区别两种产品。

关键词: 黑蒜; 加工工艺; 蒜氨酸; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2015)2-184-189

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.031

Effect of Different Processing Techniques on Quality of Black Garlic Products

WU Qing-mei, PAN Si-yi, XU Xiao-yun

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Black garlic is a new kind of garlic product. Two different black garlic products, namely No. 1 and No. 2, were obtained using different processing techniques; the production cycle of black garlic No. 1 was three times as long as that of No. 2. In this study, the effects of two different processing techniques on the nutrient composition, alliin content, and free radical scavenging capacity of black garlic products were compared. The results revealed that the moisture (around 40%) and alliin contents of the black garlic products were less than those of fresh garlic, and black garlic contained more soluble sugar, protein, and polyphenols than fresh garlic on a wet basis. With the exception of polyphenols, the other contents decreased on a dry basis; the proline and arginine contents decreased significantly, with coefficients of variation of 1.03 and 1.12, respectively. On a wet basis, the OH· radical scavenging capacity of black garlic was similar to that of fresh garlic, and the DPPH· scavenging capacity of black garlic was twice as much as that of fresh garlic. The crude protein content of black garlic No. 1 was lower than that of black garlic No. 2, while the soluble sugar, polyphenol, and alliin contents were greater. The coefficients of variation of crude protein and polyphenol contents were about 0.20, and there were significant differences ($P < 0.05$) among all components. The extracts from the two black garlic products showed equivalent OH· and DPPH· scavenging capacities at various concentrations. When the extract concentration was 0.05 g/mL, more than 90% of the OH· and DPPH· radicals were scavenged. The two black garlic products could be distinguished using an electronic tongue.

Key words: black garlic; processing technique; alliin; antioxidant activity

大蒜是中国传统的调味食品, 以其独特的味道、丰富的营养、杀菌的功效而受到人们的广泛食用, 而

收稿日期: 2014-07-17

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费“蔬菜副产物综合利用技术与示范”项目(201303079)

作者简介: 吴清梅(1992-), 女, 研究生, 研究方向: 传统食品工业化及农产品精深加工技术

通讯作者: 徐晓云(1970-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 传统食品工业化及农产品精深加工技术

其良好的保健功能、低廉的价格也引发了人们的研究热潮。研究表明, 大蒜组织破碎后, 产生的大蒜辣素(二烯丙基二硫化物)、大蒜新素(二烯丙基三硫化物)等有机含硫化合物具有多种生物学活性^[1], 但同时也引起了易动火、肠胃不适、肠道菌群失调以及呼吸和身上的难闻蒜臭味等问题。黑蒜又名发酵蒜, 是将新鲜的大蒜带皮放入控温控湿的发酵箱中发酵, 以改变大蒜辛辣味和臭味的香甜柔软的黑褐色新产品。其发酵机理为: 在高温高湿的条件下, 自身组织结构破坏,

大分子物质降解而发生美拉德褐变,产生蛋白黑素和大量小分子物质。黑蒜的多酚物质含量、超氧化物歧化酶(SOD)活性、自由基清除能力都远远高于大蒜。同时,黑蒜对肿瘤^[2]、II型糖尿病^[3]等多种疾病具有预防治疗的生理活性。

我国的黑蒜加工工艺是从日本和韩国引进的并进行了改进。根据发酵时间的不同,主要有发酵90天和发酵30天两种工艺加工而成的产品,在本研究中命名为黑蒜1号和黑蒜2号。目前已有大量对黑蒜营养物质和抗氧化活性的报道,但是对两种加工工艺产品比较的报道较少。为了探究缩短加工时间是否会对产品品质产生影响,对两种产品和新鲜大蒜的主要营养物质成分含量、蒜氨酸含量、自由基清除能力以及运用电子舌进行比较分析,以判断它们品质之间的差异,为更好地加工高品质的黑蒜提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用黑大蒜由山东宏大食品股份有限公司提供,其中黑蒜1号和黑蒜2号两种工艺产品皆随机抽取三个不同的生产批次,分别记为:A₁、A₂、A₃和B₁、B₂、B₃;于同一天内在不同地点购买同品种新鲜大蒜,分别记为:C₁、C₂、C₃。二苯代苦味酰基自由基(DPPH·),购于Sigma公司;蒜氨酸(纯度90%),上海源叶公司;其它化学试剂均为分析纯级。

1.2 仪器与设备

e2695 高效液相色谱系统:配有可变波长紫外检测器和 Empower 色谱工作站,美国 waters 公司;ASTREE II 型电子舌:配有 Alphasolf 数据分析软件,法国阿尔法公司;Anke TDL-5-A 离心机,上海安亭科学仪器厂;721 型紫外分光光度计,上海第三分析仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 基本营养成分

水分:直接烘干法^[4];蛋白质:微量凯氏定氮法^[4];可溶性糖:蒽酮比色法^[4];总氨基酸:茚三酮比色法^[4];多酚:福林-酚比色法^[4];氨基酸分类:氨基酸自动分析仪法^[4];美拉德反应产物:分光光度计法^[5]

1.3.2 蒜氨酸含量测定^[6]

高相液相色谱法测定蒜氨酸含量,液相色谱分析条件:waters e2695 高效液相色谱仪,C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5.0 μm),检测波长为 214 nm, V(甲

醇):V(水)=10:90,流速为 0.8 mL/min,进样量为 15 μL。

样品的制备:分别取黑蒜 10 g 及新鲜蒜 5 g,中高火微波灭酶 1 min,加水破碎研磨均匀,转移至容量瓶中定容至 100 mL,静置 2 h 后上清液离心,取离心液 10 mL 稀释至 100 mL,滤膜过滤。取蒜氨酸 20 mg,定容至 25 mL,配置成 720 μg/mL 的蒜氨酸溶液。再稀释成 360、180、90、45、22.5、5.625 μg/mL 的标准溶液,滤膜过滤。

1.3.3 电子舌鉴别^[7]

分别称取不同批次样品 20 g,加入 150 mL 的水研磨成浆,离心过滤,各取 30 mL 澄清液混合均匀共 90 mL,用电子舌进行鉴别分析。

1.3.4 自由基清除能力的测定

样品的制备^[8]:①水提:称取 2 g 样品,加入蒸馏水 30 mL 研磨均匀,超声 40 °C 条件下提取 2 h,5000 r/min 的条件下离心 15 min,过滤取上清液;②醇提:取 80% 的乙醇 10 mL 对水提后的固体离心物进行提取,提取方法同上;③将水提液和醇提液混合均匀,得到 0.05 g/mL 的提取液,再一次稀释为 0.025 g/mL、0.01 g/mL、0.005 g/mL 的系列提取液。

采用 α-脱氧核糖法测定对羟基自由基(OH·)的清除能力^[9]:以 5 mg/mL 的 Vc 作为阳性对照,取 0.8 mL 的 KH₂PO₃-KOH (50 mmol/L, pH=7.5) 缓冲液于具塞试管中,加入 0.1 mL 的 α-脱氧核糖溶液(50 mmol/L),然后加入样品提取液 0.1 mL,再依次加入 0.1 mL 的 EDTA(1 mmol/L)溶液、0.1 mL 的 H₂O₂ (12 mmol/L)、0.1 mL 的 FeCl₃ (1 mmol/L) 溶液和 0.1 mL 的 Vc (1 mmol/L) 溶液,混匀后于 37 °C 水浴中保温 1 h,然后加入质量分数 10% 三氯乙酸(TCA)溶液 0.5 mL,质量分数 1% 硫代巴比妥酸(TBA)溶液 0.3 mL,混匀后于沸水浴加热 15 min。冷水冷却后,在分光光度计 532 nm 处测其吸光值,以不加 α-脱氧核糖溶液和样品的试管液为参比。提取液的自由基清除能力为:

$$\text{清除率}/\% = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100$$

式中:A₀为对照吸光值、A₁为样品吸光值、A₂为样品空白的吸光值。

采用 DPPH 法测定其自由基清除能力^[10]:以 5 mg/mL 的 Vc 作为阳性对照,分别取 1 mL 样品溶液于具塞试管中,加入 1 mL DPPH 无水乙醇溶液(0.2 mmol/L),混匀后于 25 °C 静置 30 min,以蒸馏水为参比,在分光光度计 517 nm 处测样品吸光值 A₁;用 1 mL 的无水乙醇替代 DPPH 无水乙醇溶液,测定样品空白吸光值 A₂;用 1 mL 的无水乙醇替代样液,测定对照

吸光值 A_0 。则样品提取液的自由基清除率表达式为:

$$\text{清除率}/\% = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100$$

1.3.5 数据分析

使用 Excel 2012 和 SAS 9.0 软件对数据进行统计和方差分析, 标记字母法表示组间差异显著性, $P > 0.05$ 表示没有显著差异, $0.01 < P < 0.05$ 表示有显著差异, $P < 0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与分析

2.1 两种黑蒜与新鲜大蒜的基本营养成分的比较

比较

2.1.1 水分含量比较

表 1 黑蒜和新鲜大蒜的基本营养成分

Table 1 Essential nutrients in black and fresh garlic

品种	含水量/%	可溶糖/%	粗蛋白/%	氨基酸/(mg/g)	多酚/(mg/g)
C ₁	66.67±0.47 ^a	30.91±1.50 ^c	6.48±0.30 ^d	33.44±0.52 ^c	2.23±0.22 ^c
C ₂	65.16±0.33 ^b	31.29±2.24 ^c	6.71±0.28 ^d	31.03±0.34 ^d	2.35±0.08 ^c
C ₃	67.36±0.64 ^a	30.89±1.95 ^c	6.01±0.24 ^d	33.48±1.26 ^c	2.17±0.11 ^c
A ₁	43.33±0.93 ^c	49.89±1.34 ^a	7.56±0.31 ^c	35.40±0.44 ^b	7.82±0.21 ^a
A ₂	44.67±0.98 ^c	51.52±2.98 ^a	8.03±0.21 ^c	34.38±0.46 ^{bc}	7.82±0.17 ^a
A ₃	43.41±0.34 ^c	51.08±4.35 ^a	8.17±0.33 ^c	34.74±1.05 ^{bc}	8.09±0.07 ^a
B ₁	38.56±0.42 ^d	41.84±0.34 ^b	10.83±0.24 ^b	39.18±0.17 ^a	5.43±0.05 ^b
B ₂	39.58±0.96 ^d	41.06±1.30 ^a	11.74±0.43 ^a	38.75±1.06 ^a	5.15±0.12 ^b
B ₃	39.13±0.39 ^d	42.65±1.07 ^b	10.97±0.67 ^b	38.95±0.58 ^a	5.23±0.16 ^b
C 组均值	66.36±1.07 ^a	31.03±1.68 ^c	6.40±0.39 ^d	32.65±1.40 ^c	2.26±0.15 ^c
A 组均值	43.80±0.95 ^c	50.83±2.82 ^a	7.92±0.37 ^c	34.84±0.76 ^b	7.91±0.17 ^a
B 组均值	39.10±0.67 ^d	41.85±1.60 ^b	11.18±0.59 ^{ab}	38.96±0.63 ^a	5.27±0.16 ^b
总变异系数	0.25	0.21	0.25	0.081	0.48
AB 组变异系数	0.063	0.11	0.19	0.062	0.22

注: 含水量、可溶糖、粗蛋白、氨基酸、多酚含量均以湿基计, 组间数值的差异性用 a、b、c 表示, 相同的字母表示无显著性差异 ($P < 0.05$)。

两种不同工艺的黑蒜和新鲜大蒜主要营养成分见表 1。同工艺不同批次产品间没有显著性差异 ($P > 0.05$), 普通大蒜和黑蒜间有极显著差异 ($P < 0.01$), 变异系数达到 0.25, 黑蒜 1 号和黑蒜 2 号间差异显著 ($P < 0.05$), 变异系数较小只有 0.063。其中新鲜大蒜的水分含量为 66.36±1.07%, 黑蒜 1 号的水分含量为 43.80±0.95%, 黑蒜 2 号的水分含量为 39.10±0.67%。这是由于黑蒜在生产过程中受热发生美拉德反应, 导致水分蒸发含量降低。同时, 较低的水分含量更有利于形成黑蒜香软黏糯的口感。

2.1.2 麦拉德反应物比较

如表 1 所示, 不同工艺产品各营养组成均存在不同程度差异, 同种工艺下不同批次产品间没有显著差异 ($P > 0.05$)。这主要是因为黑蒜发酵过程中, 参与美拉德反应的物质主要为含有氨基结构的蛋白和羰基糖类物质。随着反应的进行, 此类营养物质被大量消耗, 消耗量随着反应程度增加而增加, 导致黑蒜的干基蛋白、氨基酸、可溶糖含量少于新鲜大蒜, 而水分含量

的减少和大分子物质如淀粉类的水解, 使得黑蒜的湿基蛋白、氨基酸、可溶糖含量反而高于新鲜大蒜。其中黑蒜的可溶糖和粗蛋白含量明显增多, A₂ 号样可溶糖含量最高为 51.52±2.98%, B₂ 号样粗蛋白含量最高为 11.74±0.43%, 变异系数分别为 0.21 和 0.25, 表明大蒜和黑蒜间有极显著性差异 ($P < 0.01$), 氨基酸总含量差异最小, 其中 B₁ 号样含量最多为 39.18±0.17 mg/g, 总变异系数仅有 0.081。就黑蒜 1 号和黑蒜 2 号而言, 可溶糖和粗蛋白含量有显著差异 ($P < 0.05$), 变异系数分别为 0.11 和 0.19, 氨基酸含量差异较小, 黑蒜 2 号含量略多平均为 38.96±0.63 mg/g。

2.1.3 麦拉德产物比较

以样品的提取稀释液分别在 294 nm 和 420 nm 处的吸光值来表征其美拉德反应的中间阶段和终阶段产物的含量, 三个批次吸光值的总平均值代表不同工艺产品, 如图 1 所示, 结果表明不同工艺产品间有显著差异 ($P < 0.05$)。美拉德反应过程复杂, 产物种类繁多, 其中包括中间阶段产物醛类、酮类、吡嗪类以及终阶

段产物类黑素等物质。而由于反应的发生使黑蒜的吸光值远远高于普通大蒜，黑蒜的类黑素物质是普通大蒜的6到8倍。同时黑蒜1号中的类黑素物质含量高于黑蒜2号，这与黑蒜1号反应时间长，反应物消耗多，反应程度大的结果相一致。

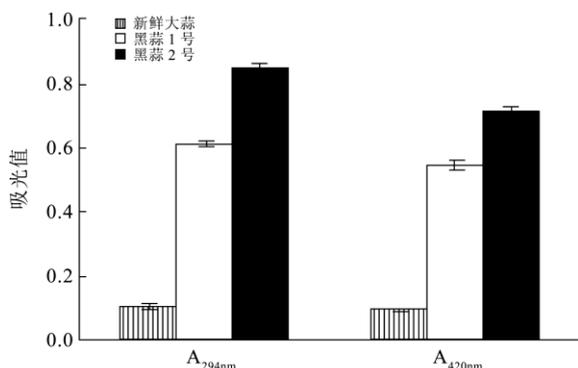


图1 黑蒜和新鲜大蒜的美拉德褐变反应产物(294 nm和420 nm处的吸光值表征中间和终阶段的产物含量)

Fig.1 Maillard reaction products of black and fresh garlic (absorbance at 294 nm and 420 nm was used to characterize the products during the intermediate and final stages)

2.1.4 多酚含量的比较

同工艺不同批次产品的多酚含量基本一致，不同工艺产品间有显著差异(P<0.05)。大蒜受热发酵过程中，大分子物质不停水解，分解生成小分子物质，释

放出更多的酚羟基，使其多酚含量升高，由此新鲜大蒜多酚含量远低于黑蒜为 2.26±0.15 mg/g，变异系数达到0.48。而黑蒜1号较长的发酵周期，使其大分子物质充分水解，平均含量高于黑蒜2号为 7.91±0.17 mg/g，两者差异较为显著(P<0.05)，变异系数为0.22。

2.1.5 各种游离氨基酸含量比较

如表2所示，同工艺不同批次产品各类氨基酸含量大致相同，不同工艺下各类氨基酸存在不同程度差异。黑蒜中含量最多的氨基酸依次为2.09%的谷氨酸和1.03%的天冬氨酸，而普通大蒜中含量最多的依次为2.95%的精氨酸、2.79%的谷氨酸和1.42%脯氨酸，其中大蒜中的脯氨酸、赖氨酸和精氨酸含量远远高于两种黑蒜，具有极显著差异(P<0.01)。赖氨酸结构中多含有1个氨基，且与精氨酸同为碱性氨基酸，更有利于美拉德褐变的发生，由此他们含量大量减少，变异系数达到0.75和1.12。而丝氨酸和苯丙氨酸等则差异较小，变异系数在0.16左右。同时，黑蒜中的甘氨酸、亮氨酸等部分少量氨基酸含量略多于普通大蒜，可能是由于部分蛋白质的水解。黑蒜1号的苏氨酸、精氨酸和脯氨酸等多数氨基酸与黑蒜2号间没有显著性差异(P>0.05)，而苯丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸差异性显著(P<0.05)，黑蒜2号多于黑蒜1号。

表2 黑蒜和新鲜大蒜的氨基酸含量

Table 2 Amino acid contents of black and fresh garlic

编号	必须氨基酸/%							半必须氨基酸/%				非必须氨基酸/%				
	Lys	Phe	Met	Thr	Leu	Val	Ile	Trp	Arg	His	Ser	Glu	Pro	Asp	Ala	Gly
C ₁	0.71	0.40	0.19	0.41	0.49	0.51	0.31	0.30	3.05	0.30	0.45	2.71	1.46	1.20	0.29	0.28
C ₂	0.76	0.41	0.18	0.34	0.51	0.45	0.30	0.28	2.89	0.27	0.41	2.81	1.41	1.19	0.29	0.32
C ₃	0.72	0.45	0.23	0.33	0.47	0.51	0.35	0.32	2.91	0.24	0.40	2.85	1.39	1.15	0.35	0.27
A ₁	0.20	0.32	0.10	0.26	0.49	0.49	0.37	0.33	0.31	0.08	0.34	1.97	0.20	0.92	0.37	0.35
A ₂	0.16	0.38	0.12	0.30	0.54	0.45	0.33	0.35	0.28	0.11	0.29	1.89	0.19	0.92	0.36	0.37
A ₃	0.15	0.38	0.08	0.31	0.53	0.50	0.32	0.31	0.31	0.11	0.27	1.75	0.15	1.01	0.32	0.42
B ₁	0.16	0.51	0.17	0.30	0.61	0.61	0.41	0.43	0.32	0.12	0.34	2.01	0.21	1.00	0.43	0.43
B ₂	0.20	0.54	0.13	0.29	0.65	0.59	0.37	0.45	0.31	0.12	0.32	2.12	0.19	1.05	0.39	0.42
B ₃	0.21	0.48	0.12	0.34	0.66	0.54	0.42	0.47	0.27	0.15	0.33	2.14	0.17	1.04	0.38	0.38
最小	0.14	0.32	0.08	0.26	0.47	0.45	0.30	0.28	0.27	0.08	0.27	1.75	0.15	0.92	0.29	0.27
最大	0.76	0.54	0.23	0.41	0.66	0.61	0.42	0.47	3.05	0.30	0.45	2.85	1.46	1.20	0.43	0.43
C组平均	0.73 ^a	0.42 ^b	0.20 ^a	0.36 ^a	0.49 ^b	0.49 ^b	0.32 ^b	0.30 ^b	2.95 ^a	0.27 ^a	0.42 ^a	2.79 ^a	1.42 ^a	1.18 ^a	0.31 ^b	0.29 ^b
A组平均	0.17 ^b	0.36 ^b	0.10 ^b	0.29 ^a	0.52 ^b	0.48 ^b	0.34 ^b	0.33 ^b	0.30 ^b	0.10 ^b	0.30 ^b	1.87 ^c	0.18 ^b	0.95 ^c	0.35 ^b	0.38 ^a
B组平均	0.19 ^b	0.51 ^a	0.14 ^b	0.31 ^a	0.64 ^a	0.58 ^a	0.40 ^a	0.45 ^a	0.30 ^b	0.13 ^b	0.33 ^b	2.09 ^b	0.19 ^b	1.03 ^b	0.40 ^a	0.41 ^a
变异系数	0.75	0.16	0.33	0.45	0.36	0.35	0.35	0.20	1.12	0.48	0.17	0.19	1.03	0.34	0.45	0.17

注：以上氨基酸含量均以干基记，组间数值的差异性用a、b、c表示，相同的字母表示无显著性差异(P<0.05)。

2.2 蒜氨酸含量的比较

峰面积与蒜氨酸浓度的标准回归曲线方程为：Y=14627X+16815，式中Y为峰面积，X为蒜氨酸

浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。该方程的相关系数为 0.9999, 由此可见, 该方程线性关系良好。黑蒜与新鲜大蒜的蒜氨酸含量如表 3, 同工艺不同批次间含量基本相同, 变异系数皆小于 0.06, 不同工艺下有显著差异 ($P < 0.05$), 其中新鲜蒜的蒜氨酸含量最高为 0.73%, 黑蒜 1 号为 0.21%, 黑蒜 2 号为 0.15%, 可见黑蒜中蒜氨酸含量大大减少, 这是由于黑蒜在发酵过程中蒜氨酸被分解转化为其它物质。而黑蒜 2 号其发酵时间短温度高, 在高温下, 细胞组织结构破坏严重, 大量蒜氨酸被分解转化, 致使蒜氨酸含量略低于黑蒜 1 号。

表 3 黑蒜与新鲜大蒜的蒜氨酸含量

Table 3 Alliin contents of black and fresh garlic

品种	保留时间/min	蒜氨酸/ $(\mu\text{g/mL})$	百分含量/%	平均含量/%	标准偏差	变异系数
C ₁	4.980	33.71	0.73 ^a	0.73 ^a	0.27	0.0075
C ₂	4.986	33.35	0.72 ^a			
C ₃	4.983	34.01	0.74 ^a			
A ₁	5.113	21.20	0.22 ^b	0.21 ^b	1.07	0.053
A ₂	5.115	19.68	0.20 ^b			
A ₃	5.111	20.47	0.21 ^b			
B ₁	5.108	14.85	0.15 ^c	0.15 ^c	0.27	0.018
B ₂	5.106	14.47	0.15 ^c			
B ₃	5.110	14.66	0.15 ^c			

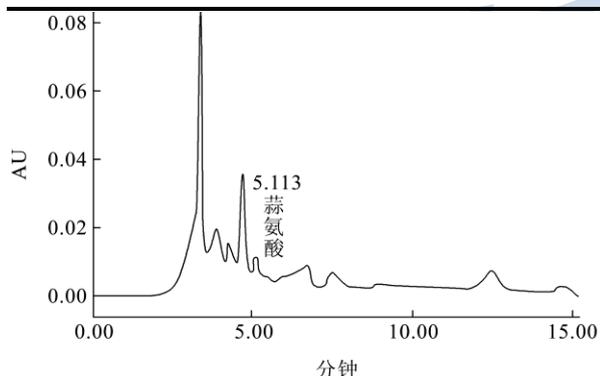


图 2 黑蒜液相色谱图

Fig.2 Liquid chromatogram of black garlic

2.3 电子舌鉴别

图 3 为普通蒜和黑蒜在第 90 s 响应值的 PCA 分析图, 由图显示普通大蒜和黑蒜之间有明显的差异。以图上主成分的间隔距离来表征产品间品质的差异, 间距越大说明其差异越大, 在此分析中, 第一主成分和第二主成分的贡献率分别为 91.04% 和 7.99%, DI 值为 80, 同时 $P < 0.01$, 这说明用电子舌可以有效的区分出这三种样品。由于黑蒜经过发酵后糖类、氨基酸等呈味物质发生显著变化, 所以大蒜和黑蒜间差异较为明显, 而黑蒜 1 号和黑蒜 2 号中的物质种类和物质

含量差异相对较小, 由此两者的品质特性相近, 但是还是可以通过电子舌有效的区分开来。

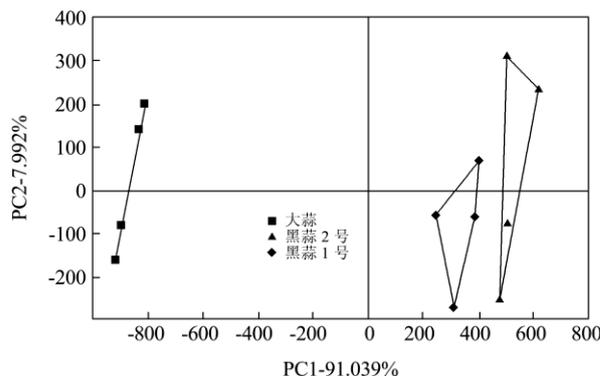


图 3 黑蒜和新鲜大蒜的电子舌分析

Fig.3 Electronic tongue analysis of black and fresh garlic

2.4 自由基清除能力的变化

以三个批次的清除率平均值代表一种工艺样品, 则对羟基自由基的清除能力如图 4 所示, 对 DPPH 的清除能力如图 5 所示。由图 4 可以看出, 新鲜大蒜和黑蒜对羟基自由基都有很好清除能力, 且清除能力基本一致, 随着浓度的增加, 清除能力也不断加强。低浓度时清除率约为 70% 左右, 高浓度清除率达到 91.32%; 由图 5 可知, 黑蒜对 DPPH 的清除能力要远高于新鲜大蒜的, 黑蒜 1 号和黑蒜 2 号的清除能力基本一致。低浓度时, 黑蒜清除率为 48% 左右, 新鲜大蒜为 28.62%, 高浓度时, 黑蒜清除率达到 95% 以上, 新鲜大蒜为 58.14%。

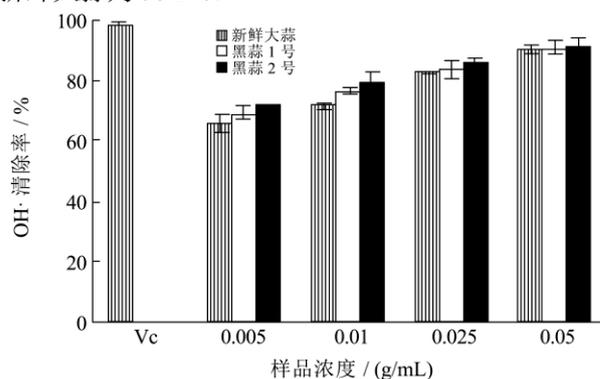


图 4 羟基自由基清除率和浓度关系

Fig.4 Relationship between hydroxyl radical scavenging rate and the concentration of garlic

新鲜大蒜组织破碎, 蒜氨酸与蒜氨酸酶反应生成的大蒜新素等一系列有机硫化物, 对自由基有良好的清除能力。而黑大蒜在发酵过程中蒜氨酸被分解, 转化为阿霍烯等化合物^[11~12], 同时产生大量的酚类、黄酮类以及多种美拉德产物, 这些物质都具有较强的生物活性, 因此黑蒜对自由基的清除能力比新鲜蒜更强。对 DPPH 的清除主要是作为供氢体清除, 黑蒜中

酚类等物质的成倍增加,使其供氢能力大大提高,所以对 DPPH 的清除能力明显强于普通大蒜。而对羟基自由基的清除原因包括螯合二价铁离子以及作为供氢体清除自由基,可能是新鲜大蒜中的有机硫化物、硒蛋白和硒多糖等物质提高其螯合金属离子的能力,使其对羟基自由基的清除能力与黑蒜基本一致。此结果与 Kim J H 等人^[13]的研究结果略有差异,可能是样品不同而引起的。

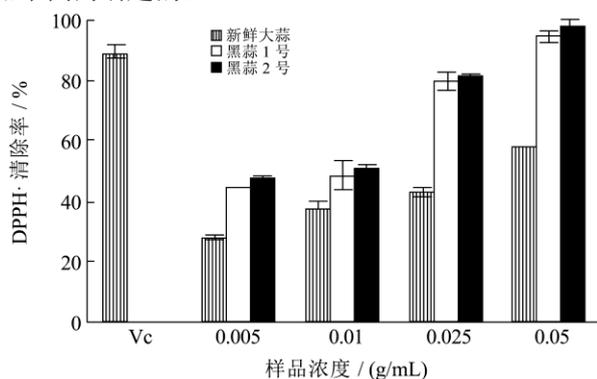


图 5 DPPH · 清除率和浓度关系

Fig.5 Relationship between DPPH · radical scavenging rate and the concentration garlic

3 结论

3.1 就滋味而言,黑蒜有效改善了新鲜大蒜的刺激辛辣味,而呈香甜温和的口感,其中黑蒜 1 号和黑蒜 2 号两种工艺产品差异较小,但通过电子舌能有效的区分开来,且都为消费者所接受。在色泽上,由于美拉德反应使得黑蒜呈黑褐色,黑蒜 1 号在 294 nm 和 420 nm 处的吸光值皆大于黑蒜 2 号。两种产品质地柔软、口感甜糯,在感官品质方面没有太大差异。

3.2 各营养组分间存在显著性差异 ($P < 0.05$),其中黑蒜 1 号粗蛋白含量低于黑蒜 2 号,可溶糖、多酚物质、蒜氨酸等含量皆高于黑蒜 2 号,蒜氨酸含量分别为 0.21% 和 0.15%;水分和氨基酸含量差异较小,变异系数在 0.063 左右;部分氨基酸含量存在显著差异 ($P < 0.05$),其中苯丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸差异较大;除氨基酸外,黑蒜 1 号较黑蒜 2 号营养物质含量更为丰富。

3.3 黑蒜 1 号和黑蒜 2 号对 OH 和 DPPH 都具有良好的清除能力,且清除能力基本一致。当浓度为 0.005 g/mL 时,对 OH 的清除率为 70% 左右,对 DPPH 的清除率约为 48%;随着样品浓度的增加,对自由基清除力也随之增加,最大浓度时清除率皆达到 90% 以上;工艺的差别对 OH 和 DPPH 的清除力没有显著影响。

3.4 总体而言,好的黑蒜产品除了良好的感官品质外,还应具有丰富的营养物质和较强的生理活性;黑

蒜较普通大蒜口感更加细腻、营养更加丰富、抗氧化能力更强;而黑蒜 2 号生产周期较短,提高了生产效率,同时氨基酸含量高于黑蒜 1 号,但是其糖类、多酚等部分营养成分低于黑蒜 1 号,抗氧化活性相当;不同的加工工艺会影响到黑蒜的营养成分,通过工艺调整有望获得更有区分度的产品,可以更好的满足消费者的需求。

参考文献

- [1] Ellmore G S, Feldberg R S. Alliin lyase localization in bundle sheaths of the garlic clove (*Allium sativum* L) [J]. American Journal of Botany, 1994, 81(1): 89-94
- [2] Wang X, Jiao F, Wang Q W, et al. Aged black garlic extract induces inhibition of gastric cancer cell growth in vitro and in vivo [J]. Molecular Medicine Reports, 2012, 5(1): 66-72
- [3] YM Lee, OC Gweon, YJ Seo, et al. Antioxidant effect of garlic and aged black garlic in animal model of type 2 diabetes mellitus [J]. Nutrition Research and Practice, 2009, 3(2): 156-161
- [4] 谢笔钧,何慧. 食品分析[M].北京:科学出版社,2009
XIE Bi-jun, HE Hui. Food analysis [M]. Beijing: Science Press, 2009
- [5] Liu Y, Kitts D D. Confirmation that the Maillard reaction is the principle contributor to the antioxidant capacity of coffee brews [J]. Food Research International, 2011, 44(8): 2418-2424
- [6] 王伟,乔旭光,李福伟.高效液相色谱法测定大蒜中蒜氨酸的含量[J].食品与发酵工业,2006,32(4):115-117
WANG Wei, QIAO Xu-guang, LI Fu-wei. Determination of alliin in garlic by high performance liquid chromatography [J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 32(4): 115-117
- [7] 范佳利,韩剑众,田师一,等.基于电子舌的掺假牛乳的快速检测[J].中国食品学报,2011,11(2):202-207
FAN Jia-li, HAN Jian-zhong, TIAN Shi-yi, et al. Rapid detection of adulterated milk based on electronic tongue [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(2): 202-207
- [8] 周广勇,廖冶炼,陈介余,等.大黑蒜贮藏中主要成分和自由基清除能力的变化[J].中国食品学报,2010,10(6):64-70
ZHOU Guang-Yong, LIAO Ye-Lian, CHEN Jie-Yu, et al. Storage of large black garlic major changes in the composition and free radical scavenging ability [J]. Chinese Institute of Food Science, 2010, 10(6): 64-70
- [9] 荣建华,李小定,谢笔钧.大豆肽体外抗氧化效果的研究[J].食品科学,2002,23(11):118-120

- RONG Jian-hua, XIE Xiao-ding, XIE Bi-jun. Soybean peptides in vitro antioxidant effect [J]. Food science, 2002, 23(11): 118-120
- [10] 钟成,徐国娟,吴晓英,等.保压时间对黑蒜部分营养成分和抗氧化作用的影响[J].现代食品科技,2014,30(3):49-52
- ZHONG Cheng, XU Guo-juan, WU Xiao-ying, et al. Impact of dwell time for black garlic nutrients and antioxidant part [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(3): 49-52
- [11] Lawson L D, Wang Z J, Hughe B G. Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(enyl) thiosulfinates in commercial garlic products [J]. Planta Medica, 1991, 57: 363-370
- [12] Kodera Y, Suzuki A, et al. Physical, chemical, and biological properties of S-allyl cysteine, an amino acid derived from garlic [J]. J. Agric. Food Chem., 2002, 50: 622-632
- [13] Kim J H, Nam S H, Rico C W, et al. A comparative study on the antioxidative and anti-allergic activities of fresh and aged black garlic extracts [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(6): 1176-1182