

4种市售黑蒜主要成分分析和pH对抗氧化活性的影响

朱新鹏^{1,2}, 全玉洁¹, 邵晓园¹, 王莹¹, 强倩¹, 李兵¹

(1. 安康学院现代农业与生物科技学院, 陕西 安康 725000; 2. 陕西省富硒食品工程实验室, 陕西 安康 725000)

摘要:对4种市售黑蒜主要成分进行测定分析, 并采用DPPH法、羟基自由基法和铁还原能力法, 分析其水溶性提取物的抗氧化活性随pH值变化情况。结果表明, 4种市售黑蒜的主要成分存在显著差异, 水分、蛋白质、还原糖、总酸、总酚、黄酮和硒含量的最高值较最低值分别高1.4、2.2、1.7、1.9、1.7、1.7、4.1倍, 4种黑蒜的糖酸比在8~12范围内。黑蒜提取物抗氧化活性随pH值的升高而下降, 在pH7以下抗氧化活性随pH值的升高下降程度较慢, 在pH7以上的环境下抗氧化活性下降很快。所以, 黑蒜或其再加工时应保持酸性条件, 以发挥其抗氧化活性作用。

关键词:黑蒜; 成分; pH; 抗氧化活性

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1003-8701(2018)02-0044-05

Analysis of the Main Components of Four Kinds of Commercial Black Garlic and Effects of pH on Antioxidant Activity

ZHU Xinpeng^{1,2}, QUAN Yujie¹, SHAO Xiaoyuan¹, WANG Ying¹, QIANG Qian¹, LI Bing¹

(1. School of Modern Agriculture and Biotechnology, Ankang University, Ankang 725000; 2. Se-Enriched Food Engineering Laboratory of Shaanxi Province, Ankang 725000, China)

Abstract: Main components of four kinds of commercial black garlic were determined and analyzed. Using the DPPH method, hydroxyl radicals and iron reduction method, the antioxidant activity of water-soluble extracts changes with the pH value were analyzed. The result showed that there were big difference in main components of different commercial black garlic. The highest value of moisture, protein, sugar, acid, total phenols, flavonoids and selenium content were 1.4, 2.2, 1.7, 1.9 and 1.7, 1.7, 4.1 times higher than the minimum value. Sugar-acid ratio ranged between 8 and 12. Antioxidant activity of black garlic extracts increased as pH values decreased, which decreased slowly as pH increased when pH was below 7, and it decreased quickly when pH was over 7. So, black garlic and its processing should be kept in an acid conditions to fulfil its antioxidant role.

Key words: Black garlic; Component; pH; Antioxidant activity

黑蒜是大蒜在适宜温度和湿度条件下发酵而成的大蒜制品, 最早始于21世纪初期的日本青森县, 历经了国内外学者和企业家的不懈努力, 迄今黑蒜已成为风靡世界的具有多种保健效果的新型食品^[1]。黑蒜在加工过程中发生了复杂的变化, 颜色由浅慢慢变深, 没有生食鲜大蒜的辛辣味和蒜臭气味, 也不会对胃肠道产生不良刺激,

口感柔软且富有弹性, 酸甜适口, 无需再经处理即可直接食用, 因此与白大蒜相比, 营养更加丰富、生物活性增强、更具有应用前景^[2-3]。

黑蒜成分和品质受大蒜品种、栽培条件、加工前处理和加工工艺的影响。钟成等^[4]研究发现, 超高压预处理的时间对白蒜和发酵黑蒜的营养成分含量有显著的影响。不同保压时间预处理后, 白蒜和黑蒜的总糖含量有所下降, 并且白蒜发酵成黑蒜后总糖含量也有所下降。而黑蒜中的总酚和黄酮含量明显高于白蒜。王海粟等^[5]研究表明, 结合冷冻预处理的新工艺可以缩短发酵周期, 而且无论是感官品质还是营养品质均达到或优于市售传统发酵黑蒜。王瑜、吴清梅等^[6-7]分别

收稿日期: 2017-10-28

基金项目: 陕南秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心项目(QBXT-Z(P)-15-24); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(2016sxjy003)

作者简介: 朱新鹏(1968-), 男, 教授, 硕士, 研究方向为食物资源开发利用。

采用不同品种和加工工艺制成黑蒜,研究表明其营养成分和品质均有差异。

大蒜加工成黑蒜,发生了很多复杂的反应,如初期的酶促降解、后期的非酶褐变(Maillard反应、焦糖化反应、Vc氧化分解)等,生成的产物使黑蒜拥有了相对于新鲜大蒜更加丰富的功能成分和更强的生物活性,抗氧化活性得到提高^[2]。大蒜在高温高湿环境下发酵,蒜氨酸转化成S-烯丙基-L-半胱氨酸,使黑蒜的体外抗氧化作用高于鲜蒜^[8]。黑蒜的抗氧化能力增加在一定程度上与其含有的总酚和美拉德反应产物有关^[9]。黑蒜提取液的超氧化物歧化酶活性、过氧化氢清除能力和总酚含量分别为鲜蒜提取液的13、10和7倍,表明黑蒜抗氧化能力明显高于新鲜大蒜^[10]。有研究表明,pH对抗氧化物质的抗氧化活性有影响^[11-13]。本研究以4种市售黑蒜为研究对象,分别测定其主要营养成分,并进行pH对黑蒜抗氧化活性的影响分析,以其为加工高品质黑蒜和黑蒜的进一步开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黑蒜样品S1、S2、S3、S4,均为市售不同产地的黑蒜(其中S1的产地为陕西紫阳,S2的产地为湖北随州,S3的产地为山东济宁,S4的产地为江苏徐州)。

氢氧化钠、海砂、硫酸铜、硫酸钾、硫酸亚铁、碳酸钠、铁氰化钾、三氯化铝、三氯化铁、酒石酸钾钠、乙酸锌、亚铁氰化钾、无水乙醚、水杨酸、硼酸、乙醇、酚酞、甲基红、溴甲酚绿等均为分析纯;盐酸、硝酸、过氧化氢、氢氧化钾、硼氢化钾均为优级纯;硒标准溶液:100 μ g/mL(国家标准物质中心);没食子酸、芦丁标准品:纯度98%(上海金穗生物科技有限公司);1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH):纯度99%(上海伊卡生物技术有限公司);福林酚试剂:2 mol/L(上海荔达生物科技有限公司)。

1.2 主要仪器与设备

DK-98-11A型电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司);101-3A型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);SXT-02索氏提取器(上海洪纪仪器设备有限公司);AFS-930型原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司);K9840型自动凯氏定氮仪(济南海能仪器有限公司);TGL-

16G型离心机(上海安亭科学仪器厂);UV-1800PC型紫外可见分光光度计(上海关谱达仪器有限公司);PHS-3C型pH计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 黑蒜主要营养成分含量的测定

(1)水分:按GB 5009.3-2010中直接干燥法测定。

(2)蛋白质:按GB 5009.5-2010中凯氏定氮法测定。

(3)还原糖:按GB/T 5009.7-2008中直接滴定法测定。

(4)总酸:按GB/T 12456-2008 pH电位法测定。

(5)总酚:采用福林酚法测定^[14]。

(6)黄酮:以芦丁作为标准品进行测定^[4]。

(7)硒:按照GB 5009.93-2010中原子荧光光度法测定。

1.3.2 黑蒜抗氧化性测定样品制备

选取无破损黑蒜,分别准确称取5 g黑蒜于250 mL三角瓶中,按质量比1:20(g:mL)加入去离子水,分别用4 mol/L的HCl溶液和6 mol/L的NaOH调整溶液的pH分别为3.0、5.0、7.0、9.0和11.0,密封后置于60℃的温水浴锅中提取60 min,提取结束后,将样品迅速置于冰水中冷却,然后进行抽滤,滤液置于冰箱中冷藏备用。

1.3.3 黑蒜抗氧化性测定

(1)DPPH自由基清除能力:参考Kim S H等^[15]方法测定。

(2)羟基自由基清除能力:参考高海宁等^[16]方法测定。

(3)铁还原能力:参考赵萍等^[17]方法测定。

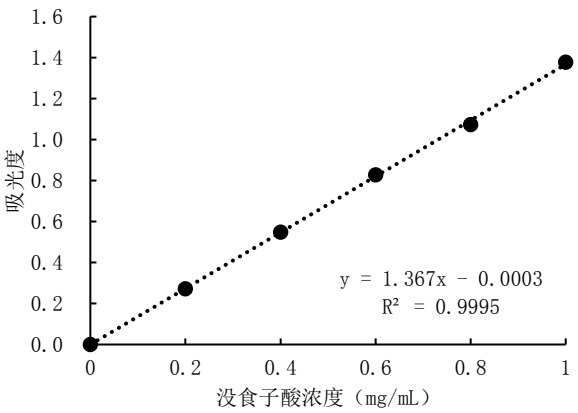
1.3.4 数据分析

数据以均值 $\pm$ 标准误表示,试样的测定均重复3次。数据采用SPSS 17.0进行分析,用Excel 2003作图。

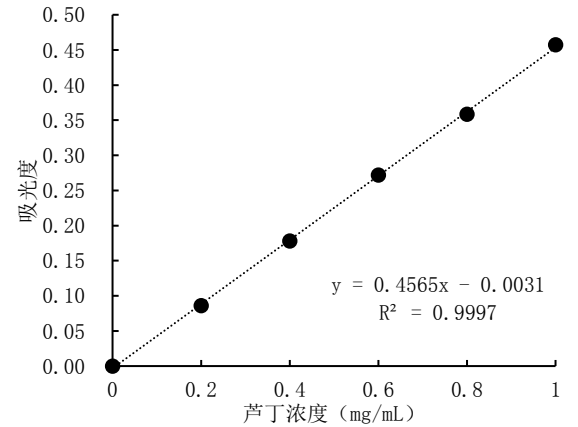
2 结果与分析

2.1 标准曲线的建立

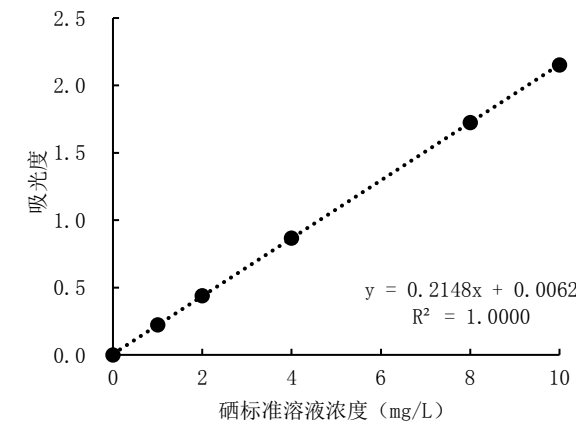
总酚、黄酮和硒的测定分别以没食子酸、芦丁和硒标准溶液为标准品绘制标准曲线,结果见图1。相关系数 R^2 范围在0.999 5~1.000 0,说明标准品溶液在所测浓度范围与吸光度均具有良好的线性相关性。



(a) 没食子酸浓度与吸光度标准曲线



(b) 芦丁浓度与吸光度标准曲线



(c) 硒标准溶液浓度与吸光度标准曲线

图1 标准曲线

2.2 4种市售黑蒜主要成分比较

4种市售黑蒜的主要成分见表1。由表1可见,市售黑蒜成分存在很大差异。黑蒜加工由于原料大蒜的产地、品种,以及加工处理、发酵控制条件的不同,成分会有不同,进而影响其食用感官质量、营养价值和功能价值。黑蒜加工一般是在高温高湿下进行,大蒜中的水分会有一定程度的蒸发,但由于工艺的不同蒸发程度有差异,4种黑蒜中S4的水分最高(58.85±0.15)g/100g,是水分最低的S2(41.32±0.19)g/100g的1.4倍。黑蒜蛋白质含量主要受原料大蒜的影响,在加工中会有少量的损失,但在水分蒸发后得到浓缩,含量升高,蛋白质含量最高的S1(15.15±0.09)g/100g是含量最低的S2(6.83±0.06)g/100g的2.2倍。黑蒜在加工过程中,由于淀粉酶、果聚糖聚合酶的酶解作用及熟化过程中热力作用,蒜中的多聚糖逐渐分解为单糖、双糖,使黑蒜的还原糖和可溶性糖逐渐增加,产生甜味^[18],4种样品中,S2还原糖含量最高(42.40±0.16)g/100g,是S4(24.32±0.50)g/100g的1.7倍。黑蒜加工中由于一些大分子物质的分解产酸,使总酸含量有所提高,如褐变反应产生的羧酸^[19],4种黑蒜中以S3的总酸含量最高(4.47±0.04)g/100g,是最低的S4(2.33±0.02)g/100g的1.9倍。黑蒜的糖酸比对食用品质有很大影响,4种黑蒜的糖酸比在8~12之间,处于食用口感适宜的范围。有研究表明^[4,20],黑蒜中的总酚和黄酮含量明显高于大蒜,大大提高了黑蒜的功能作用。S3的总酚含量最高(140.33±0.33)mg/100g,是最低的S4(84.67±1.45)mg/100g的1.7倍。S1的黄酮含量最高(14.31±0.19)mg/100g,是最低的S3(7.47±0.12)mg/100g的1.9倍。大蒜是一种富集硒能力较强的植物,4种黑蒜的硒含量均达到“富硒”标准^[21],S1硒含量最高(10.83±0.19)mg/100g,是最低的S3(2.67±0.07)mg/100g的4.1倍。

一般来说,黑蒜加工过程中,由于水分蒸发,干物质含量相对增加,使黑蒜的营养物质含量有

表1 黑蒜的主要成分

黑蒜	水分(g/100g)	蛋白质(g/100g)	还原糖(g/100g)	总酸(g/100g)	总酚(mg/100g)	黄酮(mg/100g)	硒(mg/100g)
S1	49.19±0.23 ^b	15.15±0.09 ^a	27.44±0.24 ^c	3.45±0.08 ^b	139.33±0.88 ^a	14.31±0.19 ^a	10.83±0.19 ^a
S2	41.32±0.19 ^d	6.83±0.06 ^d	42.40±0.16 ^a	3.49±0.05 ^b	137.33±0.88 ^a	8.65±0.14 ^b	4.93±0.09 ^b
S3	42.63±0.10 ^c	7.45±0.05 ^c	42.33±0.56 ^a	4.47±0.04 ^a	140.33±0.33 ^a	7.47±0.12 ^c	2.67±0.07 ^d
S4	58.85±0.15 ^a	12.00±0.08 ^b	24.32±0.50 ^c	2.33±0.02 ^c	84.67±1.45 ^b	8.34±0.07 ^b	4.23±0.09 ^c

注:成分含量均以湿基计;同列不同小写字母表示相互之间差异显著(P<0.05)

所增高,具有抗氧化作用的物质含量大大增多。酚类、黄酮类物质是植物中广泛存在的天然抗氧化成分,其含量与抗氧化活性密切相关^[22-23],在黑蒜中的含量要明显高于鲜大蒜^[4]。硒是人体必需的微量元素,具有抗氧化、消除自由基、增强机体免疫等多种生理功能^[24]。酚类、黄酮类、硒均是黑蒜中重要的抗氧化活性物质。

2.3 不同pH值对黑蒜水浸提物的抗氧化活性的影响

2.3.1 不同pH条件下黑蒜提取物对DPPH清除能力的影响

不同pH条件下,黑蒜水浸提物对DPPH清除能力的影响结果见图2。由图2可见,4种黑蒜提取物的DPPH清除能力存在显著差异,但都随着pH值的升高而呈下降的趋势,在pH 7以下时下降幅度较为平缓,而在pH 7以上时迅速下降,pH达11时检测不到DPPH清除能力。可能是随着pH值的提高,能提供与DPPH自由基孤对电子配对的粒子随之减少,直至消失,从而导致对DPPH清除能力的降低。

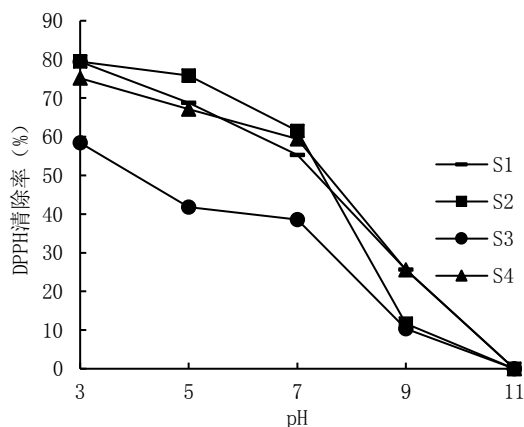


图2 不同pH条件下黑蒜提取物对DPPH清除能力的影响

2.3.2 不同pH条件下黑蒜提取物对羟基自由基清除能力的影响

不同pH条件下,黑蒜水浸提物对羟基自由基清除能力的影响结果见图3。由图3可见,4种市售黑蒜的提取物对羟基自由基清除能力存在显著差异,而且都有伴随着pH值升高而清除能力下降的趋势。在pH 7以下,提取物对羟基自由基的清除能力影响较小,而在pH 7以上,这种清除能力急剧下降直至消失。可能也是随着pH值升高,抑制自由基的因素受到影响而导致清除能力下降。

2.3.3 不同pH条件下黑蒜提取物对铁还原能力的影响

不同pH条件下,黑蒜水浸提物对铁还原能力

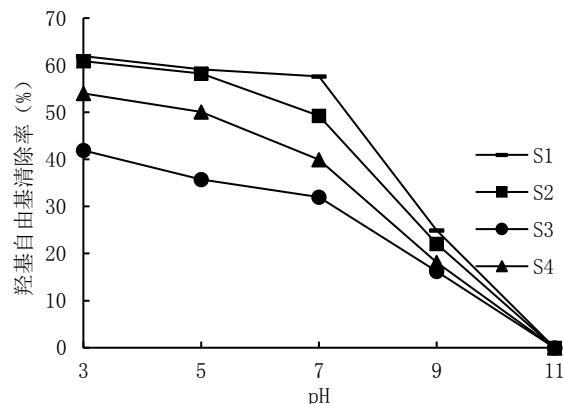


图3 不同pH条件下黑蒜提取物对羟基自由基清除能力的影响

的影响结果见图4。由图4可见,4种市售黑蒜的提取物对铁还原能力存在显著差异,而且都有伴随着pH值升高而还原能力下降的趋势。在pH 7以下,提取物对铁还原能力影响较小,而在pH 7以上,铁还原能力急剧下降直至消失。可能也是随着pH值升高,使提高铁还原能力的因素受到影响导致铁还原能力下降。

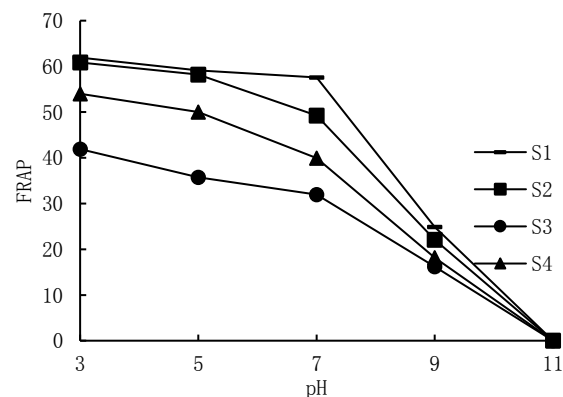


图4 不同pH条件下黑蒜提取物对铁还原能力的影响

综上所述,黑蒜或其再加工时应保持在酸性条件下才能发挥其对DPPH、羟基自由基的清除能力和铁还原能力,而且酸性越强,这些抗氧化能力越强。pH值的变化,可能会导致提取物中抗氧化物质的结构、性质等发生改变,从而造成抗氧化能力的下降,这一结果与栾德仕、郑影等^[25-26]对笃斯越橘花色苷抗氧化活性研究的结论相似。

3 结论

通过对4种市售黑蒜主要成分的测定,表明其成分存在显著差异。4种黑蒜的水分、蛋白质、还原糖、总酸、总酚、黄酮和硒含量的最高值较最低值分别高1.4、2.2、1.7、1.9、1.7、1.7、4.1倍,4种黑蒜的糖酸比在8~12范围内。黑蒜中含有大量

不同的抗氧化活性物质,其抗氧化活性受pH值的影响很大。在pH 7以下抗氧化活性随pH值的升高下降程度较低,在pH 7以上的环境下抗氧化活性下降很快。所以,黑蒜或其再加工时应保持酸性条件,以发挥其抗氧化活性作用。

参考文献:

- [1] 刘宇峰,孙宇峰,姬妍茹,等.黑蒜的药食功能研究[J].中国调味品,2015,40(9):125-129.
- [2] 雷逢超,郝果,朱黎,等.黑蒜的营养价值及保健作用的研究进展[J].食品工业科技,2012,33(13):429-432.
- [3] Bae S E, Cho S Y, Won Y D, et al. A comparative study of the different analytical methods for analysis of S-allylcysteine in black garlic by HPLC[J]. LWD-Food Science and Technology, 2012, 46: 532-535.
- [4] 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.
- [5] 王海粟,吴昊,杨绍兰,等.不同工艺黑蒜的品质比较分析[J].现代食品科技,2014,30(7):230-236.
- [6] 王瑜,张继珑,景浩.不同品种和加工工艺制得黑蒜的成分分析[J].食品安全质量检测学报,2016,7(8):3085-3091.
- [7] 吴清梅,潘思轶,徐晓云.不同加工工艺对黑蒜产品品质的影响[J].现代食品科技,2015,31(2):184-189.
- [8] 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.
- [9] 王卫东,王滢,王超,等.美拉德反应对大蒜营养成分和抗氧化性的影响[J].食品科技,2013,38(4):42-44.
- [10] SATO E, KOHNO M, HAMANO H, et al. Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2007, 61(4): 157-160.
- [11] 余祥英,胡军,曾世通,等.pH对模型体系 Maillard 反应产物抗氧化性的影响[J].食品工业科技,2012,33(15):112-115.
- [12] 刘成荣.pH对桑黄TH021菌株液体发酵抗氧化能力的影响[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2016,44(9):214-220.
- [13] 童馨苇,韩辉,王丽,等.花青素类物质对pH响应的紫外光谱学和理论研究[J].化学研究与应用,2017,29(3):401-406.
- [14] 安东.黑蒜加工工艺的研究[D].泰安:山东农业大学,2011.
- [15] Kim S H, Jung E Y, Kang D H, et al. Physical stability, anti-oxidative properties, and photoprotective effects of a functionalized formulation containing black garlic extract [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology B Biology, 2012, 117 (48): 104-110.
- [16] 高海宁,李彩霞,张勇,等.“黑美人”土豆色素体外抗氧化性研究[J].天然产物研究与开发,2012,24(2):224-228.
- [17] 赵萍,王雅,张轶,等.葵花籽粕乙醇提取物的抗氧化性的研究[J].食品科学,2007,28(10):219-222.
- [18] 卢福芝,李启虔,钱丰,等.黑蒜发酵过程中还原糖和可溶性糖含量变化的研究[J].食品科技,2014,39(12):91-93.
- [19] 刘子明,李国华.温度对黑蒜主要理化性质及抗氧化作用的影响[J].食品研究与开发,2016,37(9):34-37.
- [20] 卢福芝,何海燕,李启虔,等.黑蒜发酵过程中总酚含量变化及提取工艺的研究[J].食品科技,2016,41(2):250-254.
- [21] GB 28050-2011,食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则[S].
- [22] THI N D, HWANG E S. Effects of drying methods on contents of bioactive compounds and antioxidant activities of black chokeberries (Aronia melanocarpa) [J]. Food Science & Biotechnology, 2016, 25(1):55-61.
- [23] 周佳,阮征,江波,等.蔬菜抗氧化能力及与酚酸和总黄酮相关性研究[J].食品与机械,2012,28(3):139-143.
- [24] 吐尔逊江·买买提明.硒与人体健康的研究进展[J].国外医学(医学地理分册),2013,34(4):222-224.
- [25] 栾德仕,王玉洁,王萍.pH、温度对笃斯越橘花色苷粗提物抗氧化活性的影响[J].食品工业科技,2013,34(8):142-146.
- [26] 郑影,栾德仕,郑洪亮,等.高温和pH对笃斯越橘花色苷抗氧化活性的影响[J].食品工业科技,2014,35(7):104-107.

(责任编辑:王昱)