

不同颜色大蒜品质分析

王旭^{1,2#}, 马越^{1#}, 赵晓燕¹, 王宇滨¹, 王丹^{1*}, 梁浩³

1. 北京市农林科学院蔬菜研究中心, 北京市果蔬农产品保鲜与加工重点实验室, 农业部蔬菜产后处理重点实验室(北京 100097); 2. 河北工程大学(邯郸 056038); 3. 龙大食品集团有限公司(莱阳 265231)

摘要 以打破休眠期的大蒜为原料, 制备白色、绿色和黄色3种颜色大蒜, 对其总酚含量、还原糖含量、自由基清除率、风味及味道进行测定, 探究不同颜色大蒜的营养价值、抗氧化能力及感官品质的差异。结果表明, 不同颜色大蒜的营养价值、抗氧化能力及感官品质存在显著差异。新鲜白色大蒜中含有较多总酚, 绿蒜次之, 黄蒜中最少。还原糖含量恰恰相反, 黄色大蒜含量最高。不同颜色大蒜都具有较好的清除自由基能力, 清除自由基能力强弱为新鲜白色大蒜>绿色大蒜>黄色大蒜。风味分析中, 氮氧化物(W5S)和硫化物(W1W)的感应器具有明显响应值变化, 且响应值大小排序为黄色大蒜>绿色大蒜>新鲜白色大蒜。而味觉上, 咸味、甜味、酸味、苦味上存在明显差异。绿色和黄色大蒜保持较好酸味, 同时甜度下降。新鲜白色大蒜可以较好维持咸味和苦味。

关键词 大蒜; 颜色; 贮藏; 电子鼻; 电子舌

Storage Quality Analysis of Garlic with Different Colors

WANG Xu^{1,2#}, MA Yue^{1#}, ZHAO Xiaoyan¹, WANG Yubin¹, WANG Dan^{1*}, LIANG Hao³

1. Beijing Vegetable Research Center, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science; Beijing Key Laboratory of Agricultural Products of Fruits and Vegetables Preservation and Processing; Key Laboratory of Vegetable Postharvest Processing, Ministry of Agriculture (Beijing 100097); 2. Hebei University of Engineering (Handan 056038); 3. Longda Food Group Co., Ltd. (Laiyang 265231)

Abstract The white, green and yellow garlic were prepared by using the garlic by breaking dormancy period. The content of total phenolics, reducing sugar, radical scavenging rate, flavor and taste were measured to explore the difference of nutritional value, antioxidant capacity and sensory quality of different color garlic. The results showed that there were significant differences in nutritional value, antioxidant capacity and sensory quality of garlic with different colors. Fresh white garlic contained more total phenolics. On the contrary, the content of reducing sugar was the highest in yellow garlic. The flavor of the ability of radicals scavenging was fresh white garlic>green garlic>yellow garlic. The sensors related to nitrogen oxides (W5S) and sulfides (W1W) had obvious response value changes, and the order of response value was yellow garlic>green garlic>fresh white garlic. There were significant differences in the taste of saltiness, sweetness, sourness and bitterness. The green and yellow garlic had better keeping sour taste in sourness, and the sweetness decreased in sweetness. Fresh white garlic can maintain saltiness and bitterness.

Keywords garlic; color; storage; electronic nose; electronic tongue

大蒜是一种富有丰富的维生素、氨基酸、矿物元素等营养成分多年生草本植物^[1-5], 是含有特殊的抗菌、抗癌等活性物质的常见调味品^[6-8]。日益增强的保健意识, 促使人们更加注重强调食品原料及添加剂的天然性、功能性。因为大蒜药食兼用的特性^[9], 各个领域进行了比较深入的研究。我国是世界上大蒜的主要生产国和主要出口贸易国之一, 大蒜产业在我国有着举足轻重的地位^[10], 研究开发利用大蒜资源具有重要意义。

在大蒜制品加工过程中, 大蒜绿变的情况时常发生。研究发现, 低温可以打破大蒜的休眠期^[11-12]。冷藏处理后的大蒜通过粉碎或者一元有机弱酸浸泡后发生颜色变化^[13-14]。在大蒜变色过程中, 大蒜先变成蓝色生成大蒜蓝色素。但是大蒜蓝色素不稳定, 极易

降解产生大蒜黄色素^[15]。大蒜蓝色素和黄色素综合促使大蒜呈现绿色, 但伴随大蒜蓝色素降解大蒜最终会呈现为黄色。大蒜在其变色过程中同时在大蒜组织内发生一系列酶促和非酶促反应^[16-19]。3种不同颜色的大蒜其营养成分、感官风味、抗氧化性有何不同未有报道。试验以打破休眠期的大蒜为原料, 制备白色、绿色和黄色3种颜色大蒜, 对总酚含量、还原糖含量、自由基清除率、风味及味道进行测定, 探究不同颜色大蒜的营养价值, 抗氧化能力及感官品质的差异。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

紫皮大蒜(山东金乡, 选择无机械损伤, 无生物病害的完整大蒜)。

#共同第一作者; *通信作者; 基金项目: 北京市农林科学院青年科研基金(QNJJ202002), 北京市农林科学院协同创新中心(KJXC201915), 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-23)

乙酸、丙酮、一水合没食子酸、福林酚、碳酸钠、葡萄糖、3,5-二硝基水杨酸、甲醇、氢氧化钠、丙三醇(均为分析纯)。

1.2 仪器与设备

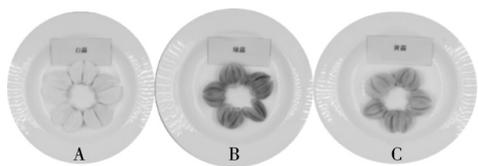
UV-1800紫外分光光度仪(日本岛津);分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);飞利浦手持式搅拌机(飞利浦香港电子有限公司);PEN-3电子鼻(德国Airsense分析仪器有限公司);SA402BSA-402B味觉分析系统(日本Insent公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 大蒜样品制备

将大蒜置于4℃冰箱中贮藏1个月,打破大蒜的休眠期。

将打破休眠期的大蒜剥皮,弃去有伤痕和个头较小的蒜瓣,清洗干净,备用。分别取蒜瓣和5 g/100 mL乙酸溶液以料液比1:1(g/mL)浸泡于广口瓶中,贮藏于室温下,直至大蒜通体变绿、变黄,结果如图1所示。



注: A为新鲜白色大蒜; B为绿色大蒜; C为黄色大蒜。

图1 3种颜色的大蒜

1.3.2 总酚含量测定

1.3.2.1 总酚的提取

称取不同颜色的大蒜各10 g,洗净,粉碎,用70%丙酮避光冷藏提取3 h,离心并收集上清液。

1.3.2.2 总酚含量的测定

准确称取一水合没食子酸,配制标准浓度0, 10, 20, 30, 40和50 μg/mL没食子酸溶液。标准溶液(或者样品)反应体系为:1 mL没食子酸(或者样品)溶液,1 mL蒸馏水,0.5 mL福林酚溶液。体系反应3~5 min后,加入1.5 mL 10%碳酸钠溶液。避光条件下反应2 h。反应结束后测定溶液在765 nm处吸光度。标准曲线则根据标准溶液吸光度和浓度绘制。

样品总酚含量用没食子酸含量表示,按式(1)计算。

$$\text{总酚含量}(\mu\text{g/g}) = C \times V \times n / M \quad (1)$$

式中: C 为标准方程求得的总酚量, μg/mL; V 为测量时吸取的样品液体积, mL; n 为稀释倍数; M 为样品质量, g。

1.3.3 还原糖含量测定

1.3.3.1 提取液的制备

分别将20 g不同颜色大蒜充分粉碎成蒜泥,并在100 mL容量瓶中定容。提取时长30 min,提取过程保持恒温水浴45℃。等待提取结束收集其上清液。

1.3.3.2 葡萄糖标准曲线的绘制

准确称称葡萄糖,配制葡萄糖标准溶液(1 mg/mL),并且按照表1配制溶液。

表1 试剂配制表

试剂	空白						体积					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
标准葡萄糖/mL	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5						
DNS溶液/mL	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5						
蒸馏水/mL	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5						

将混合液充分混匀后,置于沸水中反应5 min,迅速冷却至室温并定容到6.5 mL。将试管进行避光处理,20 min后于540 nm下测定吸光度。以反应体系中葡萄糖含量和吸光度为横纵坐标拟合标准曲线。样品还原糖测定按照标准曲线同样步骤。

$$\text{还原糖含量}(\mu\text{g/g}) = C_r V_r n / M_r \quad (2)$$

式中: C_r 为标准方程式求得的样品葡萄糖量, mg/mL; V_r 为测量时吸取样品的体积, mL; n 为稀释倍数; M_r 为样品质量, g。

1.3.4 DPPH自由基清除能力测定

分别称取5 g不同颜色大蒜,用30 mL预冷的甲醇溶液浸提3 h,离心10 min后收集上清液,将上清液定容至25 mL。取2 mL不同处理的大蒜浸提液加入2 mL DPPH(采用甲醇配制2.5 mg/100 mL的DPPH溶液),样品与DPPH自由基反应液充分混匀后,将试管避光处理30 min,然后测定试管中溶液在517 nm处的吸光度(A_s)。空白组(A_0)为甲醇溶液与DPPH自由基反应液。根据式(2)计算不同处理的大蒜提取液对DPPH自由基的清除率(S_a)。

$$S_a = (1 - A_s / A_0) \times 100\% \quad (3)$$

1.3.5 电子鼻分析

取不同颜色的大蒜各5 g打浆,置于顶空进样瓶中,静置5 min。每个处理制样3个,在室温25℃环境中采用电子鼻进行气味分析试验。测定条件:120 s对样品进行采样,以300 mL/min气体流量进行试验,采样后的清洗时间设置为120 s。其中,W1C对芳香成分灵敏,苯类;W5S对氮化合物很灵敏;W3C对芳香成分灵敏,氨类;W6S对氢化物灵敏;W5C对短链烷烃芳香成分灵敏;W1S对甲基类灵敏;W1W对硫化物灵敏;W2S对醇类、醛酮类灵敏;W2W对芳香成分、有机硫化物灵敏;W3S对长链烷烃灵敏。

1.3.6 电子舌分析

取不同颜色大蒜各10 g,打浆稀释并离心取上清液。按照系统预定程序进行检测。检测条件:系统清洗时间5 min,样品测试时间30 s,系统测定回味时间30 s。选定传感器测定次数(≥4次),并均选取后3次的响应强度数据用于后续分析。

1.4 统计分析

每次试验重复3次,结果表示为(平均值±SD)。图像绘制采用Origin 8.0软件。

2 结果与分析

2.1 不同颜色大蒜总酚含量分析

植物多酚是植物体内次生代谢的产物。植物多酚由于抗氧化活性较高,可有效清除植物体内的自由基,同时也以植保素的形式保护植物。在植物细胞中,大部分多酚类化合物分布在液胞内^[20]。不同颜色大蒜总酚含量存在明显差异。新鲜白色大蒜中总酚含量显著高于其余2种颜色的大蒜。经过乙酸浸泡,绿色大蒜和黄色大蒜中的总酚含量显著降低。酚类物质含量的降低,可能是因为乙酸浸泡增加大蒜中液泡膜的通透性,细胞中的酚类物质渗出进而导致总酚含量降低。

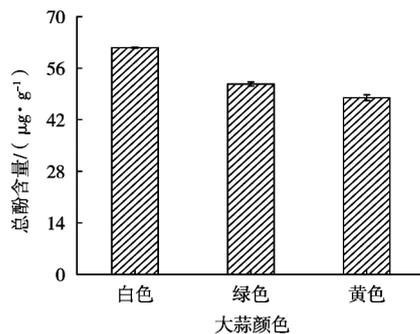


图2 不同颜色大蒜总酚含量

2.2 不同颜色大蒜还原糖含量比较

不同颜色大蒜还原糖含量存在明显差异(如图3所示)。结果发现,还原糖含量:黄色大蒜>绿色大蒜>新鲜白色大蒜。经过乙酸浸泡过的大蒜中还原糖含量明显高于新鲜白色大蒜。在低温条件下,淀粉分解酶活性大于淀粉合成酶活性^[21],促使淀粉在淀粉分解酶作用下转化为还原糖,积累了大量的还原糖。植物体内的 β -淀粉酶最适酸碱条件为偏酸性^[22], γ -淀粉酶也最常见于植物和细菌并且其最佳pH 3。大蒜经过醋酸浸泡为其中 β -淀粉酶提供偏酸性条件,促使淀粉降解为还原糖。植物体中的 β -淀粉酶主要存在于细胞质中,其他区域分布较少^[22]。Ziegler^[23]认为 β -淀粉酶在液泡中也有所分布。大蒜经过醋酸浸泡,细胞膜和液泡膜的通透性增强,促使淀粉分解酶与淀粉更加充分反应进而促使生成更多还原糖。

2.3 不同颜色大蒜自由基清除能力分析

如图4所示,不同颜色大蒜都具有较好的清除自由基能力,处理方式不同,清除率也存在明显差异。清除自由基能力顺序为新鲜白色大蒜>绿色大蒜>黄色大蒜。多酚具有很好的清除自由基能力,然而清除自由基的能力却与其含量相反,这是由于大蒜中除了含有多酚外还含有其他的丰富的具有清除自由基能力的活性物质(如大蒜素等含硫化合物等)^[24],在大蒜绿变及黄变的途径中大蒜素是必不可少的物质,在大蒜变成绿色大蒜和黄色大蒜时消耗大蒜素进而导致大

蒜素含量降低,从而减弱绿色大蒜和黄色大蒜的抗氧化活性。此外,由于醋酸浸泡,大蒜中的富有清除自由基能力的活性物质溶出,导致活性物质减少,进而使清除能力下降。

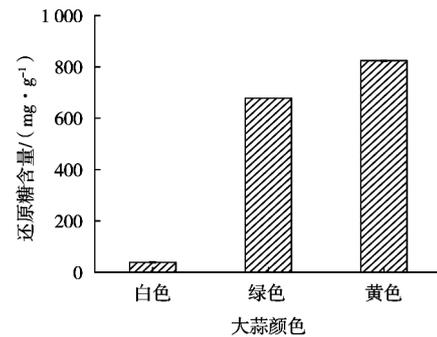


图3 不同处理对大蒜中还原糖含量的影响

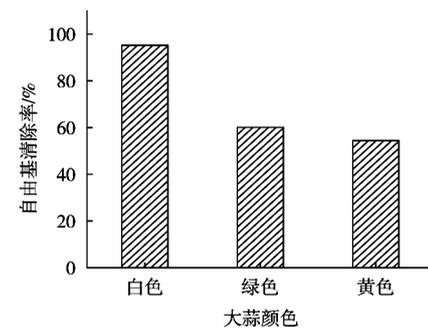


图4 不同处理对大蒜的自由基清除能力的影响

2.4 不同颜色大蒜的风味分析

不同颜色的大蒜对传感器的响应雷达图如图5所示。结果发现,不同颜色大蒜的风味轮廓相似,其响应值存在显著差异。有关氮氧化物(W5S)和硫化物(W1W)的感应器具有明显响应值变化,黄色大蒜>绿色大蒜>新鲜白色大蒜。不同颜色的大蒜氮氧化物(W5S)和无机硫化物(W1W)的响应值变化与颜色相关。黄色大蒜对W5S和W1W传感器的响应值最高。

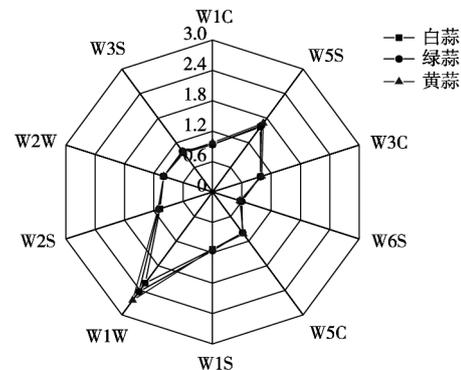


图5 不同处理对大蒜中气味的影响

2.5 不同颜色大蒜的味道分析

由图6可知,不同处理的大蒜味道丰富。不同处

理的大蒜在丰富性、鲜味、涩味回味、苦味回味、涩味上差异不显著,而在咸味、甜味、酸味、苦味上存在明显差异。由于绿色大蒜、黄色大蒜经过醋酸浸泡,在酸味上保持较好酸味,同时甜度下降。相对于咸味来说,在水果、蔬菜中低浓度的咸味是咸味传感器对样品中有机酸盐的响应。经过醋酸浸泡,绿色大蒜和黄色大蒜中有机酸含量减少,进而咸味相对于新鲜白色大蒜降低。苦味推测可能是传感器对样品中含有的矿物质等成分的应答,而黄色大蒜和绿色大蒜中的矿物质含量因为细胞膜通透性增加而显著降低,导致苦味存在明显差异。

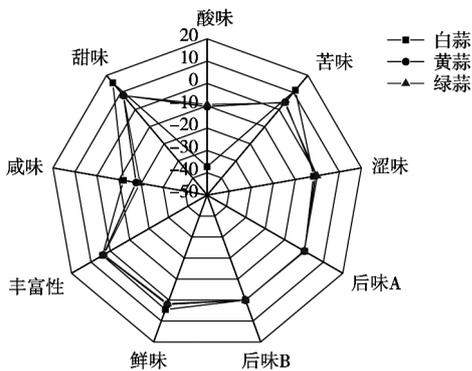


图6 不同处理对大蒜的味道的影响

3 结论

不同颜色大蒜的营养价值、抗氧化能力及感官品质存在显著差异。新鲜白色大蒜中含有较多的总酚,绿蒜次之,黄蒜最少。还原糖含量恰恰相反,黄色大蒜含量最高。不同颜色大蒜都具有较好的清除自由基能力,清除自由基能力顺序为新鲜白色大蒜>绿色大蒜>黄色大蒜。在气味检测中,有关氮氧化合物(WSS)和硫化物(WIW)的感应器具有明显响应值变化,且响应值大小排序为黄色大蒜>绿色大蒜>新鲜白色大蒜。味觉上咸味、甜味、酸味、苦味存在明显差异。绿色大蒜和黄色大蒜在酸味上保持较好酸味,同时甜度下降。新鲜白色大蒜可以较好维持咸味和苦味。

参考文献:

- [1] LIU J, JI F, CHEN F M, et al. Determination of garlic phenolic compounds using supercritical fluid extraction coupled to supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, 159: 513-523.
- [2] 于新蕊, 丛月珠. 大蒜的化学成分及其药理作用研究进展 [J]. *中草药*, 1994(3): 158-160.
- [3] 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(4): 42-44.
- [4] 宋晓红. 不同大蒜鳞茎产品营养成分的比较研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2012.
- [5] 康雅. 大蒜的营养成分及其保健功能 [J]. *中国食物与营养*, 2010, 2010(9): 75-77.
- [6] 韩博. 洋葱和大蒜的药用价值 [J]. *兰台内外*, 2000(2): 53.
- [7] 马慕英. 大蒜抗真菌作用的研究 [J]. *食品科学*, 1993, 14(1): 7-11.
- [8] 陈雄, 乔昕, 林向东, 等. 大蒜油抗菌作用的初步研究 [J]. *中国调味品*, 2002(10): 14-15.
- [9] 陈聪. 大蒜绿变色素分离纯化及结构鉴定 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2008.
- [10] 徐培文. 我国大蒜产业化与品种改良 [J]. *长江蔬菜*, 2003(3): 10-11.
- [11] 杜建灿, 杨嵩明, 杨正安, 等. 大蒜休眠期间生理指标变化及休眠控制方法研究进展 [J]. *中国蔬菜*, 2011, 1(16): 9-14.
- [12] 任煜倩, 王立霞, 周丽君, 等. 不同浓度GA₃、ETH及低温处理对大蒜萌芽的影响 [J]. *华北农学报*, 2018, 33(S1): 126-131.
- [13] JOSLYN M A, SANO T. The formation and decomposition of green pigment in crushed garlic tissue [J]. *Journal of Food Science*, 2006, 21(2): 170-183.
- [14] 白冰. 腊八蒜绿变机理研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- [15] IMAI S, AKITA K, TOMOTAKE M, et al. Identification of two novel pigment precursors and reddish-purple pigment involved in the blue-green discoloration of onion and garlic [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(3): 843-847.
- [16] 胡小松, 江英, 廖小军, 等. γ -谷氨酰转肽酶与蒜泥绿变的关系 [J]. *食品科学*, 2002, 23(5): 38-40.
- [17] LI L, HU D, JIANG Y, et al. Relationship between γ -glutamyl transpeptidase activity and garlic greening, as controlled by temperature [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2008, 56(3): 941-945.
- [18] KUETTNER E B. The Active principle of garlic at atomic resolution [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277(48): 46402-46407.
- [19] HUGHES J, TREGOVA A, TOMSETT A B, et al. Synthesis of the flavour precursor, alliin, in garlic tissue cultures [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(2): 187-194.
- [20] 唐云仙, 杨丽涛, 杨柳, 等. 甘蔗多酚类物质研究进展 [J]. *中国糖料*, 2015, 37(3): 64-66.
- [21] 曲晓玲. 观赏海棠基础生物学研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2006.
- [22] 张剑, 林庭龙, 秦瑛, 等. β -淀粉酶研究进展 [J]. *中国酿造*, 2009, 205(4): 9-12.
- [23] ZIEGLER P. Cereal beta-amylases [J]. *Journal of Cereal Science*, 1999, 29(3): 195-204.
- [24] 刘盼盼, 王丹, 马越, 等. 不同方法制备腊八蒜的品质比较 [J]. *食品工业科技*, 2014, 35(20): 117-120.