

3 种淀粉与大蒜中大蒜素所形成包合物的特征及其抑菌活性研究

张黎明¹, 彭巧玲¹, 金雪芹¹, 闫鹏超¹, 何希宏¹, 郝利民^{1,2,*}, 刘阳², 鲁吉珂³

(1. 天津科技大学, 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津 300457;

2. 军事科学院军需工程技术研究所, 北京 100010;

3. 郑州大学生命科学学院, 河南郑州 450001)

摘要: 分别选择玉米淀粉(CS)、马铃薯淀粉(PS)和高直链玉米淀粉(HAMS)为主体, 大蒜在高速剪切混合处理过程中形成的大蒜素为客体, 探讨了淀粉-大蒜素的包合物(CS-A、PS-A 和 HAMS-A)的形成条件及其理化性质和抑菌活性。结果表明, CS、PS 和 HAMS 分别在淀粉与大蒜(干基)质量比为 1:2、1:6、1:2, 高速剪切混合处理 40、60、40 min 时, 所制备的包合物中大蒜素的含量较高。碘结合实验表明, 3 种淀粉与大蒜素发生包合作用的强弱次序为 HAMS-A > PS-A > CS-A。经高速剪切混合处理后所形成的包合物, 淀粉颗粒体积溶胀, 结晶度降低, 没有呈现 V 型结晶结构。3 种包合物热稳定性大小次序为 HAMS-A > PS-A > CS-A。通过对 3 种包合物的抗菌活性评价表明, 3 种包合物抑菌活性大小次序为 HAMS-A > PS-A > CS-A。该研究可为大蒜素的高效利用及淀粉基大蒜素微胶囊的开发提供技术支持。

关键词: 淀粉, 大蒜素, 高速剪切混合, 包合作用, 抑菌活性

Characteristics of Allicin in Garlic Encapsulated Complexes by Three Starches and Their Antibacterial Activities

ZHANG Li-ming¹, PENG Qiao-ling¹, JIN Xue-qin¹, YAN Peng-chao¹,
HE Xi-hong¹, HAO Li-min^{1,2,*}, LIU Yang², LU Ji-ke³

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education,
Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Institute of Quartermaster Engineering Technology, Academy of Military Sciences PLA China, Beijing 100010, China;

3. School of Life Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this work, corn starch (CS), potato starch (PS) and high amylose maize starch (HAMS) were selected (respectively) as hosts, and allicin formed in the process of high-speed blending of garlic was as guest, the complexation between starch and allicin were investigated based on high-speed blending method. The physicochemical properties and antibacterial activity of these inclusions (CS-A, PS-A, and HAMS-A) were investigated. When the mass ratio of starch to garlic (dry base) was 1:2 (CS), 1:6 (PS) and 1:2 (HAMS), and the corresponding treating time was 40, 60 and 40 min, the contents of allicin in produced inclusions were higher. The results of iodine binding experiment showed that the order of forming complexation of these starches was: HAMS > PS > CS. All formed complexes showed that the starch granules swelled, their degree of crystallinity was decreased, and no V-type crystalline structure was observed. The order of thermal stability of these starch-allicin complexes was: HAMS-A > PS-A > CS-A. The order of antimicrobial activity of these complexes was: HAMS-A > PS-A > CS-A. Therefore, this study could provide technical support for the efficient utilization of allicin and the development of starch based allicin microcapsules.

Key words: starches; allicin; high-speed shear blending; complexation; antibacterial activity

中图分类号: TS218

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)11-0092-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.014

引文格式: 张黎明, 彭巧玲, 金雪芹, 等. 3 种淀粉与大蒜中大蒜素所形成包合物的特征及其抑菌活性研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(11): 92-97, 124.

收稿日期: 2019-09-09

作者简介: 张黎明(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 天然多糖的改性研究与功能产品开发, E-mail: zhanglmd@126.com

*** 通讯作者:** 郝利民(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 军用功能食品与食品生物技术, E-mail: hlm2005@163.com。

基金项目: 天津市自然科学基金项目(17JCZDJC34400)。

淀粉是一种广泛存在于小麦、玉米、薯类等植物中的多糖类化合物,根据分子链上脱水葡萄糖单元的连接方式可分为直链淀粉和支链淀粉。在一定条件下,直链淀粉可以被一些疏水性分子诱导形成左手单螺旋结构,即V型结构^[1-3]。这种螺旋结构外部由淀粉羟基组成,内部由葡萄糖骨架组成,其内径大约0.54~0.85 nm,外径1.36~1.62 nm^[1]。客体分子进入螺旋结构内部,通过疏水作用结合形成包合物^[2]。具有疏水性的风味物质分子与直链淀粉的这种包结络合作用(Complexation)相当于将风味物质微胶囊化^[3]。

近年来,由于淀粉具有价格低廉、来源广泛且实用性较强等优点,使淀粉对风味物质的微胶囊化成为研究热点。不同的淀粉因其直链淀粉的含量和结构不同而表现出不同的包结络合作用,常用来包合风味物质的淀粉有玉米淀粉^[4]、马铃薯淀粉^[5-6]、木薯淀粉^[1]、大米淀粉^[6]等。影响淀粉与风味物质包埋效果的因素主要有:直链淀粉含量(最主要因素)^[4,6]、淀粉分子的聚合度^[7]、淀粉来源^[1]、糊化特性^[6]、颗粒大小形态等^[8]。例如 Gelders 等^[7]采用不同链长的直链淀粉与脂质分子进行包埋处理,发现淀粉聚合度越高,与客体分子包埋效果越好;Jouquand 等^[8]研究了马铃薯淀粉和玉米淀粉对C6芳香化合物的包埋特性,结果发现马铃薯淀粉较玉米淀粉具有更好的包埋效率。

大蒜素(Allicin)是多年草本生葱属植物大蒜(*Allium sativum* L.)在细胞组织遭外界破损时,细胞中的蒜氨酸经酶解产生的^[9],是大蒜的主要的风味物质,也是主要的活性物质,具有杀菌力强、抗菌谱广,对大肠杆菌、沙门氏菌等病原菌有显著的抑制或杀灭作用,被誉为“天然广谱植物抗菌素”。因此,有关大蒜素制剂的研究愈来愈引起人们的重视,成为研究的热点^[10]。但由于其热稳定性差,通常在大蒜深加工过程中将其微胶囊化以掩蔽其气味增加其稳定性^[11-13]。如潘艳等^[11]采用绿豆分离蛋白为壁材,利用喷雾干燥法制备大蒜素微胶囊,实际包埋率可高达93.4%。Piletti 等^[12]以 β -环糊精为壁材制备了大蒜油微胶囊,实验表明该大蒜油微胶囊的热稳定性得到了改善。辛露露等^[13]以大蒜素为模型药物,采用复凝聚法制备了海藻酸钠/明胶/壳聚糖复合微球,载药量最高为24.3%,包埋率最高为69.4%。这些制备方法的缺点是大蒜油和大蒜素的前期提取工艺较为复杂,成本高,且所得成分不稳定。天然淀粉来源广泛,价格低廉,是作为大蒜素微胶囊化的理想壁材,因此,本文选用玉米淀粉、马铃薯淀粉和高直链玉米淀粉分别作为包埋壁材,新鲜大蒜中所生成的大蒜素为客体分子,采用常温高速剪切混合法制备了淀粉大蒜素包合物,考察这3种淀粉对大蒜中的大蒜素的原位包结络合特性,以及所制备的包含物的理化性质和抗菌活性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜大蒜 水分含量 $63.51\% \pm 3.62\%$, 河南省

开封市杞县;玉米淀粉 直链淀粉含量 $28.21\% \pm 0.56\%$, 天津市中英保健食品有限公司;马铃薯淀粉 直链淀粉含量 $12.38\% \pm 0.78\%$, 天津市中英保健食品有限公司;高直链玉米淀粉 直链淀粉含量 $68.11\% \pm 1.52\%$, 郑州亿之源化工产品有限公司;大蒜素标准品 CAS:10084, $C_6H_{10}S_6$, 纯度 $\geq 98\%$, 中国药品生物制品鉴定所;甲醇 色谱纯,德国默克公司;蛋白胨、酵母浸膏、琼脂粉 北京索莱宝生物科技有限公司;其余试剂 均为分析纯;大肠杆菌(*Escherichia coli*, G^-)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, G^+)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*, G^+)、沙门氏菌(*Salmonella Typhimurium*, G^-) 天津科技大学微生物实验室。

PB12Power311 型高速剪切搅拌机 广东美的电器股份有限公司;Alpha 2-4 LD plus 型冷冻干燥机 德国 Martin Christ 有限公司;1260 型高效液相色谱仪 安捷伦科技有限公司;PhiLips XL-30 型扫描电子显微镜 荷兰皇家飞利浦电子公司;Pyris/Diamond TG/DTA 500 型热重分析仪 美国珀金埃尔默仪器有限公司;TU-1810PC 紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉大蒜素包合物的制备条件筛选

1.2.1.1 高速剪切搅拌处理时间筛选 称取原淀粉样品 100.0 g,置于高速剪切混合仪的容器中,再加入新鲜大蒜(筛选无霉变、无发芽的大蒜鳞茎,去除蒜梗、须根及外层鳞皮,得新鲜蒜瓣,按干基质量称取 100.0 g)和 100 mL 蒸馏水。然后在 22500 r/min 转速下对混合样品进行高速剪切混合处理至预定时间(20、30、40、50、60 和 70 min)。将所得混合浆液转移到培养皿中,真空冷冻干燥 12 h 后得到干燥产物。将该产物研磨过 100 目筛,再用无水乙醇洗涤 3 次,以除去未被包合的大蒜素,再在 35 °C 下真空干燥 12 h 后得到不同处理时间的淀粉-大蒜素包合物。

1.2.1.2 淀粉/大蒜(干基)质量比的筛选 称取原淀粉样品 100.0 g,置于高速剪切混合仪的容器中,按照淀粉/大蒜(干基)质量比 2:1、1:1、1:2、1:3、1:6 加入新鲜大蒜和适量的蒸馏水,使总体积达 500 mL。然后在 22500 r/min 的转速下对混合样品进行高速剪切混合搅拌处理 60 min。将所得混合浆液转移到培养皿中,在 35 °C 下真空干燥 12 h 后得到干燥产物。其余步骤同高速剪切搅拌处理时间筛选,得到不同淀粉/大蒜(干基)质量比制备的淀粉-大蒜素包合物。

1.2.2 样品的制备 分别称取原淀粉、新鲜大蒜各 200.0 g 以及淀粉/大蒜(干基)质量比 1:2,置于高速剪切混合仪的容器中,加入适量的蒸馏水,然后在 22500 r/min 的转速下对样品进行高速剪切混合搅拌处理 60 min。将所得悬浮液转移到培养皿中,在 35 °C 下真空干燥 12 h 并研磨过 100 目筛后得到淀粉对照、大蒜粉(GP)和包合物。按淀粉/大蒜(干基)质量比称取淀粉对照和大蒜粉(总质量为 20.00 g),置于 250 mL 的三角瓶中,在振荡器上振荡 15 min 得到

物理混合物。

1.2.3 HPLC 法测定淀粉-大蒜素包合物中大蒜素的含量 淀粉-大蒜素包合物中大蒜素的含量测定参考李齐欢等^[14]报道的 HPLC 法,并作适当修改。具体操作如下:精密称取 500.0 mg 样品,加入 25 mL 离心管中,加入 10.0 mL 甲醇,密封,涡旋混匀,于 25 ℃ 下超声处理 1 h,然后在 4 ℃,10000 r/min 的条件下离心分离 5 min。将上述上清液过 0.22 μm 滤膜,然后用 HPLC 分析仪测定。色谱条件:Agilent ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 硅胶色谱柱(5 μm,4.6 × 250 mm);流动相:甲醇/水/甲酸 = 80/20/0.1;流速 0.8 mL/min;柱温 25 ℃;进样量 20 μL;波长 254 nm;线性范围:在浓度范围 6.92~173 μg/mL 内,峰面积(A)与大蒜素质量浓度(C)的线性关系良好,其回归方程为 $A = 13.84C + 64.24$,决定系数 $R^2 = 0.9998$ 。大蒜素含量通过下式计算:

$$Ac = \frac{CV}{M}$$

式中:Ac:大蒜素含量,μg/mg;C:质量浓度(μg/mL),V:供试样品溶液体积(mL),M:供试样品质量(mg)。

1.2.4 淀粉-大蒜素包合物的理化性质分析

1.2.4.1 碘结合特性实验 碘结合特性实验参照万芊^[15]描述的方法,并稍有改动。具体操作如下:精密称取淀粉对照(10.00 mg)和大蒜粉(10.00 mg),淀粉-大蒜素包合物(使样品中淀粉的质量分数为 10.00 mg)。将所有样品置于比色管中,加入 1.00 mol/mL 的 NaOH 溶液 5.00 mL,然后在 100 ℃ 水浴锅中加热,使淀粉颗粒充分溶胀,悬浮液在 0.5 kHz 超声波频率下超声 5 min 后得到样品溶液。待样品溶液冷却至室温后,用稀盐酸 HCl 溶液调 pH 到 3.5,再加入 0.50 mL 碘试剂(2% KI + 0.2% I₂ 溶液)显色 1 min。再将显色液转至 50 mL 容量瓶中,用去离子水定容。用紫外-可见分光光度计在 450~900 nm 的波长范围内对所有显色液进行吸光度扫描。

1.2.4.2 扫描电镜分析 将原淀粉(CS、PS、HAMS)、淀粉对照和淀粉-大蒜素包合物样品固定在 SEM 样品板上,用毛细管将恒温干燥后的样品转移置导电胶上,去除板面上多余样品,喷金观察。仪器加速电压 20 kV,放大 2000 倍。

1.2.4.3 X 射线衍射分析 将原淀粉(CS、PS、HAMS)、淀粉对照、大蒜粉和淀粉-大蒜素包合物样品置于长方形铝片的孔中,随后压紧,用 X 射线衍射仪按以下方法进行测定:所用波长为 0.1542 nm 的单色 Cu-Kα 射线。测试条件为:管压 3 kV,管流 20 mA,扫描速度 4 °/min,扫描区域 3~60 °。

1.2.4.4 热重分析 将原淀粉、大蒜粉、物理混合物及淀粉-大蒜素包合物等在 35 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h 待用。精确称取 10~12 mg 样品置于铂金坩埚中,按起始温度 20 ℃,终止温度 600 ℃,升温速率 10 ℃/min,氮气流速 40 mL/min 进样分析。

1.2.5 淀粉-大蒜素包合物的抑菌活性评价 淀粉-大蒜素包合物的抑菌活性测定参考谭才邓等^[16]报道的打孔琼脂扩散法,并稍作改动。将淀粉-大蒜素包

合物,大蒜粉、淀粉对照于 120 ℃ 条件下干热灭菌 20 min,灭菌后冷却备用。量取预先制备好的含菌量为 1×10^6 CFU 菌悬液 50 μL 置于培养皿中,趁热倒入 50 ℃ 未凝固的琼脂培养基并混合均匀,冷却凝固后,用打孔器在固体培养基中央打一个直径为 1 cm 的孔,加入 0.10 g 无菌样品粉末和 100 μL 0.9% 的生理盐水,使样品粉末吸附在培养基上,将培养皿放置在 37 ℃ 恒温培养箱中培养 1 h,之后倒置培养 24 h,观察抑菌情况,并用游标卡尺测量抑菌圈的直径,重复 3 次,取平均值。用抑菌圈直径大小评价样品的抑菌性能。

1.3 数据处理

数据均为 3 次重复试验平均值,以平均值 ± 标准误差表示。采用 SPSS 19.0 软件进行统计学分析,显著性检验采用邓肯氏(Duncan)多重比较, $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 制备条件对淀粉-大蒜素包合物中大蒜素含量的影响

2.1.1 高速剪切混合处理时间 高速剪切混合处理时间对包合物中大蒜素含量的影响结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,包合物中大蒜素含量随着处理时间的延长表现为先增加后缓慢降低的趋势,包合物中大蒜素含量最高时,CS-A、PS-A 和 HAMS-A 的处理时间分别为 40、60、40 min。3 种包合物中大蒜素含量高低次序为 HAMS-A > PS-A > CS-A。大蒜在高速剪切作用力下随着时间延长,细胞壁被打破,大蒜中的蒜氨酸在相关酶的作用下生成了大蒜素和其他含硫化合物^[9]。在此过程中诱导直链淀粉形成单螺旋结构,进而通过主客体相互作用形成包合物^[17]。在高速剪切混合过程中形成的 HAMS-A 的大蒜素含量较 CS-A 高,这主要是由于 HAMS 的直链淀粉含量高的缘故。直链淀粉含量是影响淀粉与大蒜素包合作用的主要因素^[4,6]。PS 和大蒜在高速剪切处理 50~70 min 时,PS-A 中大蒜素含量相对较高,这可能与马铃薯淀粉颗粒大,分子聚合度高、脂质含量少,结晶结构易被破坏等因素有关^[2]。

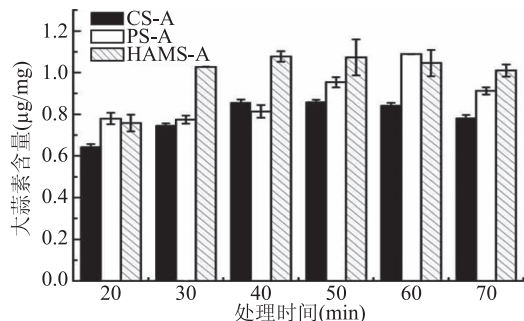


图1 高速剪切混合时间对淀粉-大蒜素包合物中大蒜素含量的影响

Fig.1 Effect of high speed blending time on the content of allicin in starch-allicin complexes

2.1.2 淀粉/大蒜(干基)质量比 淀粉/大蒜(干基)质量比对包合物中大蒜素含量的影响结果见图 2。

由图 2 可知,3 种淀粉包合物在不同淀粉/大蒜(干基)质量比的制备条件下所包埋的大蒜素含量不同,CS-A、PS-A 和 HAMS-A 的最优质量比为 1:2、1:6、1:2,此时包合物 CS-A、PS-A 和 HAMS-A 中的大蒜素含量分别为 (1.18 ± 0.05) 、 (1.28 ± 0.03) 和 (1.42 ± 0.03) $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。3 种包合物中大蒜素含量均随着大蒜(干基)占比增加呈先增加后稳定的趋势,这一结果与 Yeo 等^[3]研究结果一致,直链淀粉在和客体分子进行包合过程中,客体分子占比较低时,包合作用会随着客体分子浓度的增加而增强,但增加到一定阈值后,过多的客体分子将不会被完全包合,包合物中大蒜素的含量不再改变。由于 3 种淀粉的差异,在相同的淀粉/大蒜(干基)质量比的情况下,HAMS-A 中的大蒜素含量明显高于另外两种包合物,PS-A 则略高于 CS-A。

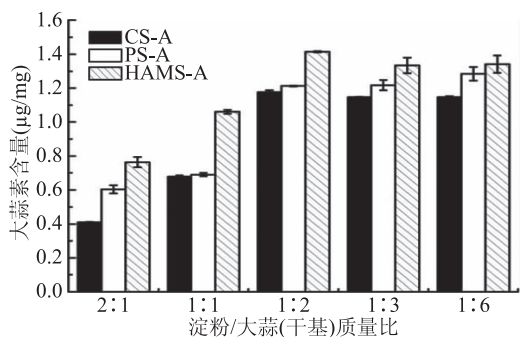


图2 淀粉/大蒜(干基)质量比对淀粉-大蒜素包合物中大蒜素含量的影响

Fig.2 Effects of the starch/garlic (dry basis) mass ratios on the content of allicin in starch-allicin complexes

2.2 淀粉-大蒜素包合物的理化性质分析

2.2.1 淀粉-大蒜素包合物的碘结合特性 淀粉对照、大蒜粉和淀粉-大蒜素包合物碘结合特性结果如图 3 所示。CS、PS 和 HAMS 与碘反应后所得溶液在 450~700 nm 处均有吸收峰,其最大吸收峰分别出现在 605、584、604 nm 处。根据吸光度值判断其碘结合能力大小次序为:HAMS>CS>PS。大蒜粉的碘结合实验结果没有出现吸收峰,这表明大蒜粉中的物质不干扰包合物的碘结合测定结果。当淀粉与大蒜素形成包合物后,所得包合物与碘反应后的溶液的吸光值都较原淀粉的低,且最大吸收波长向低波长方向移动。根据 3 种淀粉-大蒜素包合物与碘结合后所制备的溶液的吸光值判断其碘结合能力大小次序为:CS-A>PS-A>HAMS-A。造成这种结果的原因是,碘分子在淀粉溶液中能诱导直链淀粉形成单螺旋结构,并进入该单螺旋结构的空腔内,形成碘与直链淀粉的蓝色络合物^[18];因大蒜中的大蒜素也能进入直链淀粉的单螺旋空腔产生竞争而抑制了碘与直链淀粉的包络结合^[19],因此形成包合物后与碘的结合能力下降,包合物中大蒜素的含量越多,与碘的结合力越弱。

2.2.2 淀粉-大蒜素包合物的扫描电镜分析 原淀粉、淀粉对照和淀粉-大蒜素包合物的扫描电镜照片如图 4 所示。由图 4 可知,玉米原淀粉(CS)颗粒形

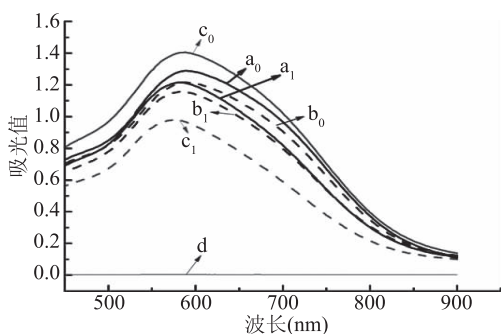


图3 淀粉对照,大蒜粉和淀粉-大蒜素包合物的碘结合能力

Fig.3 Iodine-binding capacities of starch control, garlic powder and starch-allicin complexes

注:a₀,CS;b₀,PS;c₀,HAMS;d,GP;a₁,CS-A;b₁,PS-A;c₁,HAMS-A。

状为多角形,颗粒表面有许多大小不同的小孔(图 4a₀)。马铃薯原淀粉(PS)颗粒大小分布较广,呈圆形或卵圆形,表面光滑(图 4b₀)。高直链玉米淀粉(HAMS)为多面体,部分颗粒呈近似球形或椭圆形颗粒,颗粒表面光滑(图 4c₀)。原淀粉经高速剪切混合处理后,因颗粒发生溶胀而体积膨胀。对于 PS 而言,淀粉颗粒结构已经被破坏,并发生部分黏连(图 4b₁),而其余两种淀粉颗粒结构还保持完整。当淀粉与新鲜大蒜经过高速剪切混合处理后,在玉米淀粉颗粒的表面附着大蒜组织,部分淀粉颗粒破裂;相对于 CS,PS 或 HAMS 与大蒜组织的兼容性较好,混合程度高。实验过程中发现对于 CS 或 HAMS 而言,经过高速剪切混合处理后淀粉颗粒形貌基本完好,但是当淀粉与新鲜大蒜共处理时,淀粉的颗粒形貌发生了明显的变化,如 HAMS 的部分淀粉呈扁球形,而大蒜的组织碎片形态基本消失。由此也说明高速搅拌混合处理有利于 HAMS 和 大蒜素形成包合物。

2.2.3 淀粉-大蒜素包合物的 X 射线衍射分析 原淀粉、淀粉对照、大蒜粉和淀粉-大蒜素包合物的 X 射线谱图见图 5。由图 5 可知,原淀粉 CS、PS 和 HAMS 分别呈现为 A 型、B 型和 A 型的晶型结构^[3-4]。大蒜粉(GP)未出现结晶衍射峰,为无定型结构。经高速剪切混合处理后,马铃薯原淀粉的衍射峰的强度明显减弱,相对结晶度明显降低;而 CS 和 HAMS 的衍射峰的强度变化不大。当淀粉与新鲜大蒜经过高速剪切混合处理后,包合物 CS-A 和 HAMS-A 在 2 θ 角 15°、17°、18°和 23.5°处出现衍射峰,但其衍射强度明显减弱,表明这些包合物呈现 A 型结晶;而包合物 PS-A 则转化成无定形结构,这种结构有利于大蒜素与直链淀粉结合,并形成包合物。通常直链淀粉与疏水性分子形成包合物后呈现 V 构型结构,即在 X 射线衍射图 2 θ 角 7°、13°和 20°附近出现较强衍射峰^[20]。直链淀粉与疏水性分子形成包合物也有非 V 构型结构的情况,本实验所涉及的 3 种淀粉-大蒜素包合物均未出现 V 构型晶型衍射峰,可能与新鲜大蒜中大蒜素含量较少,组成成分相对复杂有关。

2.2.4 淀粉-大蒜素包合物的热重分析 原淀粉、大

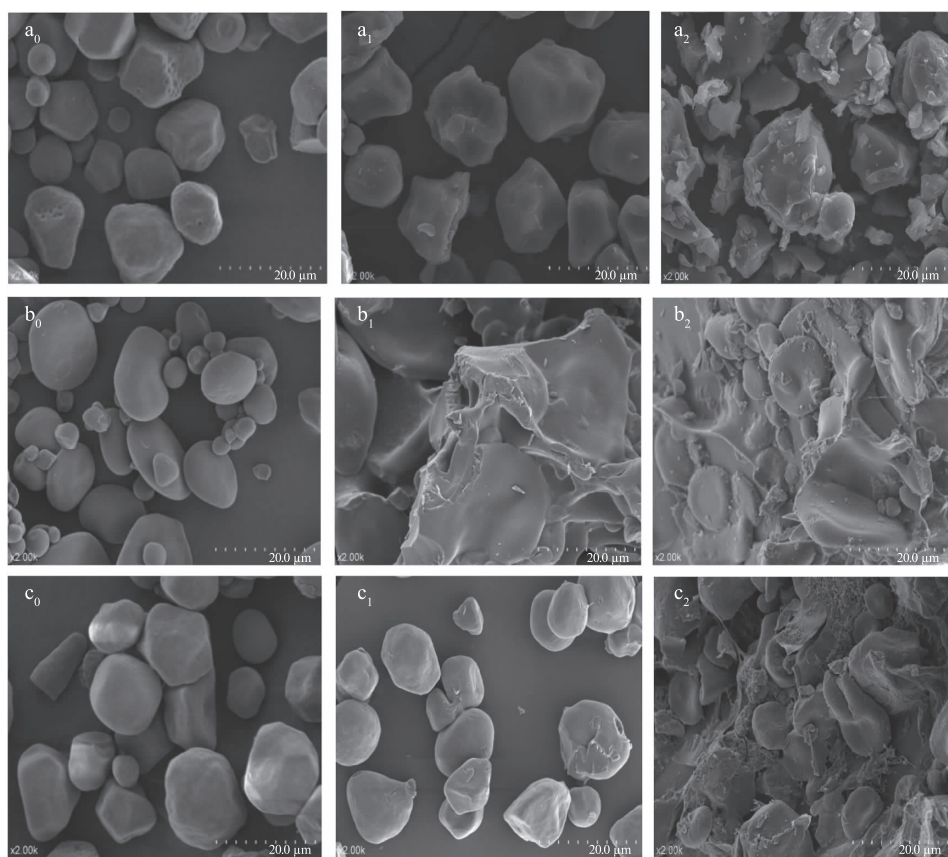


图4 原淀粉,淀粉对照和淀粉-大蒜素包合物的扫描电镜照片

Fig.4 SEM pictures of native starch, starch control and starch-alliin complexes

注: a_0 , CS; b_0 , PS; c_0 , HAMS; a_1 , CS 对照; b_1 , PS 对照; c_1 , HAMS 对照; a_2 , CS-A; b_2 , PS-A, c_2 , HAMS-A。

蒜粉、物理混合物和淀粉-大蒜素包合物的热重分析曲线如图6所示。由图6可知,原淀粉(a_0 、 b_0 、 c_0)的失重过程分为2个阶段,第1阶段主要由样品中水分和表面结合水的损失产生(25~100)℃,第2阶段主要是淀粉分子链断裂和碳化引起(280~350)℃^[20]。大蒜粉的失重过程分为3个阶段(曲线d),第1阶段是由大蒜粉样品中表面水分损失和一些小分子碳水化合物分解造成的(50~100)℃^[21],第2失重阶段属于大蒜粉中大蒜素等活性物质的蒸发及热分解引起的(190~260)℃^[22],最后一个失重阶段主要由大蒜中纤维素等物质的碳化产生(280~350)℃^[23]。从DTG图看,3种物理混合物的失重速率和失重温度在前2个阶段与大蒜粉一致,第3阶段与其原淀粉一致,这说明物理混合只是简单的叠加,无相互作用。CS-A的热重曲线(曲线 a_2)几乎与物理混合物重合,玉米淀粉与大蒜素的相互作用较弱;PS-A(曲线 b_2)热分解的第2阶段温度范围为225~270℃,失重速率在250℃左右达到峰值,高于大蒜粉和相应的物理混合物15℃;HAMS-A(曲线 c_2)在此阶段,失重速率达到最高时的温度比大蒜粉和其物理混合物高30℃。包合物与大蒜粉相比热稳定性提高了,这说明通过高速剪切混合法制备淀粉和大蒜素复合物,可以提高大蒜中大蒜素的稳定性,3种淀粉对大蒜中大蒜素稳定作用强弱次序为HAMS>PS>CS。

2.3 淀粉-大蒜素包合物的抑菌性能分析

大蒜粉、淀粉对照和3种淀粉-大蒜素包合物对

4种细菌的抑菌活性评价结果见表1。由表1中可知,淀粉对照对所有供试菌均无抑菌活性。而大蒜粉对于4种供试细菌显示出较强的抑菌活性,其抑菌活性大小次序为:枯草芽孢杆菌>金黄色葡萄球菌>沙门氏菌>大肠杆菌。文献报道,大蒜中主要的抑菌活性物质是大蒜素^[24],它可以对多种巯基依赖性酶系统产生抑制效应,致使细菌内一些与生命活动相关的酶失去活性而抑制细菌的生长和繁殖^[25]。从表1可知,3种包合物CS-A、PS-A、HAMS-A对所有细菌都具有抑菌活性,其抑菌活性强度基本没有因为加入淀粉后稀释了大蒜中大蒜素而导致其抑菌活性降低。对于同一种受试菌,3种包合物抑菌效应大小次序为HAMS-A>PS-A>CS-A,这与包合物中大蒜素含量有明显相关性。大蒜素稳定性较差,在储藏或应用的过程中容易发生质量损失,根据前面的分析结果,淀粉与大蒜素所形成的包合物比大蒜粉具有更好的稳定性,因此抑菌活性较好。

3 结论

采用高速剪切混合处理法探讨了CS、PS和HAMS分别与大蒜中大蒜素形成包合物的特异性。结果发现,淀粉-大蒜素包合物中直链淀粉含量是影响淀粉对大蒜中大蒜素包合作用的主要因素,其次,淀粉的种类也影响了淀粉与大蒜中大蒜素的包结络合。HAMS是3种淀粉中较为理想的包合大蒜素的材料。碘结合能力分析发现,3种淀粉与大蒜中的大

表1 大蒜粉和淀粉-大蒜素包合物对供试菌的抑菌活性

受试菌种	抑菌圈直径(mm,包括样品直径10 mm)				
	GP	CS-A	PS-A	HAMC-A	淀粉对照
大肠杆菌(<i>E.coli</i>)	21.87 ± 0.29 ^b	22.32 ± 0.25 ^b	22.96 ± 0.31 ^b	23.58 ± 0.17 ^a	—
金黄色葡萄球菌(<i>S.aureus</i>)	34.05 ± 0.41 ^b	22.42 ± 0.36 ^d	35.04 ± 0.27 ^{ab}	37.68 ± 0.15 ^a	—
枯草芽孢杆菌(<i>B.subtilis</i>)	45.03 ± 0.31 ^a	31.38 ± 0.18 ^e	32.03 ± 0.36 ^e	38.1 ± 0.33 ^b	—
沙门氏菌(<i>S.Typhimurium</i>)	25.05 ± 0.15 ^b	19.89 ± 0.39 ^d	23.06 ± 0.14 ^e	29.22 ± 0.32 ^a	—

注：“—”表示无抑制作用；同行标注不同的字母表示存在显著性差异(P<0.05)。

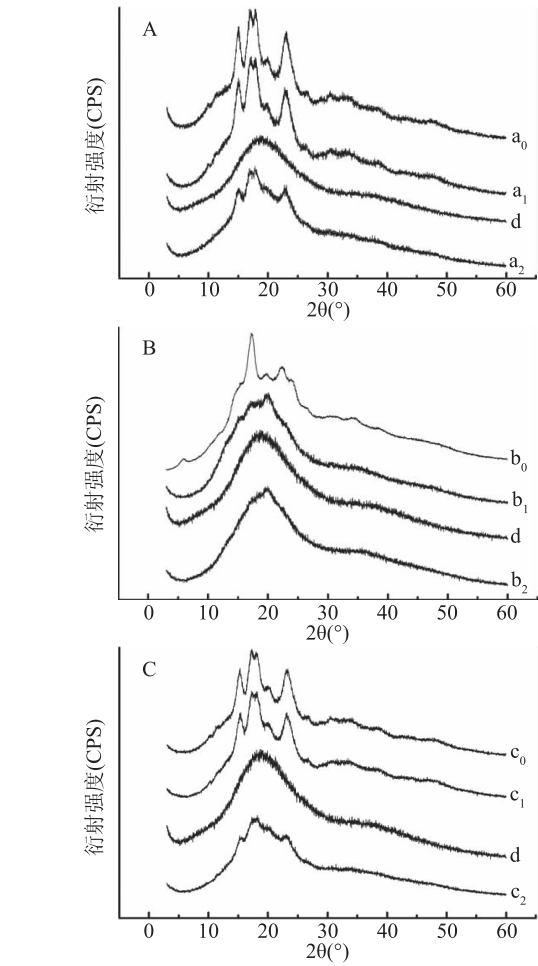


图5 原淀粉、淀粉对照、大蒜粉和淀粉-大蒜素包合物的X射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of raw starch, starch control, garlic powder, and starch-allicin complexes

注:A图:a₀,CS;a₁,CS对照;a₂,CS-A。

B图:b₀,PS;b₁,PS对照;b₂,PS-A。

C图:c₀,HAMS;c₁,对照;c₂,HAMS-A;d,GP。

蒜素均能形成包合物。通过扫描电镜、X射线衍射和热重分析发现,淀粉与大蒜通过高速剪切混合处理后,淀粉的颗粒发生溶胀和变形;淀粉的结晶度降低,但未形成V型结晶结构;形成包合物后提高了大蒜素的稳定性。通过抑菌活性评价说明,淀粉-大蒜素包合物对供试菌均具有良好的抑菌活性。高速剪切混合处理法是一种较好的包埋风味物质并使其微胶囊化的方法,这种方法操作简单,经济环保,未引入有毒有害试剂,是一种较好的包埋风味物质并使

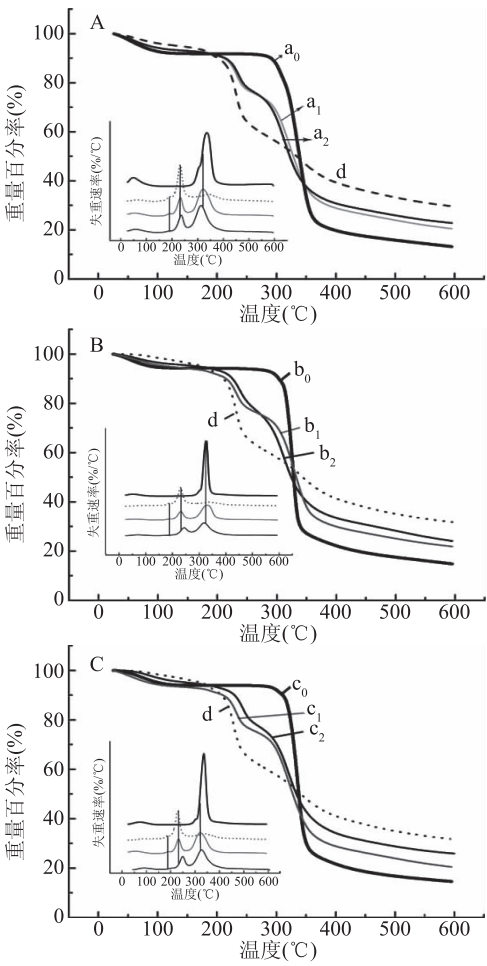


图6 原淀粉、大蒜粉、物理混合物和淀粉-大蒜素包合物的TGA曲线

Fig.6 TGA curves of raw starch, garlic powder, physical mixture and starch allicin inclusion complex

注:A图:a₀,CS;a₁,CS和GP物理混合物;a₂,CS-A。

B图:b₀,PS;b₁,PS和GP物理混合物;b₂,PS-A。C图:c₀,HAMS;c₁,HAMS和GP物理混合物;c₂,HAMS-A。d,GP。

其微胶囊化的方法,对大蒜中大蒜素的高效利用具有指导意义。

参考文献

[1] Ades H, Ellina K, Yael U, et al. Complexation with starch for encapsulation and controlled release of menthone and menthol [J]. LWT—Food Science and Technology, 2012, 45(2): 277-288.
[2] Günter W, Avgenaki G, Guzman M S P. Molecular encapsulation of flavours as helical inclusion complexes of

(下转第124页)

- [12] 李洁, 李昆, 张孟阳, 等. 固态发酵木薯酒精渣生产生物饲料的研究[J]. 饲料工业, 2018, 39(22): 44-49.
- [13] 张少云. 低甲醇红枣蒸馏酒的固态发酵工艺研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2018: 6-9.
- [14] 王芳, 倪辉, 蔡慧农, 等. 茶叶梗固态发酵产单宁酶的响应面法优化[J]. 中国食品学报, 2013, 13(3): 122-127.
- [15] 曾朝珍, 张永茂, 康三江, 张霖红, 张芳, 张海燕. 发酵酒中高级醇的研究进展[J]. 中国酿造, 2015, 34(5): 11-15.
- [16] 郑万财. 新疆无核白葡萄酒的酿造及其挥发性成分研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2015.
- [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.225-2016 酒中乙醇浓度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [18] 孙细珍. CP-WAX 毛细管柱在白酒香味组分分析中的应用[J]. 酿酒科技, 2005, 138(12): 87-89.

(上接第 97 页)

- amylose[J]. Journal of Cereal Science, 2005, 41(3): 239-249.
- [3] Yeo L, Thompson D B, Peterson D G. Inclusion complexation of flavour compounds by dispersed high-amylose maize starch (HAMS) in an aqueous model system[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 393-400.
- [4] Garcia M C, Pereira-Da-Silva M A, Taboga S, et al. Structural characterization of complexes prepared with glycerol monoesterate and maize starches with different amylose contents[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 148: 371-379.
- [5] Mun S, Kim Y R, McClements D J. Control of β -carotene bioaccessibility using starch-based filled hydrogels[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 454-461.
- [6] Qiu C, Qin Y, Zhang S, et al. A comparative study of size-homogenize treated starched worm-like amylopectin nanoparticles and spherical amylose nanoparticles: Their characteristics and the adsorption properties of polyphenols[J]. Food Chemistry, 2016, 213: 579-587.
- [7] Gelders G G, Vanderstukken T C, Goesaert H, et al. Amylose-lipid complexation: A new fractionation method[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(4): 447-458.
- [8] Jouquand C, Ducruet V, Bail P L. Formation of amylose complexes with C6-aroma compounds in starch dispersions and its impact on retention[J]. Food Chemistry, 2006, 96(3): 461-470.
- [9] Borlinghaus J, Albrecht F, Gruhlke M, et al. Allicin: Chemistry and biological properties[J]. Molecules, 2014, 19(8): 12591-12618.
- [10] Salehi B, Zucca P, Orhan I E, et al. Allicin and health: A comprehensive review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 502-516.
- [11] 潘艳, 刘爽, 孙非凡, 等. 喷雾干燥法制备大蒜素微胶囊[J]. 中国食品添加剂, 2015(9): 125-129.
- [12] Piletti R, Zanetti M, Jung G, et al. Microencapsulation of garlic oil by β -cyclodextrin as a thermal protection method for antibacterial action[J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 94: 139-149.

- [19] 蔡心尧, 尹建军, 胡国栋. 毛细管柱直接进样测定白酒香味组分的研究[J]. 色谱, 1997, 15(5): 367-371.
- [20] 曹芳红, 朱连华, 陈晓霞. 毛细管柱气相色谱法测定蒸馏酒及配制酒中乙酸乙酯、甲醇、异丁醇、异戊醇[J]. 中国卫生检验杂志, 2006(11): 1323-1324.
- [21] 陈长毅. 影响啤酒中高级醇含量因素及其控制措施的探讨[J]. 现代食品科技, 2010, 26(12): 1370-1374.
- [22] 刘晓文, 王娇娇, 刘婷. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测方法进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(16): 68-73.
- [23] Spaho N, Dürr P, Grba S, et al. Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2013, 119(12): 48-56.
- [24] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2757-2012 蒸馏酒及其配制酒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

- [13] 辛露露, 李付军, 薛飞, 等. 大蒜素/海藻酸钠/明胶/壳聚糖复合微球的制备及性能[J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3826-3831.
- [14] 李齐欢, 汤丽芬, 黄志红, 等. HPLC 法测定大蒜素胶囊中二烯丙基三硫醚的含量[J]. 中国药师, 2006(11): 1011-1012.
- [15] 万芊. 多酚与玉米淀粉的相互作用及其对淀粉消化和加工特性的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [16] 谭才邓, 朱美娟, 杜淑霞, 等. 抑菌试验中抑菌圈法的比较研究[J]. 食品工业, 2016(11): 122-125.
- [17] 李本刚, 张黎明. 直链淀粉包结络合作用[J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1161-1168.
- [18] Béatrice C, Nuessli J, Handschin S, et al. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour[J]. Starch/Stärke, 1998, 50(5): 184-192.
- [19] 荣志伟, 李红蕾, 王彦超, 等. 直链淀粉与不同风味分子包合物的制备及其结构表征[J]. 食品科学, 2012, 33(17): 15-20.
- [20] 管革, 张黎明, 郝利民, 等. 马铃薯淀粉包埋脱除大蒜臭味[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 148-154.
- [21] 秦福敏, 陈海华, 王雨生, 等. 碱法制备的 4 种淀粉-脂肪酸包合物的热力学性质研究[J]. 现代食品科技, 2016(11): 248-254.
- [22] Cristian M B P, Roberta C S T, Adriano B. Antifungal properties of phosphatidylcholine-oleic acid liposomes encapsulating garlic against environmental fungal in wheat bread[J]. International Journal of Food Microbiology, 2019, 293: 72-78.
- [23] Ramiah M V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1970, 14(5): 1323-1337.
- [24] Tsai C W, Chen H W, Sheen L Y, et al. Garlic: Health benefits and actions[J]. Bio Medicine, 2012, 2(1): 17-29.
- [25] Marchese A, Barbieri R, Sanches-Silva A, et al. Antifungal and antibacterial activities of allicin: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 52: 49-56.