

高生理活性黑蒜加工工艺优化及功能成分变化

史润东东¹, 杨成¹, 余佳浩¹, 张建², 张连富^{1,2,3}

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122;

2. 石河子大学食品学院, 新疆石河子 832003;

3. 北京工商大学北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048)

摘要: 研究、优化了黑蒜加工工艺以提高生产效率、积累更多的功能性成分。重点研究了初始水分活度、温度、时间对黑蒜中 12 种 Amadori 化合物、S-烯丙基半胱氨酸 (SAC) 及蒜氨酸含量的影响, 并将自制黑蒜与 3 种市售黑蒜在上述功能成分、5-羟甲基糠醛 (5-HMF)、丙烯酰胺、抗氧化活性及感官评价方面进行对比分析。结果表明黑蒜的最优工艺参数为: 初始水分活度 0.87、加工温度 80 °C、加工时间 14 天; 该工艺条件下, 自制黑蒜中 12 种 Amadori 化合物总含量为 5510.55 μg/g, 其中 Fru-Arg 占比最大, 达到 76%, SAC 为 2946.52 μg/g, 蒜氨酸为 1879.94 μg/g; 不仅功能成分总量高于 3 种市售黑蒜, 且 5-HMF 和丙烯酰胺含量均低于 3 种市售品。自制黑蒜的 FRAP、DPPH 抗氧化活性最强, 感官品质优于山东和江苏产地的黑蒜。通过调控 3 个工艺参数, 提高了黑蒜中功能成分含量, 减少了美拉德后期有害物的生成, 并显著缩短了黑蒜的加工时间。

关键词: 黑蒜; 功能成分; 加工工艺; 抗氧化活性; 感官评价

中图分类号: TS 201.1

Process Optimization and Functional Composition Changes of High Physiologically Active Black Garlic

Shi Rundongdong¹, Yang Cheng¹, Yu Jiahao¹, Zhang Jian², Zhang Lianfu^{1,2,3}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;

2. The Food College of Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China;

3. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Research and optimize black garlic processing technology to improve production efficiency and accumulate more functional ingredients. The effects of initial water activity, temperature, and time on the contents of 12 Amadori compounds, S-allyl cysteine (SAC), and alliin in black garlic were studied. The homemade black garlic was compared with 3 kinds of commercially available black garlic in terms of the above-mentioned functional components, 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF), acrylamide, antioxidant activity and sensory quality. The results showed that the optimal process parameters of black garlic were: initial water activity 0.87, processing temperature 80 °C, and processing time 14 d. Under these conditions, the total content of 12 Amadori compounds in homemade black garlic was 5510.55 μg/g, of which Fru-Arg accounted for the largest proportion, reaching 76%, SAC was 2946.52 μg/g, alliin was 1879.94 μg/g; The total amount of functional ingredients in homemade black garlic is not only higher than three commercially available black garlic, but also the content of 5-HMF and acrylamide is lower than three commercially available products. FRAP ability and DPPH free radical scavenging ability of homemade black garlic were the strongest. The sensory quality is better than black garlic from Shandong and Jiangsu. By adjusting three process parameters, the content of functional ingredients in black garlic was increased, the generation of harmful substances in Maillard was reduced, and the processing time of black garlic was significantly shortened.

Keywords: black garlic; functional components; processing technology; antioxidant activity; sensory evaluation

基金项目: 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心资助 (20171007)

作者简介: 史润东东(1995—), 女, 河北人, 工学硕士, 主要从事功能性食品研究. E-mail:ybx1666@163.com

通信联系人: 张连富(1967—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能食品. E-mail: lianfu@jiangnan.edu.cn

50 0 引言

黑蒜是将鲜蒜置于高温高湿条件下经 1-3 个月的美拉德反应制得的天然大蒜产品。口感酸甜软糯，无辛辣味道，加工中显著增加的美拉德反应产物、有机硫化物、多酚、黄酮类物质等多种成分的共同作用使黑蒜的功效显著强于鲜蒜^[1,2]。其中 Amadori 化合物作为美拉德反应的初期产物，不仅能够反映美拉德反应的进程，还具有多种生物活性，比如 Ryu 等^[3]研究表明黑蒜中的 1-脱氧-1-L-精氨酸-D-果糖 (Fru-Arg) 能够抗氧化。番茄产品中的 1-脱氧-1-L-组氨酸-D-果糖 (Fru-His) 可以抑制血管紧张素转换酶的活性^[4]。因此 Amadori 化合物可作为黑蒜品质的表征因子。Yuan Heng 等^[5]研究表明黑蒜中 3 种 Amadori 化合物和 3 种 Heyns 化合物含量比鲜蒜提高 40-100 倍。但反应后期会产生 5-HMF、丙烯酰胺等有害物。除了新生成的有益成分，鲜蒜本身还有许多活性物质如硫代亚磺酸酯类、烯丙基硫化物等^[6]。蒜氨酸作为大蒜特有的成分，具有抗菌和降血糖等多种功效^[7]。S-烯丙基半胱氨酸 (SAC) 含量在黑蒜中可提高 5-6 倍，具有降胆固醇、抗糖尿病、神经保护等作用，是黑蒜的有机硫化物中主要的活性成分之一^[8]。

由于无标准的质量评价体系，市售黑蒜质量良莠不齐，且加工时间过长、生产成本低。在品质评价上，现有研究多关注黑蒜中还原糖、氨基酸、多酚等成分变化^[9]。在缩短加工时间上，多集中在预冷冻、短时预热、超声预处理等方面^[10,11]。美拉德反应作为影响黑蒜品质形成的关键，会受温度、水分活度、时间等多种因素影响。如升高黑蒜的加工温度可加速 5-HMF 的产生及褐变^[12]。但各因素对黑蒜中 Amadori 化合物的影响仍不明确。另外目前未见关于水分活度对黑蒜功能成分影响的报道。

本文通过研究初始水分活度、温度、时间对黑蒜中 12 种 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸的影响，确定了黑蒜加工中的关键控制点，以期缩短加工时间的同时，最大限度保留有益物质，减少美拉德后期有害物质生成，并与市售黑蒜进行上述功能成分、5-HMF、丙烯酰胺、抗氧化能力及感官指标的对比。为黑蒜的加工及评价提供工艺参数和理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

大蒜：市售；3 种市售黑蒜产地为山东金乡、江苏邳州、云南洱海，加工时间均为 120 天。蒜氨酸（纯度 98%）：购自上海爱必信生物科技有限公司；SAC（纯度 98%）、5-羟甲基糠醛（纯度 99%）、丙烯酰胺（纯度 98%）：购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；磷酸、甲酸：购自国药集团化学试剂有限公司（均为分析纯）。Amadori 化合物：基于实验室已有研究基础自制^[13]（其结构经红外光谱、三重四级杆质谱及核磁共振表征，纯度均大于 98%）。用于色谱分离的甲醇和乙腈为 HPLC 级。所有溶液用超纯水制备。

1.2 主要仪器与设备

LHS-50CL 型恒温恒湿箱：上海一恒科技有限公司；高效液相色谱仪（紫外检测器）、超高效液相色谱串联四级杆质谱联用仪：美国 Waters 公司；高速冷冻离心机：湖南湘立科学仪器有限公司；电热恒温鼓风干燥箱：上海跃进医疗器械有限公司；CH-8853 水分活度仪：瑞士 Novasina 公司；电子天平：上海梅特勒-托利多仪器商贸公司；SIZ (IID) 循环水式多用真空泵：南京予凯仪器设备有限公司；KQ-100E 型超声波清洗器：昆山市超声仪器有限公司；超纯水仪：美国密理博公司。

1.3 试验方法

1.3.1 初始水分活度

新鲜大蒜去皮，选取无损伤且大小一致的蒜瓣均匀分布在洁净纱布上，在 90 °C 下进行热风干燥，使原料初始水分活度分别为 0.87、0.71、0.54、0.41、0.28，置于铝箔袋中密封，以固定原料水分活度。后将样品放入恒温恒湿箱 80 °C 反应 4 天。分别测定热风干燥及密封反应后蒜样中 12 种 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸的含量，以干重 (DW) 计，确定最佳初始水分活度。

1.3.2 加工温度

90 °C 下将原料预烘到初始水分活度 0.87，加工湿度 80%，温度分别为 40、50、60、70、80 °C，反应 4 天。测定上述功能成分含量，以干重 (DW) 计，确定最佳加工温度。

1.3.3 加工时间

在原料初始水分活度 0.87，湿度 80%，温度 80 °C 条件下，取样时间分别为 8、10、12、14、16 天，测定上述功能成分含量，以干重 (DW) 计，确定最佳加工时间。

1.3.4 样品制备

黑蒜提取液的制备参考 Bae 等人的方法^[14]并作适当修改。准确称取 3 g 样品，将样品密封后在 80 °C 下水浴 15 min 灭酶。加 60 mL 超纯水破碎打浆。混合物超声 (500 W) 提取 20 min，离心 (10000 rpm, 10 min) 取上清。残渣洗涤 3 次并分别离心取上清，将上清液混合定容至 100 mL。适当稀释后过 0.22 μm 膜检测。

1.3.5 蒜氨酸和 SAC 的 HPLC 分析

蒜氨酸和 SAC 的含量测定根据 Kim S 等人的方法^[15]进行略微改动。液相条件：色谱柱 X select HSS T3 柱 (250 mm×4.6 mm ID, 5 μm)；柱温 30 °C；流速 1 mL/min；进样量 20 μL；检测波长 208 nm；流动相：A 是 0.1% 的磷酸水，B 是甲醇；溶剂梯度如下：0-1 min, 98-95% A；1-3 min, 95-90% A；3-8 min, 90-85% A；8-10 min, 85% A；10-15 min, 85-98% A；15-20 min, 98% A。

1.3.6 美拉德产物的 HPLC-MS 分析

美拉德产物的质谱条件：数据以多反映检测扫描 (MRM) 方式收集；ESI⁺模式；源模块温度 120 °C；去溶剂温度 400 °C；干燥气体 N₂ (>99.99%)；脱溶剂气体流量 600 L/h；毛细管电压 3.0 kV；检测器电压 1800 V，扫描范围 100-1500 m/z，目标化合物的液质参数见表 1。

表 1 美拉德产物的液质参数

Table 1 HPLC-MS parameters of Maillard products

目标物	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)	分子离子(m/z)	定量离子 (m/z)
Fru-Arg	30	20	337	114
Fru-Glu	15	20	310	148
Fru-His	20	16	318	190
Fru-Met	15	10	312	294
Fru-Leu	15	20	294	230
Fru-Val	18	22	280	216
Fru-Ala	15	15	252	234
Fru-Phe	18	16	328	292
Fru-Pro	25	10	278	260
Fru-Ser	17	13	268	250
Fru-Thr	17	13	282	264
Fru-Gly	15	13	238	220
5-HMF	15	20	127	53
丙烯酰胺	22	15	72	55

120 色谱条件：检测采用 ACQUITY HSS T3 色谱柱（100 mm×2.1 mm ID，1.8 μm），12 种 Amadori 化合物的测定参照余佳浩等人的文献^[13]进行轻微调整。柱温 35 ℃；流速 0.3 mL/min；进样量 1.0 μL；流动相：A 是 0.1% 的甲酸水，B 是乙腈；溶剂梯度如下：0-1 min，100% A；1-5 min，100-90% A；5-6 min，90-50% A；6-7 min，50-20% A；7-9 min，20% A；9-9.5 min，20-100% A；9.5-13 min，100% A。丙烯酰胺的检测参考国标^[16]；柱温 30 ℃；流速 0.2 mL/min；进样量 1.0 μL；流动相：A 是乙腈，B 是 0.1% 的甲酸水；溶剂梯度如下：0-4 min，100% B；4-6 min，100-85% B；6-8 min，85-0% B；8-10 min，0% B；10-10.5 min，0-100% B。5-HMF 的检测：柱温 35 ℃；流速 0.2 mL/min；进样量 1 μL；流动相：0.1% 甲酸水/乙腈=86/14。

1.3.7 水分含量测定

按 GB5009.3-2010 《食品中水分的测定》中直接干燥法测定。

1.3.8 抗氧化活性的测定

1) DPPH 自由基清除能力的测定^[17]：将 25 μL 黑蒜水提取物与 200 μL DPPH 溶液（350 μmol/L）在 96 孔板中混合，室温避光反应 4 小时后于 517 nm 处测定吸光值，按下式计算 DPPH 自由基清除率，用甲醇做参比。实验重复 3 次。

$$\text{DPPH自由基清除能力}(\%) = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_1 - A_0} \right) * 100$$

135 式中 A_i 为样品组吸光值； A_j 为空白样品吸光值； A_1 为对照组吸光值； A_0 为空白组吸光值。

2) Fe^{2+} 螯和能力 (FRAP) 的测定^[18]：将 300 mmol/L 醋酸盐缓冲液、10 mmol/L TPTZ 溶液和 20 mmol/L FeCl_3 溶液以体积分数 10/1/1 (v/v/v) 混合得到 FRAP 试剂，10 μL 样品与 300 μL FRAP 试剂混合均匀，室温 30 分钟测定 593 nm 处吸光值，抗坏血酸作阳性对照。以抗坏血酸当量和 A_{593} 做标准曲线，计算黑蒜水提取物的 Fe^{2+} 螯和能力，结果以抗坏血酸当量

140 (AAE) 表示, 单位: $\mu\text{mol AAE/g}$ 。实验重复 3 次。

1.3.9 感官评定

参阅文献^[19]制定黑蒜感官评分标准, 选取 10 名专业人士从口感、外观、质地、滋味评分, 评定前进行多次黑蒜品质特性描述的认定及培训, 测定结果以平均值计, 评价标准如表 2 所示。

145 表 2 黑蒜感官评定标准

Table 2 Standards of sensory quality of black garlic

项目	标准	得分
口感 (30 分)	酸甜适口, 无苦味, 口感润滑细腻	25-30
	酸甜味淡, 微有苦味, 口感润滑细腻	20-25
	有酸甜感, 有苦味, 口感略粗糙	15-20
	有不良风味, 苦味明显, 口感粗糙	<15
外观 (20)	黑褐色, 色泽均一, 蒜瓣完整无形变	15-20
	黑褐色, 色泽不均, 蒜瓣完整略有形变	10-15
	褐色, 色泽不均, 蒜瓣破损, 有形变	5-10
	淡褐色, 色泽不均, 蒜瓣破损且形变严重	<5
组织状态 (30)	柔软, 硬度适中, 质地紧实, 不粘牙	25-30
	柔软, 略硬, 质地略松散, 不粘牙	20-25
	较硬, 质地松散, 粘牙	15-20
	硬, 质地松散, 严重粘牙	<15
气味 (20)	基本无蒜臭味, 黑蒜香味明显	15-20
	略有蒜臭味, 有黑蒜香味	10-15
	中度蒜臭味, 黑蒜香味较淡	5-10
	较重蒜臭味, 无黑蒜香味	<5

1.3.10 统计分析

150 实验平行 3 次, 结果以 $\pm S$ 表示, 数据采用 One-way ANOVA 进行显著性分析, 当 $P < 0.05$ 认为差异显著。使用 Graph Pad 5.0、Origin Pro 6 软件进行数据处理。

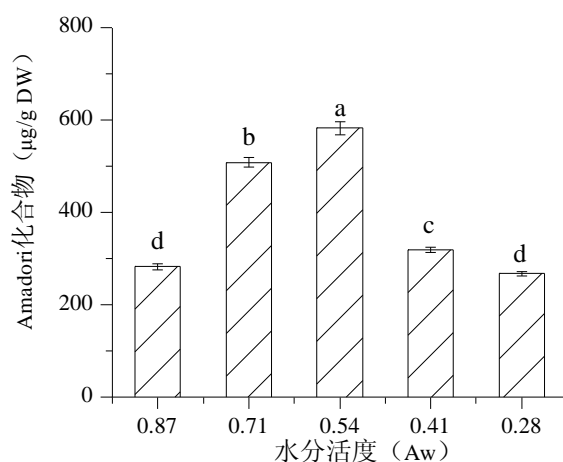
2 结果与讨论

2.1 热风干燥中功能成分含量随水分活度的变化

155 图 1 分别显示了大蒜在热风干燥过程中 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸随水分活度的变化情况。当水分活度从 0.87 降低到 0.54, Amadori 化合物总量从 282.44 $\mu\text{g/g}$ 显著上升到 583.13 $\mu\text{g/g}$ ($P < 0.05$), 含量增长了 106%。而水分活度在 0.54~0.28 范围内, Amadori 化合物总量则下降到 267.10 $\mu\text{g/g}$ 。表明水分活度的适当降低可能更有利于大蒜中 Amadori 化合物的生成。图 2 显示 SAC 的含量随水分活度的降低而略微增加, 从水分活度 0.87 时的 0.60 mg/g 增加到水分活度 0.28 时的 0.78 mg/g , 短时加热使 SAC 的含量有较小增长, 水分活度对 SAC 的影响较小。而随着热风干燥的进行, 蒜氨酸发生了很大程度的下降 (图 3), 从最初的 54.81 mg/g 降低到 0.95 mg/g , 特别地, 在水分活度从 0.87 下降到 0.54 过程中蒜氨酸急剧减少了

160

80.9%。结果表明水分活度对 SAC 和蒜氨酸也有不同程度的影响，且适当降低有利于大蒜中 Amadori 化合物的生成。因此本文进一步探究了黑蒜加工中水分活度对上述功能成分的影响。



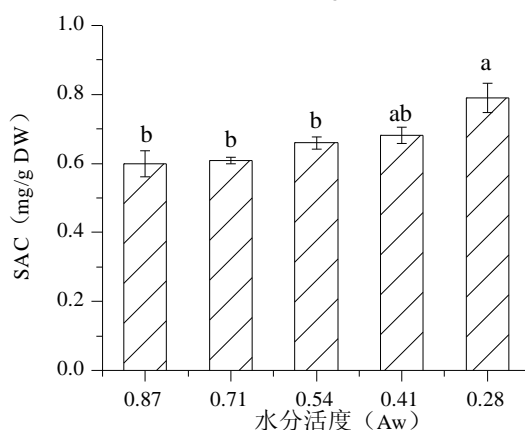
165

图 1 热风干燥中 Amadori 化合物含量随水分活度的变化

Fig. 1 Changes of Amadori compounds with water activity during hot-air drying

注：柱上不同字母表示数据间有显著差异 ($P < 0.05$)，下同。

Note: The different letters on the column indicates significant difference ($P < 0.05$). Same as below.



170

图 2 热风干燥中 SAC 含量随水分活度的变化

Fig. 2 Changes of SAC with water activity during hot-air drying

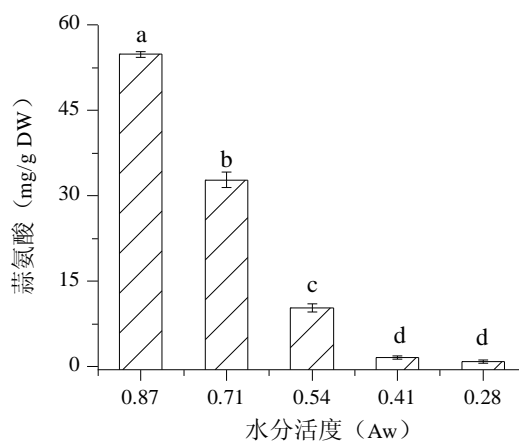


图 3 热风干燥中 SAC 含量随水分活度的变化

Fig. 3 Changes of alliin with water activity during hot-air drying

175

2.2 单因素试验结果

2.2.1 黑蒜初始水分活度对功能成分的影响

水分活度是影响美拉德反应速率的一个重要因素。由图 4 可知，总 Amadori 化合物的含量随初始水分活度的降低呈先上升后下降的变化，当黑蒜初始水分活度为 0.71 时，总 Amadori 化合物的含量达到最大值为 1348.67 $\mu\text{g/g}$ 。除了 Fru-Met、Fru-Thr 随水分活度的降低而降低，其余 Amadori 化合物与总 Amadori 化合物含量的变化趋势一致。这可能是由于葡萄糖与氨基酸通过羧氨缩合脱去一分子水，经 Amadori 重排生成美拉德反应初期产物时，是一个可逆的反应^[20]。当大蒜的水分活度过高时，反应向逆方向进行，但当大蒜的水分活度过低时，由于缺少水作为传递介质，底物的可移动性降低，接触几率减小，造成美拉德反应速度缓慢。通过热风干燥将大蒜的初始水分活度迅速降低到合适范围，利于美拉德反应发生，缩短黑蒜的加工时间。从图 5 可知，随着水分活度的降低，SAC 的含量稳中有降，由 8.58 mg/g 降到 5.91 mg/g ，含量发生下降可能由于 SAC 在更长时间的受热下参与了美拉德反应。从图 6 可知，蒜氨酸含量随水分活度降低明显下降。尤其是水分活度在 0.87~0.54 阶段，蒜氨酸的减小率高达 81.6%，之后下降幅度趋于平缓。表明蒜样受到热力作用时，其蒜氨酸含量在高水分活度范围下降明显，在低水分活度范围降幅相对小很多。初始水分活度 0.87 时，3 类功能成分总量最高，综合考虑选定水分活度 0.87 为最佳初始水分活度。

190

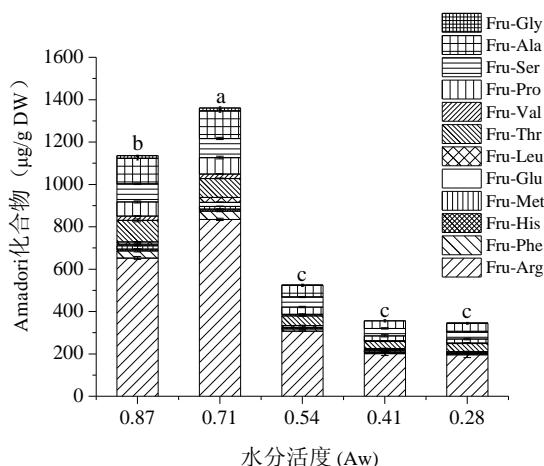


图 4 水分活度对黑蒜中 Amadori 化合物含量的影响

Fig. 4 Effect of water activity on the content of Amadori compounds in black garlic

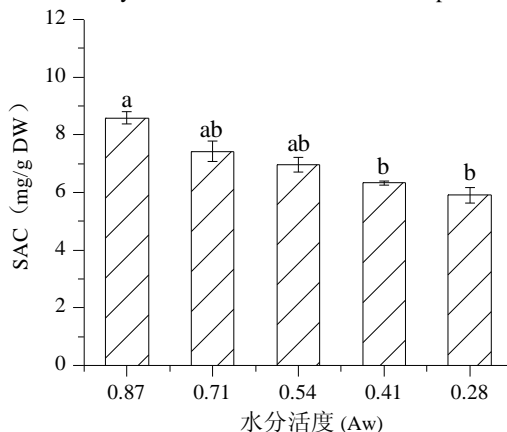


图 5 水分活度对黑蒜中 SAC 含量的影响

Fig. 5 Effect of water activity on the content of SAC in black garlic

195

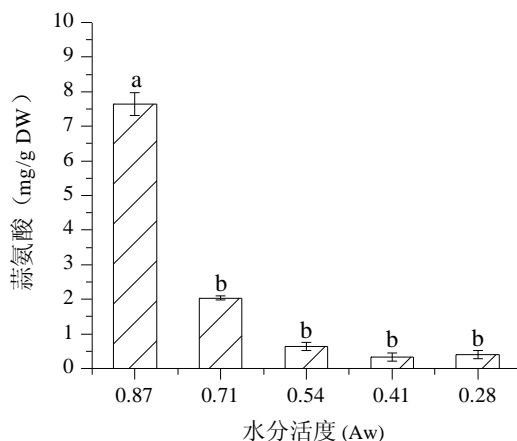


图 6 水分活度对黑蒜中蒜氨酸含量的影响

Fig. 6 Effect of water activity on the content of alliin in black garlic

200 **2.2.2 温度对功能成分的影响**

由图 7 可知,温度从 40 °C 升到 70 °C 时,总 Amadori 化合物的含量缓慢增加,12 种 Amadori 化合物的含量表现出不同程度的上升。当温度 80 °C 时,总 Amadori 化合物含量显著上升,且 12 种 Amadori 化合物含量均达到最大值。这可能因为温度的升高使黑蒜中葡萄糖与氨基酸的反应活性得到增强;另外分子的运动加快,使反应底物接触的速度提升。由图 8 可知,随着温度的升高,SAC 的含量逐渐由 4.72 mg/g 增加到 6.92 mg/g,而蒜氨酸的含量呈现递减的趋势,由 21.38 mg/g 减少到 2.21 mg/g (图 9)。由于大蒜预先经过 90 °C 的热风干燥,内部各种酶基本失活,因此通过酶促反应造成蒜氨酸减少的可能性很低,其损失很可能归因于热降解。蒜氨酸中的亚砷键具有不稳定性,当进行热处理时,蒜氨酸可以转化为 SAC、烯丙基丙氨酸硫化物及二噻吩硫化物等^[21]。而蒜氨酸的热降解或谷氨酰半胱氨酸的分解代谢则可能是 SAC 含量增多的原因。80 °C 下 Amadori 化合物和 SAC 含量最高,故选择 80 °C 作为加工温度。

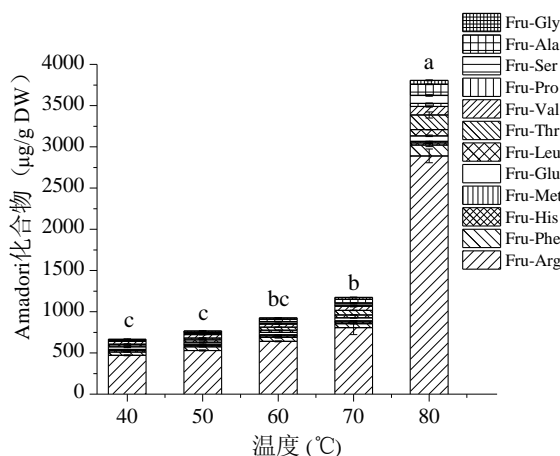
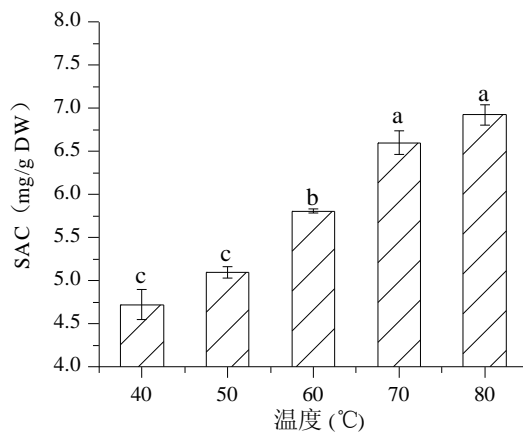


图 7 温度对黑蒜中 Amadori 化合物含量的影响

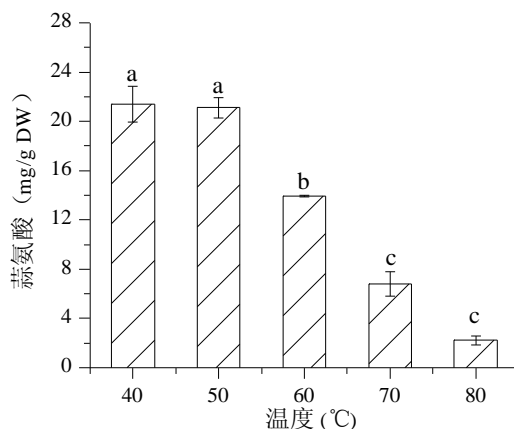
Fig. 7 Effect of temperature on the content of Amadori compounds in black garlic



215

图 8 温度对黑蒜中 SAC 含量的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the content of SAC in black garlic



220

图 9 温度对黑蒜中蒜氨酸含量的影响

Fig. 9 Effect of temperature on the content of alliin in black garlic

2.2.3 时间对功能成分的影响

图 10 表明随着加工时间的延长, 总 Amadori 化合物的含量先升高后降低, 在第 14 天达到最大值 5510.55 $\mu\text{g/g}$, 其中 Fru-Arg 为主要的 Amadori 产物, 占比高达 76%。总含量相比第 8 天的 2682.82 $\mu\text{g/g}$ 增加了 105%, 第 16 天则减少到 3270.29 $\mu\text{g/g}$ 。美拉德反应是一个动态平衡的过程, 反应前期羰基化合物 (主要为还原糖) 和氨基化合物 (氨基酸和蛋白质) 较为充足, Amadori 化合物的生成速率大于分解速率, 作为反应产物不断积累; 后面 Amadori 化合物作为反应底物参与美拉德后期反应, 加之还原糖和氨基酸的消耗, 使其生成速率小于分解速率, 造成含量下降。SAC 随时间的变化如图 11 所示, 从 8-16 天其含量由 5.10 mg/g 降到 2.35 mg/g , 降低了 54%。蒜氨酸的含量在 8-10 天从 2.73 mg/g 略微下降到 2.11 mg/g , 之后则基本稳定在 2.0 mg/g (图 12)。Zhang 等^[22]发现黑蒜加工过程中蒜氨酸的含量在最初的 2 天从 11.28 g/kg 减少到 3.87 g/kg , 4 到 7 天含量稳定在 1.3 g/kg 。蒜氨酸和 SAC 含量降低的原因可能与其参与美拉德反应有关^[23], 研究证明蒜氨酸和葡萄糖间可以发生美拉德反应, 主要的反应产物是吡嗪和噻唑^[24]。Junichiro Wakamatsu 等^[25]将 SAC 和葡萄糖在低水分, 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热, 并分离鉴定出 9 种美拉德反应产物。综合考虑, 选择 14 天为适宜的加工时间。

230

235

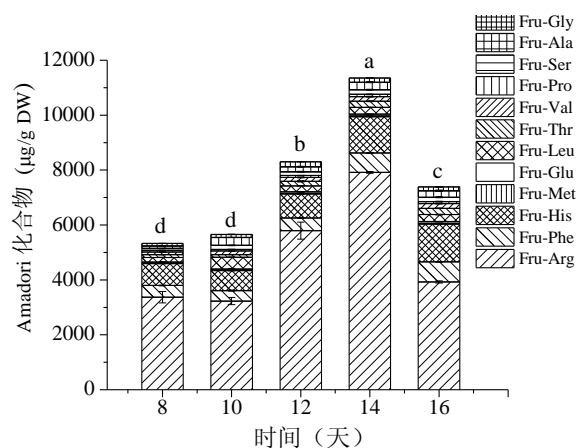


图 10 时间对黑蒜中 Amadori 化合物含量的影响

240

Fig. 10 Effect of time on the content of Amadori compounds in black garlic

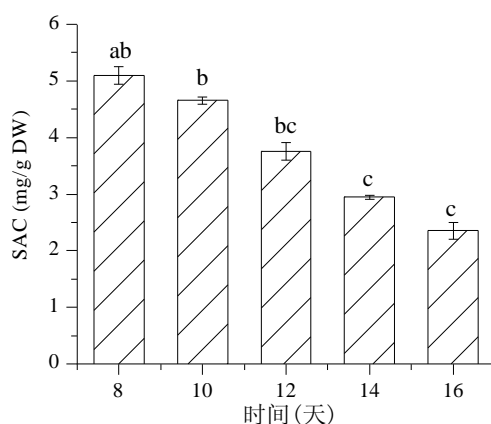


图 11 时间对黑蒜中 SAC 含量的影响

Fig. 11 Effect of time on the content of SAC in black garlic

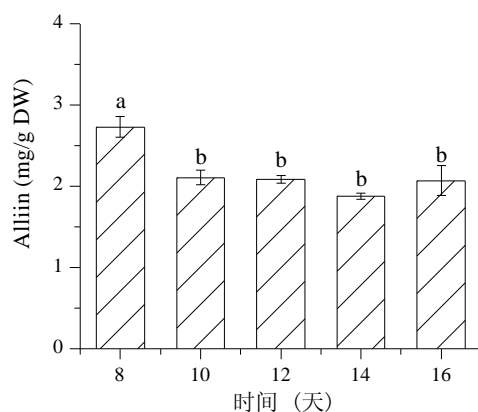


图 12 时间对黑蒜中蒜氨酸含量的影响

245

Fig. 12 Effect of time on the content of alliin in black garlic

2.3 自制黑蒜与市售黑蒜成分对比

为探究自制黑蒜与市售品间的差异，图 13 对比了自制黑蒜与 3 种市售黑蒜中上述功能成分及 2 种美拉德后期有害产物 (5-HMF、丙烯酰胺) 的含量。自制黑蒜中的 Amadori 化合物和 SAC 的含量均明显高于其他 3 种市售黑蒜。3 种市售黑蒜的 Amadori 化合物含量相近，分别为山东金乡 4581.44 µg/g、江苏邳州 3656.78 µg/g、云南洱海 3893.99 µg/g。而 SAC 含量差异较大，分别为自制黑蒜 2946.52 µg/g、江苏邳州 1222.64 µg/g、云南洱海 409.47 µg/g，

250

255 山东金乡黑蒜中未检测到 SAC。另外自制黑蒜的 5-HMF 和丙烯酰胺的含量均低于其他黑蒜产品。尽管自制黑蒜中的蒜氨酸含量 (1879.94 $\mu\text{g/g}$) 低于山东金乡和江苏邳州的黑蒜 (分别为 4773.36 $\mu\text{g/g}$ 、3850.60 $\mu\text{g/g}$)，但高于云南洱海的黑蒜 (1418.22 $\mu\text{g/g}$)。整体来看，自制黑蒜的功能成分总量高于 3 种市售黑蒜，美拉德有害产物总量低于 3 种市售黑蒜。这可能是由于市售黑蒜加工时间较长，导致美拉德后期反应的程度较高。

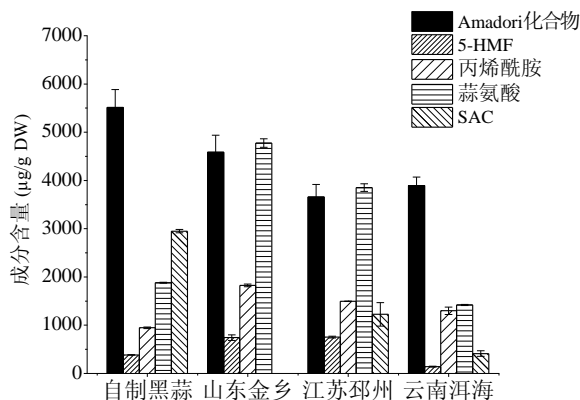


图 13 不同黑蒜中成分对比

260 Fig. 13 Comparison of ingredients in different black garlics

2.4 抗氧化活性对比

265 由图 14、15 可知自制黑蒜的 DPPH 自由基清除率 (86.82%) 略高于山东金乡的黑蒜 (83.17%)，两者比江苏邳州和云南洱海的黑蒜高约 1.3 倍；自制黑蒜的 Fe^{2+} 螯和能力最强，为 109.75 $\mu\text{mol AAE/g}$ ，比江苏邳州和云南洱海的黑蒜 (分别为 66.83 $\mu\text{mol AAE/g}$ 、54.37 $\mu\text{mol AAE/g}$) 高 1.6 和 2 倍，略高于山东金乡的黑蒜 (101.38 $\mu\text{mol AAE/g}$)，这可能是由于自制黑蒜中较高的 Amadori 化合物和 SAC 促进了抗氧化能力的提高。

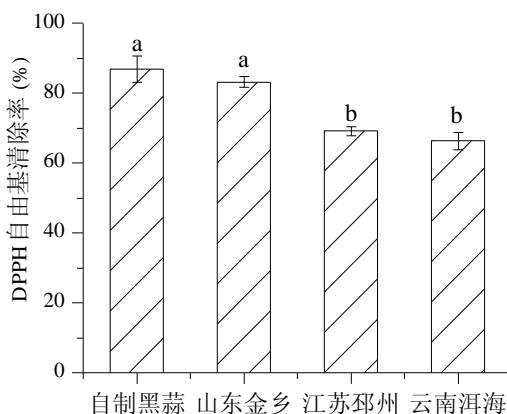


图 14 不同黑蒜产品的 DPPH 抗氧化活性

270 Fig. 14 Antioxidant activities of DPPH in different black garlic products

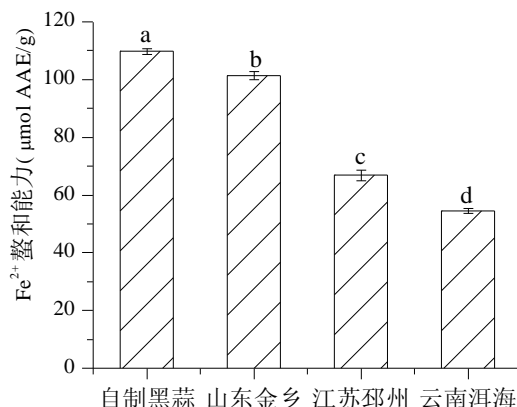


图 15 不同黑蒜产品的 Fe²⁺螯和能力抗氧化活性

Fig. 15 Antioxidant activities of FRAP in different black garlic products

2.5 感官评价

275 4 种黑蒜的感官评价结果见表 3，云南洱海生产的黑蒜评分最好，其次是自制黑蒜，再次是山东金乡和江苏邳州产的黑蒜，各产品间评分差异不显著。从评分来看，自制黑蒜在感官品质上与市售黑蒜相近。

表 3 4 种黑蒜的感官评价

Table 3 Sensory evaluation of 4 kinds of black garlic

种类	自制黑蒜	山东金乡	江苏邳州	云南洱海
感官评分	64.3±2.0a	63.1±2.8a	62.3±2.8a	65.2±3.3a

280 注：相同字母表示在 p≤0.05 水平上差异不显著。

Note: The same letter indicates that the difference is not significant at the level of p≤0.05.

3 结论

285 本文以黑蒜中 12 种 Amadori 化合物、SAC 和蒜氨酸为指标，对影响黑蒜加工品质的 3 个因素（初始水分活度、温度、时间）进行单因素分析，确定了黑蒜的最适加工条件为初始水分活度 0.87、加工温度 80 °C、加工时间 14 天。在此工艺下，将自制黑蒜与 3 种不同产地的市售黑蒜比较，自制黑蒜中上述功能成分总量最高，为 10337.01 μg/g，5-HMF 和丙烯酰胺总量最低 1326.81 μg/g。DPPH 自由基清除能力和 Fe²⁺螯和能力强于 3 种市售黑蒜。感官评分优于山东金乡和江苏邳州的黑蒜，加工时间较市售品缩短了 88%。

[参考文献] (References)

290 [1] HWANG I G, KIM H Y, WOO K S, et al. Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar-amino acid model system[J]. Food Chemistry, 2011, 126(1): 221-227.
 [2] CHOI I, CHA H, LEE Y. Physicochemical and antioxidant properties of black garlic[J]. Molecules, 19(10): 16811-16823.
 295 [3] RYU K I N, MATSUURA H, ITAKURA Y. N alpha-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-L-arginine, an antioxidant compound identified in aged garlic extract[J]. Journal of Nutrition, 2001, 131(3s): 972S-976S.
 [4] YU J, ZHANG S, ZHANG L. Amadori compounds as potent inhibitors of angiotensin-converting enzyme (ACE) and their effects on anti-ACE activity of bell peppers[J]. Journal of Functional Foods, 2016, 27:622-630.
 [5] YUAN H, SUN L, CHEN M. The comparison of the contents of sugar, Amadori, and Heyns compounds in fresh and black garlic[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(7): C1662-C1668.

- 300 [6] MARTINS N, PETROPOULOS S, FERREIRA I C. 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.
- [7] LI X, LUO J, ZHANG C, et al. Alliin protects against inflammatory bowel disease by preserving the gene expression in colonic epithelial cells rather than altering gut microbiota[J]. *Journal of Functional Foods*, 2019, 59:309-318.
- 305 [8] SANG E B, CHO S Y, YONG D W, et al. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 55(1): 397-402.
- [9] SUN Y E, WANG W. Changes in nutritional and bio-functional compounds and antioxidant capacity during black garlic processing[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018,55(2):479-488.
- 310 [10] LI N, LU X, PEI H, et al. Effect of freezing pretreatment on the processing time and quality of black garlic[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2015, 38(4): 329-335.
- [11] 赵雪晴, 李嗣生, 侯文博, 等. 不同预处理对黑蒜品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(23): 1-4.
- [12] ZHANG X, LI N, LU X, et al. Effects of temperature on the quality of black garlic[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(7): 2366-2372.
- 315 [13] YU J, ZHANG S, ZHANG L. Evaluation of the extent of initial Maillard reaction during cooking some vegetables by direct measurement of the Amadori compounds[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(1): 190-197.
- [14] BAE S E, CHO S Y, WON Y D, et al. A comparative study of the different analytical methods for analysis of S-allyl cysteine in black garlic by HPLC[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 46(2): 532-535.
- 320 [15] KIM S, PARK S L, LEE S, et al. UPLC/ESI-MS/MS analysis of compositional changes for organosulfur compounds in garlic (*Allium sativum* L.) during fermentation[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211:555-559.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, GB5009.204-2014 食品安全国家标准食品中丙烯酰胺的测定[S].北京: 中国标准出版社, 2014
- [17] WANG L F, RHIM J W. Isolation and characterization of melanin from black garlic and sepia ink[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 99:17-23.
- 325 [18] LI H, DENG Z, LIU R, et al. Characterization of phytochemicals and antioxidant activities of a purple tomato (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(21): 11803-11811.
- [19] 陈浩, 顾浩峰. 黑蒜泥的加工工艺研究[J]. *食品与发酵科技*, 2016, 52(5): 41-45.
- [20] YAYLAYAN V A, HUYGHUES - DESPOINTES A, FEATHER M S. Chemistry of Amadori rearrangement products: analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1994,34(4): 321-369.
- 330 [21] CHEN Z, XU M J, WANG C, et al. Thermolysis kinetics and thermal degradation compounds of alliin[J]. *Food Chemistry*, 2017, 223: 25-30.
- [22] ZHANG Z, LEI M, RUI L, et al. Evaluation of alliin, saccharide contents and antioxidant activities of black garlic during thermal processing[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2015, 39(1): 39-47.
- 335 [23] MIN Z, NA L, ZHU T, et al. Thermal processing effects on the chemical constituent and antioxidant activity of s-alk(en)ylcysteine s-oxides (alliin) extract[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2013, 51(1): 309-313.
- [24] TOYOSAKI T. Effects of medium-chain triacylglycerols on Maillard reaction in bread baking[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(8): 3169-3174.
- 340 [25] WAKAMATSU J, STARK T D, HOFMANN T. Taste-active Maillard reaction products in roasted garlic (*Allium sativum*)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(29): 5845-5854.