

黑蒜类黑精提取、结构分析及功能活性研究进展

陈诺, 黄晟, 余静璠, 王琴, 杨文华, 李宇璇, 段邓乐*

(仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室,
农业农村部岭南特色食品绿色加工与智能制造重点实验室, 广州 510225)

摘要: 黑蒜是由大蒜发酵产生的, 因为发酵过程中的美拉德反应, 让黑蒜含有大量的类黑精, 类黑精的生物活性则让黑蒜拥有了更高的营养价值。近年来, 类黑精的研究在国内外引起了极大的关注。然而, 对黑蒜类黑精的提取、结构分析和功能特性的研究仍然很少。因此, 本文对黑蒜类黑精的提取、结构和功能的研究进展进行综述, 对黑蒜类黑精研究的现状和局限性进行了全面的总结和分析, 以期在黑蒜类黑精潜在应用的进一步开发和探索提供有价值的参考和见解。类黑精的提取主要有水提法、有机溶剂提取法、尺寸排阻色谱法、大孔吸附树脂法等方法。而在结构方面, 研究人员利用光谱和质谱技术研究了黑蒜类黑精的结构特征。黑蒜类黑精的功能特性则主要从其抗氧化活性、抗肥胖作用及其改善肠道微生物群的潜力等方面进行了探索。虽然在这些领域已经取得了重大进展, 但对黑蒜类黑精的其他潜在功能活性的研究却很少, 可以参照其他来源类黑精的研究朝着抗菌、抗肿瘤方向深入探索。

关键词: 黑蒜; 类黑精; 提取工艺; 功能活性; 化学结构

Research progress on extraction, structural and function properties of black garlic melanoidin

CHEN Nuo, HUANG Sheng, YU Jing-Luan, WANG Qin,
YANG Wen-Hua, LI Yu-Xuan, DUAN Deng-Le*

(College of Light Industry and Food Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Lingnan Specialty Food Science and Technology, Key Laboratory of Green Processing and Intelligent Manufacturing of Lingnan Specialty Food, Ministry of Agriculture, Academy of Contemporary Agricultural Engineering Innovations, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT: Black garlic is produced by garlic, across the Maillard reaction in the fermentation process, so that black garlic contains a large number of melanoidins, melanoidin biological activity makes black garlic has a higher nutritional value. In recent years, the study of melanoidins has gained significant attention both domestically and internationally. However, there remains a scarcity of research on the extraction, structural analysis, and functional properties of black garlic melanoidin. Therefore, this article aims to narrate the extraction, structure, and functionality of black garlic melanoidin. This article provided a comprehensive summary and analysis of the current status and

基金项目: 2021 年省科技专项资金“大专项+任务清单”项目(B42320701)、广东省普通高校青年创新人才项目(2021KQNCX029)、广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室项目(2021B1212040013)、2022 大学生创新创业训练计划项目(202211347005、X202211347171)

Fund: Supported by the 2021 Provincial Science and Technology Special Fund “Big Project+Task List” Project (B42320701), the Young Innovative Talents Project of Guangdong University (2021KQNCX029), the Key Laboratory of Lingnan Specialty Food Science and Technology of Guangdong Province (2021B1212040013), and the Innovation and Entrepreneurship Training Program for 2022 College Students (202211347005, X202211347171)

*通信作者: 段邓乐, 博士, 讲师, 主要研究方向为食物(含生物物质)资源高效利用开发。E-mail: duandengle@163.com

*Corresponding author: DUAN Deng-Le, Ph.D, Lecturer, College of Light Industry and Food Sciences, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, No.24, Dongsha Street, Guangzhou 510225, China. E-mail: duandengle@163.com

limitations of black garlic melanoidin research. It aims to offer valuable references and insights for the further development and exploration of black garlic melanoidin's potential applications. The extraction methods for black garlic melanoidin encompass various techniques, including water extraction, organic liquid-liquid extraction, size exclusion chromatography, macroporous adsorption resin, among others. In term of structure, researchers have employed spectral and mass spectrometry techniques to investigate the structural characteristics of black garlic melanoidin. The functional properties of black garlic melanoidin have primarily been explored in terms of its antioxidant activity, anti-obesity effects, and its potential to improve gut microbiota. While significant progress has been made in these areas, there is a dearth of research on other potential functional activities of black garlic melanoidin. Drawing insights from studies on melanoidins from alternative sources, it would be worthwhile to explore the anti-inflammatory and anti-tumor properties of black garlic melanoidin.

KEY WORDS: black garlic; melanoidin; extraction processes; functional properties; chemical structures

0 引言

黑蒜是大蒜加工后的产品, 拥有软糯香甜等特殊风味, 同时去除了大蒜的刺激性味道, 并且含有丰富的营养物质, 其中糖、维生素、蛋白质的含量约为大蒜的 2 倍以上^[1], 而多酚约为大蒜的 11 倍, 同时与大蒜相比, 黑蒜中的水分和易挥发有机硫的含量下降, 自由基清除能力增加^[2]。据调查, 中国大蒜的本土产量可达到 900 万 t 以上^[3], 其中黑蒜是大蒜加工的主要方向。调查研究表明黑蒜在其他国家有良好的市场, 每年都有大量销往国外^[4]。但是目前黑蒜深加工工业滞后, 缺乏先进的加工工艺, 大多数只能以原材料方式售卖或者出口, 还有很大提升空间。

黑蒜中最主要的一类营养物质就是类黑精, 类黑精是美拉德反应中的一大产物, 也可以叫做褐色色素或者是蛋白黑素, 是一种羟基化合物与带有醇离氨基的含氮化合物发生反应后形成的一种棕褐色大分子量聚合物^[5]。由于类黑精的存在, 黑蒜具有多种营养功效, 如抗氧化、降血压、降血糖血脂等, 有研究表明其抗氧化的功效甚至能与维生素 C 相媲美^[6]。所以研究提取纯化黑蒜类黑精, 并根据其功能开发为市场所需产品, 能更好地拓展黑蒜市场。

类黑精具有独特的结构特点, 通过不同的处理方式, 在不同的加工原料中得到的类黑精结构有所不同, 研究发现类黑精主要由呋喃、羰基化合物、吡咯、吡嗪和吡啶组成^[7]。目前对类黑精的结构研究处于结构框架阶段, 关于其具体分子结构及化学式等方面, 仍然需要深入的研究。

近年来, 黑蒜的研究日益增多, 然而, 对于其中重要的成分类黑精的提取、结构和功能方面, 尚未有综合性的综述。因此, 本文旨在总结和分析黑蒜类黑精提取、结构和功能的研究进展, 为未来黑蒜深加工提供理论指导。

1 类黑精的提取工艺

类黑精是一种水溶性强的混合大分子物质, 所以可

以用水溶液将其溶解, 再利用有机溶剂的溶解性差异进行提取, 需要注意的是, 长时间的浸出可能会导致对未浸出产物的一定抑制作用, 因此提取时间过长可能导致类黑精的提取效率降低^[7]。目前, 常用的类黑精提取工艺主要包括水提法、有机溶剂提取法、大孔吸附树脂法、尺寸排阻色谱法等^[8], 其中大孔吸附法吸附容量大, 理化性质也相对稳定^[9], 但是由于其工艺量大所以时间长, 提取效率不高^[10], 而尺寸排阻色谱法提取则具有简单、高效、准确的特点。表 1 总结了类黑精主要的提取工艺。

1.1 有机溶剂提取法

有机溶剂提取法是将黑蒜预处理后与水结合再用有机溶剂浸提的方法, 比起单纯的水提法更有提取效率, 为了实现最佳的提取效果, 必须优化提取条件, 包括料液比、提取溶剂浓度、浸提时间和提取温度等因素^[7]。王月丽^[11]用乙醇溶液提取黑蒜类黑精, 结果显示用 10%乙醇、料液比 1:3、温度 70°C、浸提时间 1 h 时类黑精的提取量最大, 之后随着料液比、温度等因素增大, 类黑精提取率下降。而 SUZUKI 等^[12]比较了不同的溶剂对类黑精的提取效果, 通过对比水、乙腈、乙酸乙酯等作为有机溶剂在经过高效液相色谱或反相高效液相色谱提取后分析得出乙腈提取的效果最好。虽然乙腈是一种有效的提取溶剂, 但其价格较高, 不适用于大规模工厂生产。总之, 有机溶剂提取法为黑蒜深加工和产品开发提供了有力支持, 通过条件的优化和适当的溶剂选择, 能够提高提取效率, 进一步改进该方法以增强其可持续性和经济效益。

1.2 大孔吸附树脂法

大孔吸附树脂法中的树脂是一种由数量众多的微观小球组合成的一种多孔的球状交联聚合物, 同时不含离子交换基团^[22]。大孔吸附树脂的吸附性强, 同时吸附容量大, 可以保证提取过程中理化性质稳定^[23]。ZHANG 等^[13]对比了大孔树脂吸附法提取与丙酮沉淀法对类黑素的提取、稳定性和抗氧化活性的影响, 大孔树脂吸附法提取获得的类

表 1 类黑精的提取工艺
Table 1 Extraction process of melanoid extraction

方法	工艺	提取率	提取效果	参考文献
有机溶剂提取法	10%乙醇、料液比 1:3、温度 70°C、浸提时间 1 h	-	功能活性提升	[11]
有机溶剂提取法	乙腈提取	-	-	[12]
大孔吸附树脂法	DA201-C 大孔树脂	-	-	[13]
大孔吸附树脂法	Strata-XA	-	产率、纯度、回收率提高	[14]
大孔吸附树脂法	AB-8 树脂, 40%的乙醇溶液作为解析剂	-	功能活性提升	[15]
尺寸排阻色谱法	Sepharose 4B (Sigma-Aldrich)柱	-	功能活性提升	[16]
尺寸排阻色谱法	葡聚糖凝胶柱	-	功能活性提升	[17]
高静水压辅助	300 MPa、料液比 1:6、保压时间 8 min	-	极大幅度提升	[18]
超声辅助	超声功率 540 W	66.92%±0.226%	-	[19]
微波-超声辅助提取	微波功率 264 W, 超声功率 540 W	95.23%~96.27%	-	[20]
超声-微波-光波辅助提取	微波功率 264 W, 超声功率 540 W, 微波-光波组合方式为 55%微波 + 45%光波	比单纯的有机溶剂提取法提高了 201.64%	-	[21]

注: -表示文献内没有相关数据。

黑精结构更复杂, 并且抗氧化活性几乎是丙酮沉淀法的 2 倍。LIU 等^[14]分析了多种色谱柱对类黑精分离效果, 得出 Strata-XA 色谱柱的回收率(78.469%±0.949%)、产率(80.808%±2.146%)和纯度(86.629%±0.978%)远高于其他色谱柱。胡云峰等^[15]通过比较不同型号大孔树脂对类黑精静态吸附、静态解吸效果以及不同体积分数的乙醇溶液对类黑精解析率的影响, 得出最优的提取条件是利用弱极性的 AB-8 树脂来作为分离纯化类黑精的大孔树脂, 40%的乙醇溶液作为解析剂, 经此方法纯化提取的类黑精其总还原力、1,1-二苯基-2-三硝基苯胍(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除能力、羟自由基清除能力都有所提升。大孔树脂吸附法提取对于类黑精的提取效果比有机溶剂提取法好, 但产量相对较低并且耗时久。

1.3 尺寸排阻色谱法

尺寸排阻色谱就是利用物质的尺寸大小不同, 在凝胶柱里面的流速不同, 可以筛选特定分子量以下的物质, 此方法可以高效地筛选物质, 同时操作方法较为简单。BRUDZYNSKI 等^[16]利用 Sepharos 4B 柱进行分离, 分离后产物在 280 nm 下监测, 利用此方法可得到不同分子量的类黑精。顾法良等^[17]则是利用葡聚糖凝胶柱提取类黑精。他们将样品等分后溶于蒸馏水中, 并将其置于装有 Sephadex G-75 水溶液的玻璃柱顶部, 用脱气去离子水进行洗脱得到类黑精。但是尺寸排阻色谱分离耗时久, 处理量小, 尤其是黑蒜初提液杂质多, 最好与滤膜等其他手段结合进行类黑精分离纯化。

1.4 辅助提取工艺

在类黑精的提取过程中, 还有许多辅助方法被用于提高类黑精的提取率、提取速度。如在赵一梦等^[18]的实验

中利用高静水压辅助类黑精的提取可以极大提高提取率, 在高静水压 300 MPa、料液比 1:6、保压时间 8 min 的条件下可以得到最佳的提取率, 对提取率的影响力大小为: 料液比>保压时间>高静水压, 而且抗氧化活性增强。改变反应条件导致类黑精的结构发生改变, 所以类黑精的功能活性有所提高。而贾庆超等^[19]则是利用超声辅助在超声时间 23 min、超声温度 55°C、pH 1.0、料液比 1:29 (mg:mL)、超声功率 540 W 的条件下得到了最优工艺条件。郑佳佳^[20]进一步改进方法, 将超声技术与微波技术结合, 正交实验得出最佳工艺条件为: 微波功率 264 W、微波时间 4 min、超声功率 540 W、超声时间 15 min、超声温度 40°C、pH 2.0、料液比 1:20。而郑丹丹等^[21]以此为基础加入光波辅助技术, 得出在微波功率 264 W、微波时间 4min、超声功率 540 W、超声时间 15 min、超声温度 40°C、pH 2.0、超声温度 67°C、超声时间 28 min、微波-光波处理时间 6 min 的条件下提取效果最优。进一步解析类黑精在不同提取方式下结构的差异, 对其研究其功能活性机制尤为重要。

2 黑蒜类黑精的结构探究方法

根据目前的研究表明类黑精在不同食品中结构与形式都有所不同, 所以尽管对类黑精进行了多年的研究, 但至今未有研究报道可以明确地将类黑精的化学结构解析出来。不过普遍认为类黑精是一种不同分子量物质组合成的结构相对复杂的高分子量聚合物。通过整合近年来对类黑精结构形成的研究结果, 发现有 3 种类型的推断。第一种是由 TRESSL 等^[24]与 HOFMANN^[25]的理论共同得出类黑精的结构是通过低聚/缩聚反应结合成, 并且这种结合反应与吡咯和呋喃密切相关。第二种是由 HEYNS 等^[26]与 ÄMMERER 等^[27]提出, 类黑精是由低分子量美拉德反应

产物和几种蛋白质的反应性侧链之间的显色交联结构形成的有色高分子量低聚物。第三种是由 MOHSIN 等^[28]提出, 美拉德反应中糖降解后的产物又或者是糖降解产物与氨聚合生成了类黑精的骨架。通过对现有研究的分析总结, 类黑精中可能存在的元素与基团如表 2 所示。

不同原料产生的类黑精含有的元素与基团也不一样, 就算元素与基团相同其含量也可能不同。根据 PAGÁN 等^[32]的实验表明通过扫描电镜, 在不同反应条件下同一种原料产生的类黑精也会不同, 由此可见要将类黑精的结构完全解析是漫长的过程。目前探究类黑精结构的方式主要有紫外可见光谱法、傅里叶红外光谱分析法、质谱法等方法, 这些方法通过不同层面对类黑精结构进行分析, 最终综合得出类黑精的大致结构。

2.1 光谱法

紫外可见光谱法的原理是利用紫外光照射后, 检测物质对紫外光的吸收从而产生紫外光谱, 可用于检测有机物是否含有共轭的化学结构, 例如 C=C-C=C、C=C-C=O、苯环等。ZWA 等^[33]利用紫外-可见-红外光谱仪对稀释后的类黑精进行紫外可见分析, 观察类黑精在 275 nm 与 325 nm 处的紫外可见光谱吸收峰, 可得出类黑精中含有 C=C、C=O 的结构。傅里叶红外光谱是利用分子对红外光的吸收, 利用傅里叶变换得到红外光谱图, 通过对光谱图进行分析, 从而确定分子的化学结构。ZWA 等^[33]研究发现经过 NaBH₄ 处理后结果显示 -OH 和 -CH₂ 等红外光谱特征峰增强, 是由于类黑精中 C=C、C=O 被裂解后产生 -OH 和 -CH₂ 导致。而 MOHSIN 等^[28]通过傅里叶红外光谱分析得出所有的类黑精均含有 O-H、C-H、COOH、C=O、C=C、C=N、N-H、C-O、C-C、C-N 的结构, 但是在超过 150°C 时候产生的类黑精其 1147 cm⁻¹ 和 1114 cm⁻¹ (C-O) 谱线会消失而 1717 cm⁻¹ (C=O 或 COOH) 的谱带增长, 这可能是由于不同反应温度导致类黑精结构有所不同产生的。所以在黑蒜类黑精的结构研究中, 类黑精的提取温度也需要考虑进去。吴剑夫^[34]也发现类黑精含有 C-O、C-C、C=O 和 C-N, 同时研究表明 C=O、C-O 的强度与相对吸收波长可以表明其是否属于类黑精。总之, 不同原料、提取温度产生的类黑精其结构有所不同, 不同结构又会反馈在类黑精功能活

性上。因此, 对不同场景下的黑蒜类黑精工厂生产, 还需要摸清其最佳工艺条件。

2.2 质谱法

质谱的原理是将样品经过离子化, 再通过质量分析器测定样品的分子离子及碎片的质量数, 最终确定样品的相对分子质量或分子结构的方法。BRUHNS 等^[35]通过二级质谱发现类黑精主要是以 3-脱氧葡萄糖与 γ -氨基丁酸作为原料通过醛醇反应产生 C-C 键从而聚合。MOHSIN 等^[28]应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱探究 D-葡萄糖和 L-丙氨酸在不同温度下形成的类黑素的分子结构, 在 150°C 和 180°C 制备的类黑素样品在不同的 m/z 区域表现出聚合物模式, 可能由低分子量美拉德反应中间体组成。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱适用于高分子量化合物的电离, 比较适合黑蒜类黑精这类大分子物质结构解析。

3 黑蒜类黑精的功能

许多研究报道过类黑精有许多功能活性, 如抗氧化活性、改善肠道菌群、抑菌、降血压甚至可能拥有抗肿瘤的能力^[36], 由此可见类黑精在食品医药行业有很大的市场前景。而对于黑蒜中类黑精的研究重心主要在其抗氧化活性、抗肥胖与改善肠道菌群的作用, 但对于深入探究其功能活性分子机制的研究有所欠缺。

3.1 抗氧化活性

抗氧化活性是指可以减少因氧化带来的各种物质的流失, 抗氧化能力强可以延长食品的货架期。WANG 等^[10]研究中利用 DPPH 自由基清除活性、羟自由基清除活性和总还原性的测定证明了黑蒜类黑精具有极强的抗氧化活性, DPPH 自由基清除能力最高可达 90% 以上, 羟基自由基清除能力最高可达 50% 以上, 还原力最高可达 1.0 以上, 并且小分子量组分其抗氧化活性更强。这也可能是因为分离的低分子量的类黑精化合物携带更多多酚导致。LIU 等^[37]在体外消化抗氧化活性实验中证明了在煎煮过程中, 随着类黑精浓度的升高, 抗氧化活性也随之升高, 也证实了类黑精具有抗氧化活性。在吴剑夫^[34]的研究中对黑蒜类黑精的抗氧化活性进行测试, 得到类黑精分子量越大抗氧化活性

表 2 类黑精中存在元素与基团

Table 2 Elements and groups present in melanoidin

形成原料	基团	元素	含量	参考文献
葡萄糖、丙氨酸	氨基	N、H	-	[28]
深色类黑精	C=O	C、O	-	[29]
糖、氨基酸对映体	O-H、N-H、 CH ₃ 、CH ₂ 和酰胺 I、II、III	C、H、O、N	-	[30]
黑醋	-	C、H、N	C: 35%、H: 6.6%、N: 4.4%	[31]

注: -表示文中未提及相关内容。

越大的结论,同时对提取过后的黑蒜类黑精进行了模拟肠胃消化实验,即使在消化后类黑精依旧拥有很高的活性。由于黑蒜中类黑精在消化后仍然表现出强大的抗氧化活性,因此可将黑蒜中的类黑精提取出来,作为新型天然抗氧化剂在食品中加以利用,以延长食品的货架期。尽管已经通过实验确定黑蒜类黑精具有极强的抗氧化能力,但还需要考虑的是,黑蒜中富含大量多酚,而多酚本身也具有极强的抗氧化潜力。因此,在评估黑蒜类黑精的抗氧化活性时,有必要首先测定多酚的含量,或者可以采取去除多酚的方法,以便排除多酚的干扰。

3.2 改善肠道菌群

现如今肥胖是许多人担忧的问题,据统计至2016年全球被肥胖所困扰人群超20亿,肥胖可以引发许多并发症,如糖尿病、脂肪肝、心血管系统疾病,严重者甚至死亡^[38]。此外,研究表明肠道菌群在高脂肪饮食与肥胖及代谢疾病的相互作用中起着关键的调节作用^[39]。而类黑精具有可以调节肠道菌群的作用,在吴剑夫^[34]对高脂饮食小鼠的研究中,发现黑蒜类黑精可以通过改善肠道菌群减少脂肪累计。所以,黑蒜类黑精作为肥胖预防和控制领域的潜在功能因子拥有广阔的发展前景,将黑蒜类黑精开发成健康食品和药物,有助于应对肥胖问题,改善人们的生活质量。

3.3 抑菌作用

类黑精也拥有极强的抑菌作用,浓度越高的类黑精其抑菌能力越强,低浓度的类黑精可以抑制菌的生长繁殖,而高浓度类黑精可直接杀死菌。在AAR等^[40]的研究中发现类黑精可以直接杀灭革兰氏阳性菌,对于革兰氏阴性菌,类黑精可以通过破坏革兰氏阴性菌外膜的方式将其杀死,减少类似大肠杆菌致病发生的概率。而常见食物中毒大多都是因为感染大肠杆菌导致,所以可将类黑精加以运用减少食物中毒发生的机率。HIRAMOTO等^[41]的研究表明类黑精对幽门螺杆菌也有抑制作用,可以减少慢性胃炎的发生。这些研究表明类黑精可以发挥抑菌作用,具有作为治疗幽门螺杆菌的生物活性药物使用的潜力。黑蒜方面类黑精暂未作此类研究,可以将上述研究作为参考,验证黑蒜中的类黑精的抑菌能力,并考虑其抑菌能力与类黑精分子量、结构的关系。

3.4 降血压作用

类黑精同时还拥有降血压的作用,通过抑制血管紧张素I转换酶(angiotensin-converting enzyme, ACE)的活性,从而阻断肾素血管紧张素II的生成来起到降血压的作用^[7]。RUFÍAN-HENARES等^[42-44]的研究中表明类黑精有抑制ACE酶活性的作用,且主要的抑制活性位于类黑精核心。将类黑精分为纯黑素与结合类黑精化合物,利用这两种类

黑精对ACE酶进行抑制发现,纯黑素的ACE酶抑制活性在53.2%~58.9%之间,结合类黑精化合物的ACE酶抑制活性在13.0%~20.2%之间,说明主要是由类黑精起到降压的作用^[4]。而李存^[45]通过研究不同分子量类黑精的ACE酶抑制活性,发现分子量大于10 kDa的ACE酶抑制活性最强,分子量小于3 kDa次之,随后是未超滤类黑精,最后是分子量3~10 kDa类黑精。类黑精对于ACE酶抑制机制可能是因为ACE酶是一种锌依赖酶,类黑精可以通过其金属离子螯合能力起到降压作用^[7]。类黑精金属离子螯合能力与类黑精的分子量有关,分子量越高其螯合特性金属离子螯合能力越强^[46]。并且,类黑精的金属离子螯合能力即使经过体外消化实验的盐酸与 α -淀粉酶处理依旧可以保留60%^[47]。另一项研究也证实了黑蒜类黑精金属离子螯合能力与其分子量和分子空间结构复杂程度呈正相关的关系^[37]。另外,RUFÍAN-HENARES等^[44]的研究中发现抑菌能力也与螯合能力有关。所以类黑精的金属离子螯合能力可能也是类黑精的抑菌机制之一。

3.5 抗肿瘤作用

类黑精具有抗肿瘤的效果,RIVERO等^[48]研究表明类黑精可通过其金属离子螯合能力抑制8-羟基脱氧鸟苷从而起到抗肿瘤作用。同时研究还表明类黑精含量的增多会抑制8-羟基脱氧鸟苷,而总酚量的变化与8-羟基脱氧鸟苷含量的变化无显著关系,所以确定类黑精具有抑制肿瘤的效果。AL-SHEHRI^[49]利用黑蒜的提取液对肿瘤建模后的小鼠进行实验,通过对照实验后发现,与盐水的空白组相比,每天注射黑蒜提取液组其体内的肿瘤体积明显减小。在宫晓静等^[50]的研究中发现浓度越高的黑蒜提取液对肿瘤的抑制率越高,同时对于肿瘤的转移也有抑制作用,这是由于黑蒜提取液可上调实验小鼠移植瘤中特定蛋白的表达并下调转化生长因子- β 1的表达。但后两项研究中使用的是黑蒜提取液,后续还需进一步分离出类黑精进行验证其抗肿瘤活性。

4 展望

本文对黑蒜类黑精的提取、结构及功能研究进展进行了总结,以期将来推进黑蒜的深加工提供理论依据。虽然现在关于黑蒜类黑精的研究已经有了很大的进展,但是仍有不足之处。在黑蒜类黑精的提取方面可尝试运用更多辅助技术提升类黑精的提取效率,从而应用到实际工业生产上。在结构方面还未能解析出类黑精的结构,但考虑其不同原材料不同工艺中结构不同,可从单一工艺原材料方面入手,通过实验数据积累建立数据库对其结构进行分析。在功能活性方面还需深入解析类黑精的抗菌、抗肿瘤等活性的分子作用机制。总的来说,黑蒜类黑精具有巨大的市场前景,需要进一步的研究和开发。通过不断提高提

取效率、深入研究结构和功能, 可以更好地利用这一资源, 为各个领域提供助力。

参考文献

- [1] 王燕, 何贵山, 王赛元. 黑蒜的活性成分和生理功能研究进展[J]. 现代食品, 2021, (2): 30–34, 38.
WANG Y, HE GS, WANG SY. Research progress on active ingredients and physiological functions of black garlic [J]. Mod Food, 2021, (2): 30–34, 38.
- [2] 王剑, 黄爽爽, 冷云伟, 等. 发酵大蒜关键风味物质及形成机理的研究[J]. 中国检验检疫, 2022, 30(1): 21–29.
WANG J, HUANG SS, LENG YW, *et al.* Study on key flavor substances and formation mechanism of fermented garlic [J]. Chin Inspect Body Lab, 2022, 30(1): 21–29.
- [3] 郭春倩, 张广楠, 李江, 等. 复合肥与有机肥配合替代化肥对大蒜产量及品质的影响[J]. 江西农业学报, 2022, 34(12): 90–94.
GUO CQ, ZHANG GN, LI J, *et al.* Effects of combined application of compound fertilizer and organic fertilizer instead of some chemical fertilizer on garlic yield and quality [J]. Acta Agric Jiangxi, 2022, 34(12): 90–94.
- [4] 卢连登. 黑蒜热加工过程中蒜氨酸及主要相关硫化物研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
LU LD. Study on alliin and main related sulfides in hot-processing of black garlic [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [5] SHAHEEN S, SHORBAGI M, LORENZOJM, *et al.* Dissecting dietary melanoidins: Formation mechanisms, gut interactions and functional properties [J]. Crit Rev Food Sci, 2022, 62(32): 8954–8971.
- [6] 王燕华, 王冬钰, 何泽娟, 等. 咖啡类黑精提取工艺优化及结构表征[J/OL]. 食品工业科技: 1–15. [2023-05-22]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022110097>
WANG YH, WANG DY, HE ZJ, *et al.* Optimization of extraction process and structure characterization of coffee melanoidins [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1–15. [2023-05-22]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022110097>
- [7] PATRIGNANI M, GONZÁLEZ-FORTE L, RUFIÁN-HENARES JÁ, *et al.* Elucidating the structure of melanoidins derived from biscuits: A preliminary study [J]. Food Chem, 2023, 419: 136082.
- [8] YU J, HU N, HOU L, *et al.* Extraction methods of melanoidins and its potential as a natural pigment [J]. Food Sci Tech-Brazil, 2023, 1: 43.
- [9] SONG X, XUE L, GENG X, *et al.* Structural characteristics and immunomodulatory effects of melanoidins from black garlic [J]. Foods, 2023, 12(10): 2004.
- [10] WANG L, ZHANG L, HAO J, *et al.* Sustainable recovery of melanoidins from thermal hydrolyzed sludge by macroporous resin and properties characterization [J]. J Environ Manage, 2023, 331: 117277.
- [11] 王月丽. 黑蒜类黑精的提取、分离及其抗氧化活性研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2020.
WANG YL. Studies on extraction, isolation and antioxidant activities of melanoidins from black garlic [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2020.
- [12] SUZUKI E, OTAKE S, HAMADATE N, *et al.* Kurozu melanoidin, a novel oligoglucan-melanoidin complex from Japanese black vinegar, suppresses adipogenesis *in vitro* [J]. J Funct Foods, 2020, 72: 104046.
- [13] ZHANG Q, CHEN M, COLDEA TE, *et al.* Structure, chemical stability and antioxidant activity of melanoidins extracted from dark beer by acetone precipitation and macroporous resin adsorption [J]. Food Res Int, 2023, 164: 112045.
- [14] LIU J, WANG J, SHEN G, *et al.* Extraction methods and compositions of polyphenols in Shanxi aged vinegar [J]. J Chromatogr A, 2023, 1705: 464169.
- [15] 胡云峰, 潘悦, 陈君然, 等. 枸杞熟化产物类黑精大孔吸附树脂的纯化[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(19): 125–130.
HU YF, PAN Y, CHEN JR, *et al.* Purification of melanoidins from cooked *Lycium barbarum* with macroporous resin [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(19): 125–130.
- [16] BRUDZYNSKI K, MIOTTO D. Honey melanoidins: Analysis of the compositions of the high molecular weight melanoidins exhibiting radical-scavenging activity [J]. Food Chem, 2011, 127(3): 1023–1030.
- [17] 顾法良, 金正明, 阿巴斯, 等. 酪蛋白-葡萄糖高分子量美拉德反应产物的结构及抗氧化活性[J]. 食品化学, 2010, 120(2): 505–511.
GU FL, JIN ZM, A BS, *et al.* Structure and antioxidant activity of casein-glucose high molecular weight Maillard reaction products [J]. Food Chem, 2010, 120(2): 505–511.
- [18] 赵一梦, 丁彦方, 邓云. 黑蒜类黑精高静水压辅助提取工艺及其抗氧化性和稳定性研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2019, 37(5): 76–82.
ZHAO YM, DING YF, DENG Y. Optimization of high hydrostatic pressure assisted extraction of melanoidins from black garlic and its anti-oxidation and stability [J]. J Shanghai Jiaotong Univ (Agric Sci Ed), 2019, 37(5): 76–82.
- [19] 贾庆超, 李妍. 黑蒜类黑精的超声提取工艺优化及其稳定性和抗氧化性研究[J/OL]. 食品工业科技: 1–19. [2023-05-22]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110227
JIA QC, LI Y. Study on ultrasonic extraction technology, stability and antioxidation of melanoidin from black garlic [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1–19. [2023-05-22]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110227
- [20] 郑佳佳. 酒糟类黑精提取、纯化技术研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.
ZHENG JJ. Extraction and purification techniques of melanoidin from distillers' grains [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2015.
- [21] 郑丹丹, 韩凯, 石嗣中, 等. 山西老陈醋熏醅中类黑精提取工艺优化[J]. 中国调味品, 2021, 46(6): 92–98.
ZHENG DD, HAN K, SHI SZ, *et al.* Optimization of extraction technology of melanoidines from Shanxi aged vinegar fermented grains [J]. China Cond, 2021, 46(6): 92–98.
- [22] ZHOU Y, CHEN M, HUO X, *et al.* Separation of flavonoids and purification of chlorogenic acid from bamboo leaves extraction residues by combination of macroporous resin and high-speed counter-current chromatography [J]. Molecules, 2023, 28(11): 4443.
- [23] HERAVI S, RAHIMI M, SHAHRIARI M, *et al.* Enrichment of phenolic compounds from grape (*Vitis vinifera* L.) pomace extract using a macroporous resin and response surface methodology [J]. Chem Eng Res Des, 2022, 183: 382–397.
- [24] TRESSL R, WONDRAK GT, GARBE LA, *et al.* Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin-like Maillard polymers [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(5): 1765–1776.
- [25] HOFMANN T. Studies on the relationship between molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose/amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution techniques [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(10):

- 3891–3895.
- [26] HEYNS K, HAUBER R. Strukturermittlung spezifisch ¹⁴C-markierter sorbse bräunungs polymerisate durch thermische fragmentierung [J]. Justus Liebigs Annalen Chem, 1970, 733(1): 159–169.
- [27] ÄMMERER B, JALYSCHKO W, KROH LW. Intact carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(7): 2083–2087.
- [28] MOHSIN GF, SCHMITT FJ, KANZLER C, *et al.* Structural characterization of melanoidin formed from *D*-glucose and *L*-alanine at different temperatures applying FTIR, NMR, EPR, and MALDI-ToF-MS [J]. Food Chem, 2018, 245: 761–767.
- [29] MOHSIN GF, SCHMITT FJ, KANZLER C, *et al.* PCA-based identification and differentiation of FTIR data from model melanoidins with specific molecular compositions [J]. Food Chem, 2019, 281(11): 106–113.
- [30] PATRIGNANI M, LDS GF. Characterization of melanoidins derived from Brewers' spent grain: New insights into their structure and antioxidant activity [J]. Int J Food Sci Technol, 2020, 56: 384–391.
- [31] SUZUKI E, OTAKE S, HAMADATE N, *et al.* Kurozu melanoidin, a novel oligoglucan-melanoidin complex from Japanese black vinegar, suppresses adipogenesis *in vitro* [J]. J Funct Foods, 2020, 72: 104046.
- [32] PAGÁN J, IBARZ A, ELVIRA L, *et al.* Monitoring the behavior of melanoidin from a glucose/*L*-asparagine solution [J]. Food Res Int, 2012, 48(2): 802–807.
- [33] ZWA B, ZZ A, SL A, *et al.* Formation mechanisms and characterisation of the typical polymers in melanoidins from vinegar, coffee and model experiments [J]. Food Chem, 2021, 355: 129444.
- [34] 吴剑夫. 黑蒜类黑精结构鉴定及生物活性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
WU JF. Structure identification and bioactivity of black garlic melanoidin [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2021.
- [35] BRUHNS P, KANZLER C, DEGENHARDT AG, *et al.* Basic structure of melanoidins formed in the Maillard reaction of 3-deoxyglucosone and γ -aminobutyric acid [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(18): 5197–5203.
- [36] 于嘉琪, 夏婷, 王涿邯, 等. 啤酒中多酚和黑精及其抗氧化功效研究进展[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(13): 203–209.
YU JQ, XIA T, WANG ZH, *et al.* Polyphenols and melanoidins in beer and the antioxidant effect: A review [J]. Food Res Dev, 2022, 43(13): 203–209.
- [37] LIU J, GAN J, YU Y, *et al.* Effect of laboratory-scale decoction on the antioxidative activity of Zhenjiang aromatic vinegar: The contribution of melanoidins [J]. J Funct Foods, 2016, 21: 75–86.
- [38] 王宇. 肥胖患者不同减重术式术前及术后维生素代谢改变的效果评价及机制研究[D]. 大连: 大连医科大学, 2022.
WANG Y. Effect evaluation and mechanism exploration of vitamin metabolism changes before and after different weight-loss operations in obese patients [D]. Dalian: Dalian Medical University, 2022.
- [39] LEY RE, TURNBAUGH PJ, KLEIN S, *et al.* Microbial ecology-human gut microbes associated with obesity [J]. Nature, 2006, 444(7122): 12–23.
- [40] AAR Z, GK MEN V, PELLEGRINI N, *et al.* Direct evaluation of the total antioxidant capacity of raw and roasted pulses, nuts and seeds [J]. Eur Food Res Technol, 2009, 229(6): 961–969.
- [41] HIRAMOTO S, ITOH K, SHIZUUCHI S, *et al.* Melanoidin, a food protein-derived advanced Maillard reaction product, suppresses *Helicobacter pylori in vitro* and *in vivo* [J]. Helicobacter, 2004, 9(5): 429–435.
- [42] RUFÍÁN-HENARES JA, MORALES FJ. Antimicrobial activity of melanoidins against *Escherichia coli* is mediated by a membrane-damage mechanism [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(7): 2357–2362.
- [43] RUFÍÁN-HENARES JA, MORALES FJ. Functional properties of melanoidins: *In vitro* antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities [J]. Food Res Int, 2007, 40(8): 995–1002.
- [44] RUFÍÁN-HENARES JA, MORALES FJ. Angiotensin-I converting enzyme inhibitory activity of coffee melanoidins [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(4): 1480–1485.
- [45] 李存. 结晶麦芽美拉德反应产物的初步研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
LI C. Preliminary study on Maillard reaction products of crystal malt [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [46] NUNES FM, COIMBRA MA. Melanoidins from coffee infusions. Fractionation, chemical characterization, and effect of the degree of roast [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(10): 3967–3977.
- [47] 叶森, 刘春风, 李梓语, 等. 黑蒜的营养功能及其加工工艺研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(1): 292–300, 307.
YE M, LIU CF, LI ZY, *et al.* Research progress on nutritional function and processing technology of black garlic [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(1): 292–300, 307.
- [48] RIVERO D, PÉREZ-MAGARIÑO S, GONZÁLEZ-SANJOSÉ ML, *et al.* Inhibition of induced DNA oxidative damage by beers: Correlation with the content of polyphenols and melanoidins [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(9): 3637–3642.
- [49] AL-SHEHRI SA. Efficacy of black garlic extract on anti-tumor and anti-oxidant activity enhancement in rats [J]. Clin Nutr Open Sci, 2021, 36: 126–139.
- [50] 宫晓静, 郭娜, 王义善. 黑蒜提取液抑制胰腺癌 Panc-1 小鼠移植瘤的转移能力及分子机制[J]. 中华中医药杂志, 2017, 32(10): 4648–4651.
GONG XJ, GUO N, WANG YS. Tumor-inhibiting molecular mechanism research of aged black garlic extract on Panc-1 transplantation tumor in mice [J]. Chin J Tradit Chin Med Pharm, 2017, 32(10): 4648–4651.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



陈 诺, 硕士研究生, 主要研究方向为果蔬加工。

E-mail: 630609207@qq.com

段邓乐, 博士, 讲师, 主要研究方向为食物(含生物质)资源高效利用开发。

E-mail: duandengle@163.com