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 食品营养与人类健康北京高精尖创新中心，北京 100048）

摘要：为了提高黑蒜生产效率并积累更多功能成分，采用单因素优化试验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)及蒜氨酸质量分数的影响，并对比了自制黑蒜与市售黑蒜在上述功能成分、5-羟甲基糠醛(5-HMF)、丙烯酰胺、抗氧化能力及感官品质上的差异。结果表明，黑蒜的最优工艺为：初始水分活度 0.87、加工温度 70 ℃、加工时间 14 d。该工艺条件下自制黑蒜的功能成分总质量分数(10 337.01 μg/g)显著高于 3 种市售黑蒜，且 5-HMF 和丙烯酰胺的质量分数低于或等于市售黑蒜。自制黑蒜的 Fe^{2+}还原能力、DPPH 自由基清除能力最强，感官品质与市售黑蒜相当。优化工艺显著缩短了 88%的黑蒜加工时间，有效提高了黑蒜中功能成分含量，并减少了美拉德后期有害物质的生成。

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　**文章编号：**1673-1689(2020)12-0071-09　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2020.12.011

Processing Technology Optimization of High-Activity Black Garlic and Its Functional Components Changes

SHI Rundongdong[1]，*YANG Cheng*[1]，*YU Jiahao*[1]，*ZHANG Jian*[2]，*ZHANG Lianfu*[*1, 2, 3]

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Food Science and Technology College, Shihezi University, Shihezi 832003, China; 3. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: In order to improve the production efficiency of black garlic and accumulate more functional components, the effects of the initial water activity (A_w), temperature, and incubation time on the contents of 12 Amadori compounds (ACs), S-allyl cysteine (SAC), alliin in black garlic were studied by a single-factor optimization test. The differences between this prepared black garlic and commercially available ones in the above-mentioned functional components, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), acrylamide, antioxidant activity and sensory quality were compared. The optimal conditions were as follows: initial aw was 0.87, processing temperature was 70 ℃ and the processing time was 14 days. Compared with the commercial products, the total functional components content (10 337.01 μg/g) in black garlic prepared under these conditions was significantly higher, meanwhile, their concentrations of 5-HMF and acrylamide were lower. This

收稿日期：2019-12-11

基金项目：江苏省重点研发计划项目(现代农业)(BE2017374)；北京食品营养与人类健康高精尖创新中心资助项目(20171007)。

* **通信作者：**张连富(1967—)，男，博士，教授，博士研究生导师，主要从事功能食品研究。E-mail：lianfu@jiangnan.edu.cn

black garlic also showed the highest antioxidant activity in the ferric reducing antioxidant power (FRAP) and DPPH assays. Its sensory quality was similar with the commercial products. The optimized process significantly reduced the processing time of black garlic by 88%, effectively increased the content of functional components and decreased the content of harmful substances in the subsequent Maillard reaction.

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

黑蒜是将鲜蒜置于高温高湿条件下经 60~120 d 的美拉德反应制得的天然大蒜产品。口感酸甜软糯,无蒜辛辣味道,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促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初期生成的一类稳定的极性分子,对形成果蔬制品独特的香气、味道有重要影响,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]研究表明黑蒜提取物中的 1-脱氧-1-L-精氨酸-D-果糖 (Fru-Arg)具有抗氧化作用。番茄产品中的 1-脱氧-1-L-组氨酸-D-果糖(Fru-His)被证明具有抗肿瘤和抑制血管紧张素转换酶活性的作用[4],可作为一类新型的潜在抗氧化剂。因此 Amadori 化合物可作为黑蒜品质的重要表征因子。Yuan 等[5]研究表明黑蒜中 3 种 Amadori 化合物和 3 种 Heyns 化合物的含量比鲜蒜提高 40~100 倍。但反应进行到后期会产生诸如 5-HMF、丙烯酰胺等多种有害成分。除了加工中新生成的有益成分,鲜蒜本身还含有许多内源性生物活性物质如 S-烯丙基半胱氨酸衍生物、烯丙基硫化物、硫代亚磺酸酯类等,具有降血压、提高免疫力、抗癌等健康益处[6]。其中蒜氨酸作为大蒜特有的成分,是大蒜素的前体,具有较高的稳定性和多种功效,包括抗菌和降血糖等[7]。另外 S-烯丙基半胱氨酸(SAC)在黑蒜中的含量可提高 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]。

目前由于无标准的质量评价体系,市场上的黑蒜质量良莠不齐,且过长的加工时间使生产效率大大降低,成本较高。在品质评价上,现有研究主要关注黑蒜中还原糖、氨基酸、总酸、多酚、黄酮等营养成分变化[9]。在缩短加工时间上,多集中在对大蒜预冷冻、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及形成速度的关键,会受到温度、水分活度、时间、pH 等多种因素的影响。研究表明升高黑蒜的加工温度会加速 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。

通过探究初始水分活度、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,并与市售黑蒜在上述功能成分、5-HMF、丙烯酰胺、抗氧化能力及感官指标方面进行对比,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 d);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(均为分析纯):购自国药集团化学试剂有限公司;Amadori 化合物:基于作者所在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产品;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 公司产品;高速冷冻离心机:湖南湘立科学仪器有限公司产品;电热恒温鼓风干燥箱:上海跃进医疗器械有

限公司产品；CH-8853 水分活度仪：瑞士 Novasina 公司产品；电子天平：上海梅特勒-托利多仪器商贸公司产品；SIZ(Ⅲ)循环水式多用真空泵：南京予凯仪器设备有限公司产品；KQ-100E 型超声波清洗器：昆山市超声仪器有限公司产品；超纯水仪：美国密理博公司产品。

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 ℃下进行热风干燥，以降低原料的初始水分活度。结合预实验结果，在不同时间点取样，使原料初始水分活度分别为 0.87、0.71、0.54、0.41、0.28，置于铝箔袋中真空密封，以固定原料水分活度。将样品放入恒温恒湿箱 80 ℃反应 2 d[14]。测定 12 种 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸的质量分数，以干质量计，确定最佳初始水分活度。

1.3.2 加工温度 90 ℃下将原料预烘到初始水分活度 0.87，在湿度 80%，温度分别为 40、50、60、70、80 ℃，反应 2 d。测定上述功能成分含量，以干质量计，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 70 ℃条件下，取样时间分别为 8、10、12、14、16 d，测定上述功能成分含量，以干质量计，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[15]的方法并作适当修改。准确称取 3 g 样品，将样品密封后在 80 ℃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(10 000 r/min，10 min)取上清液。残渣洗涤 3 次并分别离心取上清液，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 的质量分数测定根据 Kim 等[16]的方法进行略微改动。液相条件：色谱柱 X select HSS T3 柱(5 μm，4.6 mm×250 mm)；柱温 30 ℃；体积流量 1 mL/min；进样量 20 μL；检测波长 208 nm。流动相：A 是体积分数 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 ℃；去溶剂温度 400 ℃；干燥气体 N_2(体积分数>99.99%)；脱溶剂气体体积流量 600 L/h；毛细管电压 3.0 kV；检测器电压 1 800 V，扫描范围 *m/z* 100~1 500，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	*m/z*	
			分子离子	定量离子
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

色谱条件：检测采用 ACQUITY HSS T3 色谱柱(1.8 μm，2.1 mm×100 mm)，12 种 Amadori 化合物的测定参照余佳浩等[13]的文献进行轻微调整。柱温 35 ℃；体积流量 0.3 mL/min；进样量 1.0 μL；流动相：A 是体积分数 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[17]：柱温 30 ℃；体积流量 0.2 mL/min；进样量 1.0 μL；流动相：A 是乙腈，B 是体积分数 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 ℃；体积流量 0.2 mL/min；进样量 1 μL；流动相：体积分数 0.1%甲酸水∶乙腈=86∶14(体积比)。

1.3.7 水分质量分数测定 按 GB 5009.3—2010《食品中水分的测定》[18]中直接干燥法测定。

1.3.8 水分活度的测定 测定参考GB 5009.238—2016《食品水分活度的测定》[19] 中水分活度仪扩散

法,取适量蒜瓣切碎均匀放置在水分活度仪测量池内进行测定,平行 3 次。

1.3.9 抗氧化活性的测定

1)DPPH 自由基清除能力的测定[20]:将 25 μL 黑蒜水提物与 200 μL DPPH 溶液 (350 μmol/L)在 96 孔板中混合, 室温避光反应 4 h 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。

清除率(%)=(1−(A_i−A_j)/(A_1−A_0))×100%

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+}还原能力的测定(FRAP)[21]:将 300 mmol/L 醋酸盐缓冲液、10 mmol/L TPTZ 溶液和 20 mmol/L $FeCl_3$ 溶液以体积比 10:1:1 混合得到 FRAP 试剂, 10 μL 样品与 300 μL FRAP 试剂混合均匀,室温反应30 min 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,计算黑蒜水提物的 Fe^{2+}还原能力, 结果以抗坏血酸当量(AAE)表示,单位:μmol/g。实验重复 3 次。

1.3.10 感官评定 参阅文献[22]制定黑蒜感官评分标准,选取 10 名专业人士从口感、外观、组织状态、气味评分,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,评价标准见表 2。

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)	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

1.3.11 统计分析 实验平行 3 次,结果以平均值±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。

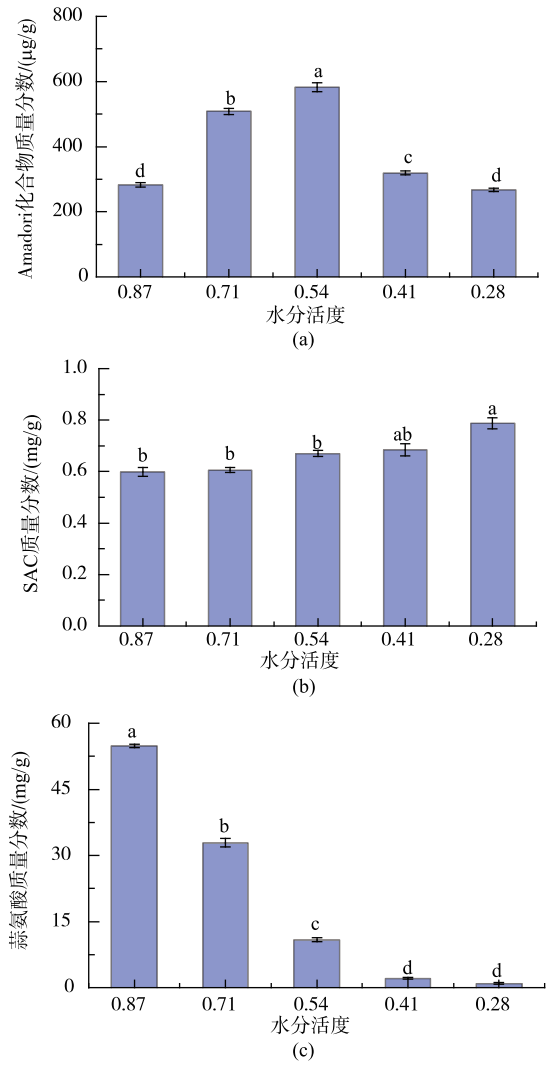
2 结果与讨论

2.1 热风干燥中功能成分质量分数随水分活度的变化

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。随着水分活度的降低,蒜氨酸从质量分数 54.81 mg/g 降低到 0.95 mg/g,SAC 质量分数轻微增加, Amadori 化合物质量分数在水分活度 0.87 到 0.54 时从 282.44 μg/g 显著上升到 583.13 μg/g(P<0.05), 之后则下降。结果表明,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。因此作者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。

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 水分活度作为影响美拉德反应速率的一个重要因素,过高或过低时均不利于反应发生。另一方面,水分活度的高低与黑蒜的软硬质地密切相关。由图 2(a)可知, 总 Amadori 化合物的质量分数随初始水分活

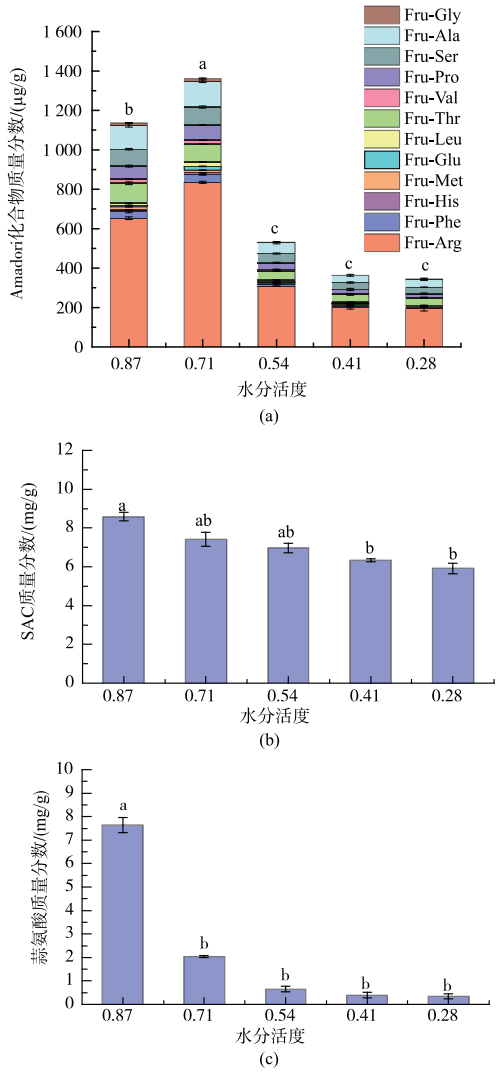


柱上不同字母表示数据间有显著差异(P<0.05)。

图 1　热风干燥时蒜中 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸质量分数随水分活度的变化

Fig. 1　Contentsof Amadori compounds, SAC and alliin in garlic changed with water activity during hot-air drying

度的降低呈现先上升后下降的变化，当黑蒜初始水分活度为 0.71 时，总 Amadori 化合物的质量分数达到最大值（1 348.67 μg/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 化合物质量分数的变化趋势一致。这可能是由于葡萄糖与氨基酸通过羰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[23]。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，利于促使美拉德反应发生，缩短黑蒜的加工时间。从图 2(b)(c)可知，随着水分活度的降低，SAC 的质量分数稳中有降，由 8.58 mg/g 降到 5.91 mg/g，质量分数发生下降可能由于 SAC 在更长时间的受热下参与了美拉德反应。蒜氨酸在水分活度 0.87~0.71 时急剧降低，之后趋于平缓。Amadori 化合物在初始水分活度 0.71 时达到最大，但当水分活度 0.87 时，3 类功能成分总质量分数最高，综合考虑，确定初始水分活度 0.87 为适宜加工条件。

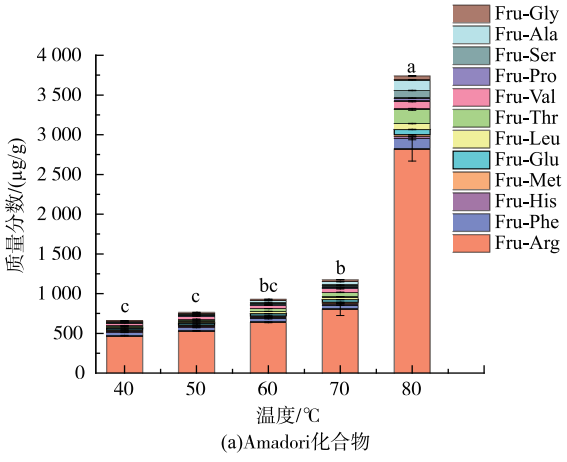


柱上不同字母表示数据间有显著差异(P<0.05)。

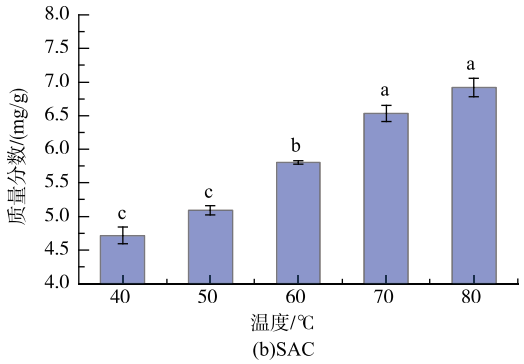
图 2　水分活度对黑蒜中 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸质量分数的影响

Fig. 2　Effect of water activity on the content of Amadori compounds, SAC and alliin in black garlic

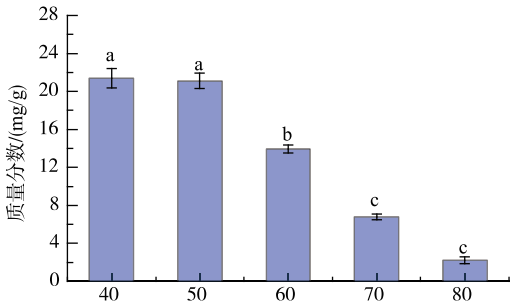
2.2.2 *温度对功能成分的影响* 由图 3(a)可知,温度从 40 ℃升到 70 ℃时,总 Amadori 化合物的质量分数缓慢增加,12 种 Amadori 化合物的质量分数表现出不同程度的上升。当温度 80 ℃时,总 Amadori 化合物质量分数显著上升,且 12 种 Amadori 化合物质量分数均达到最大值。这可能因为温度的升高使黑蒜中葡萄糖与氨基酸的反应活性得到增强;另外分子的运动加快,使反应底物接触的速度提升。由图 3(b)可知,随着温度的升高,SAC 的质量分数逐渐由 4.72 mg/g 增加到 6.92 mg/g,而蒜氨酸的质量分数呈现递减的趋势,由 21.38 mg/g 减少到 2.21 mg/g(见图 3(c))。由于大蒜预先经过 90 ℃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,其损失更可能归因于热降解。蒜氨酸中的亚砜键具有不稳定性,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吟硫化物等[24]。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 质量分数增多的原因。80 ℃下 Amadori 化合物和 SAC 质量分数最高,但由于美拉德反应速率过快,最终的黑蒜有明显苦味,品质不佳,故选择 70 ℃作为加工温度。



(a)Amadori化合物



(b)SAC



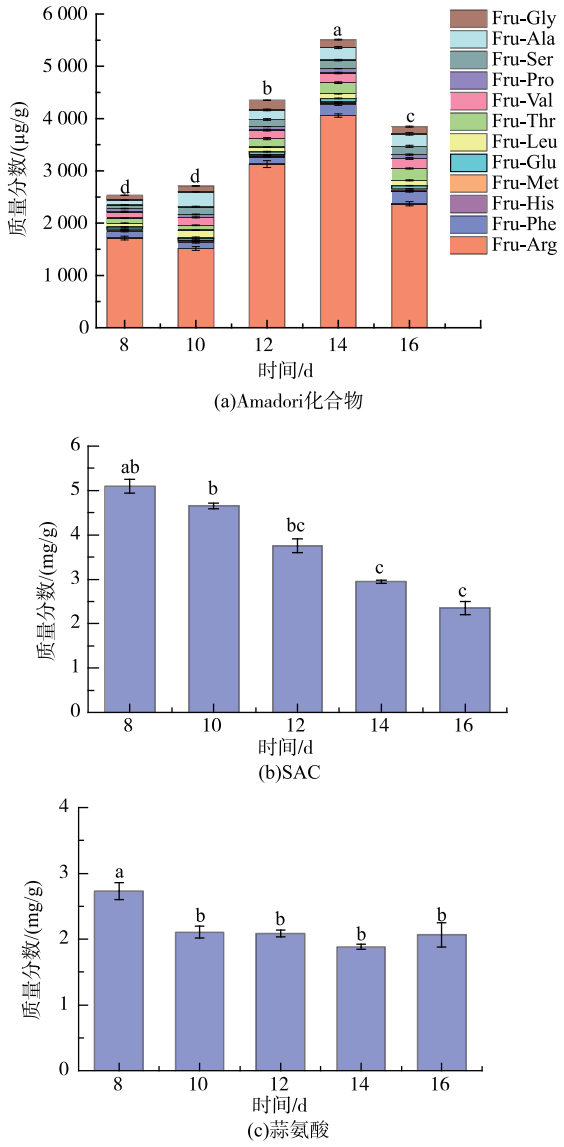
(c) 蒜氨酸

柱上不同字母表示数据间有显著差异(P<0.05)。

图 3 温度对黑蒜中 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸质量分数的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the content of Amadori compounds, SAC and alliin in black garlic

2.2.3 *时间对功能成分的影响* 图 4(a)表明随着加工时间的延长,总 Amadori 化合物的质量分数先升高后降低,在第 14 天达到最大值 5 510.55 μg/g,其中 Fru-Arg 为主要的美拉德产物,占比高达 76%。总质量分数相比第 8 天的 2 682.82 μg/g 增加了 105%,第 16 天则减少到 3 845.84 μg/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,因此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 4(b)所示,从 8~16 d 其质量分数由 5.10 mg/g 降到 2.35 mg/g,质量分数降低了 54%。蒜氨酸的质量分数在 8~10 d 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(见图 4(c))。事实上,蒜氨酸质量分数的显著降低主要发生在最初的 2 d,Zhang 等[25]发现黑蒜加工过程中蒜氨酸的质量分数在最初的 2 d 从 11.28 g/kg 减少到 3.87 g/kg,4~7 d 质量分数稳定在 1.3 g/kg。蒜氨酸和 SAC 质量分数降低可能与其参与美拉德反应有关[26],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[27]。Wakamatsu 等[28]将 SAC 和葡萄糖在低水分、100 ℃条件下加热,并分离鉴定出 9 种美拉德反应产物。14 d 时功能成分总质量分数及 Amadori 化合物质量分数均最高,且黑蒜具备酸甜口感,与 12 d 和 16 d 感官品质相似,故最终选择加工时间为 14 d。



柱上不同字母表示数据间有显著差异(P<0.05)。

图 4　时间对黑蒜中 Amadori 化合物、SAC、蒜氨酸质量分数的影响

Fig. 4　Effect of time on the content of Amadori compounds, SAC and 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 5 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 的质量分数均明显高于其他 3 种市售黑蒜。3 种市售黑蒜的 Amadori 化合物质量分数相近，分别为山东金乡 4 581.44 μg/g、江苏邳州 3 656.78 μg/g、云南洱海 3 893.99 μg/g。而 SAC 质量分数差异较大，分别为自制黑蒜 2 946.52 μg/g、江苏邳州 1 222.64 μg/g、云南洱海 409.47 μg/g，山东金乡黑蒜中未检测到 SAC。另外自制黑蒜的 5-HMF 和丙烯酰胺的质量分数低于其他黑蒜产品。尽管自制黑蒜中的蒜氨酸质量分数(1 879.94 μg/g)低于山东金乡和江苏邳州的黑蒜(分别为 4 773.36、3 850.60 μg/g)，但高于云南洱海的黑蒜(1 418.22 μg/g)。整体来看，自制黑蒜的功能成分总质量分数高于 3 种市售黑蒜，美拉德有害产物总质量分数低于 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。于蒙娜等[29]监测到黑蒜反应 20 d 期间 5-HMF 一直呈增加趋势，0~8 d 5-HMF 质量分数几乎为 0，10~20 d 其质量分数由 2 kg/g 增长到 8 kg/g。而赵雪晴等[11]结合预冷冻处理使黑蒜周期缩短 4 d，5-HMF 含量显著减少。表明长时间的加工会导致后期有害物增多，也标志着美拉德反应程度的加深。因此缩短加工时间利于减少美拉德后期有害物的积累。

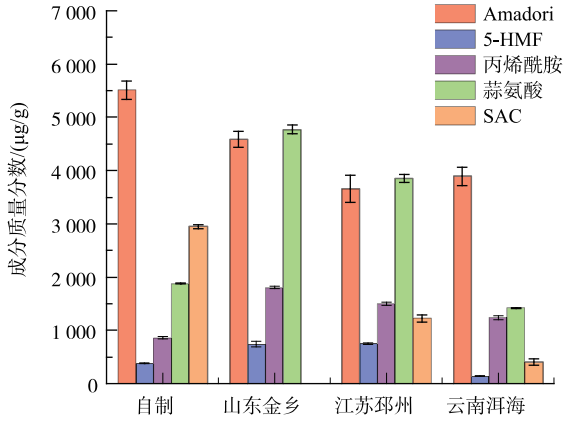


图 5　不同黑蒜中成分对比

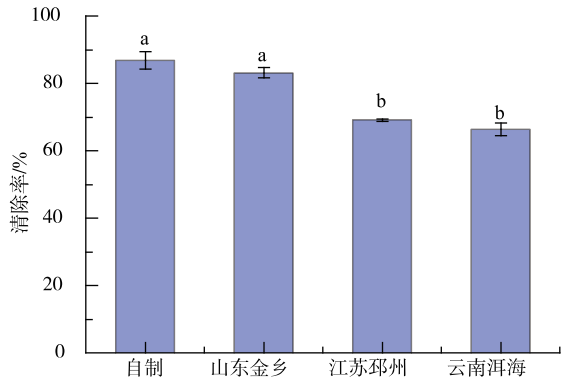
Fig. 5　Comparison of componentsin different black garlics

2.4　抗氧化活性对比

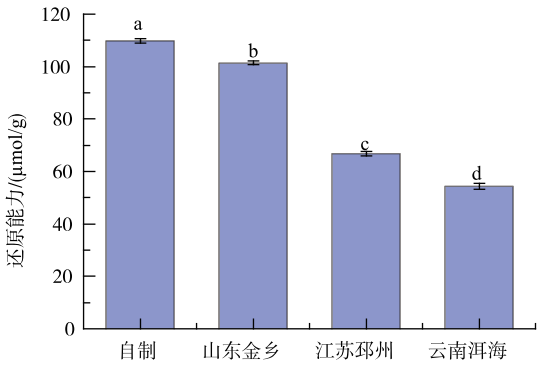
由图 6 可知自制黑蒜的 DPPH 自由基清除率(86.82%)略高于山东金乡的黑蒜(83.17%)，两者比江苏邳州和云南洱海的黑蒜高约 1.3 倍；自制黑蒜的 Fe^{2+}还原能力最强，为 109.75 μmol/g，比江苏邳州和云南洱海的黑蒜（分别为 66.83、54.37 μmol/g)高 1.6 和 2 倍，略高于山东金乡的黑蒜(101.38 μmol/g)，这可能是由于自制黑蒜中较高的 Amadori 化合物和 SAC 促进了抗氧化能力的提高。

2.5　感官评价

4 种黑蒜的感官评价结果见表 3，云南洱海生



(a) DPPH自由基



(b) Fe^{2+}

柱上不同字母表示数据间有显著差异(P<0.05)。

图 6　不同黑蒜产品的 DPPH 和 FRAP 抗氧化活性

Fig. 6　Antioxidant activities of DPPH and FRAP in different black garlic products

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	山东金乡	江苏邳州	云南洱海
感官评分	64.3±2.0[a]	63.1±2.8[a]	62.3±2.8[a]	65.2±3.3[a]

注:相同字母表示在 P≤0.05 水平上差异不显著。

3　结　语

以黑蒜中 12 种 Amadori 化合物、SAC 和蒜氨酸为指标,从调控美拉德反应角度出发,探究初始水分活度、温度、时间对黑蒜功能成分及品质的影响,确定了最优工艺:初始水分活度 0.87、加工温度 70 ℃、加工时间 14 d。在此工艺下,自制黑蒜中上述功能成分总质量分数最高,为 10 337.01 μg/g,5-HMF 和丙烯酰胺总质量分数最低,为 1 326.81 μg/g。DPPH 自由基清除能力和 Fe^{2+}还原能力强于 3 种市售黑蒜,Amadori 化合物的增多为黑蒜抗氧化性的提升起到促进作用。本工艺研制的自制黑蒜的感官评分与市售黑蒜相当,加工时间显著缩短 88%,对于提升黑蒜品质及生产效率具有指导意义。

参考文献:

[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.

[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(3):972-976.

[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):1662-1668.

[6] 马丽娜,李峰杰,陈坚,等. 大蒜主要活性成分及药理作用研究进展[J]. 中国药理学通报,2014,30(6):760-763.

[7] 李艳梅,赵福顺. 大蒜抑菌成分提取工艺优化[J]. 食品与生物技术学报,2014,33(9):1003-1007.

[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.

[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.
[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] 施炳超. 黑蒜加工过程的湿度控制技术研究[D]. 泰安：山东农业大学，2019.
[15] 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.
[16] 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.
[17] 中华人民共和国卫生部. 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.
[18] 中华人民共和国卫生部. GB5009.3-2016 食品中水分的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2016.
[19] 中华人民共和国卫生部. GB5009.238-2016 食品水分活度的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2016.
[20] 刘书晶，吴彩娥，范龚健，等. 桑葚酒发酵期间花色苷及抗氧化活性变化[J].食品与生物技术学报，2018，37(6)：624-631.
[21] 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.
[22] 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.
[23] 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.
[24] CHEN Z，XU M J，WANG C，et al. Thermolysis kinetics and thermal degradation compounds of alliin[J]. **Food Chemistry**，2017，223：25-30.
[25] 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.
[26] 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.
[27] 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.
[28] 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.
[29] 于蒙娜. 黑蒜液态发酵工艺研究[D]. 泰安：山东农业大学，2019.