

吡咯基氨基酸化合物

在大蒜绿变中的作用研究

楠丁呼思勒, 王 丹, 陈 芳, 胡小松, 赵广华*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了乙酸体系中吡咯基缬氨酸以及吡咯基亮氨酸对“腊八蒜”绿变的影响, 发现在醋泡的新蒜浸泡液中添加吡咯基缬氨酸可以导致蒜变绿, 吡咯基氨基酸化合物可能是“腊八蒜”绿变的中间体化化合物。但吡咯基亮氨酸则不能使蒜变绿, 表明“腊八蒜”变绿对吡咯基氨基酸中间体有着明显的结构上的要求。在本研究中, 吡咯基缬氨酸中间体的发现, 非常有助于对于长期悬而未决的“腊八蒜”以及大蒜加工过程的绿变机理的阐明。

关键词: 大蒜, 绿变, 吡咯基氨基酸中间体

Abstract: The effect of pyrrolyl amino acids on the reaction of garlic greening in acetic acid system was studied. The results showed that pyrrolyl valine caused the greening of fresh garlic immersed in 5% acetic acid, suggesting that it could be a precursor for the preparation of “Laba” garlic. In contrast, pyrrolyl leucine could not result in the greening of the same garlic in acetic acid solution, indicating that the precursor of garlic greening may be a class of compound with highly structural specificity.

Key words: garlic; greening; pigment precursor

中图分类号: TS255.1 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2007)11-0121-03

大蒜绿变是大蒜加工过程中经常碰到的问题, 严重影响了大蒜制品的质量, 而我国传统大蒜食品“腊八蒜”则需要大蒜发生绿变。为了更好的控制大蒜的绿变, 非常有必要阐明其绿变机理。国内外的专家学者对此作了大量的研究, 取得了一些明显的进展^[1-3]。研究发现 S-丙烯基-L-半胱氨酸亚砷 (PeCSO) 是大蒜绿变不可或缺的物质^[4,5]。新收获的大蒜中 PeCSO 的含量很少, 但经过低温储藏的大蒜打破休眠以后, 其中 PeCSO 的含量大幅度增加。新

蒜不能产生绿变, 而经过低温储藏的大蒜可以产生绿变^[4,6]。Shinsuke Imai 等人通过体外的模式反应提出的大蒜绿变的反应机理是: 第一步为 PeCSO 在蒜酶的催化下生成丙烯基硫代亚磺酸酯; 第二步为丙烯基硫代亚磺酸酯与氨基酸反应生成色素前体; 第三步为 ACSO (烯丙基半胱氨酸亚砷) 在蒜酶的催化下生成烯丙基硫代亚磺酸酯; 第四步为烯丙基硫代亚磺酸酯与色素前体生成色素。他们通过体外模拟体系的研究表明: 色素前体很可能是 (3,4-二甲基) 吡咯基-氨基酸, 但没有直接的证据, 在本实验中, 我们以该色素前体化合物的类似物——吡咯基氨基酸作为反应前体, 以 5% 乙酸作为浸泡液的“腊八蒜”为反应体系, 以验证该机理的正确与否。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

当年秋季收获的大蒜 购于中国农业大学农贸市场, 为了防止大蒜打破休眠, 将蒜放置于 37℃ 恒温培养箱储藏约 25d 后作为实验材料; 吡咯基缬氨酸、吡咯基亮氨酸 参照文献方法合成^[7]。

Cary50 紫外可见分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 大蒜原材料的制备 储藏于 37℃ 的恒温培养箱中约 25d 的大蒜, 由于打破休眠的可逆过程, 相当于新收获没有经过低温贮藏的新蒜。

1.2.2 大蒜浸泡液的制备与样品处理 将大蒜剥皮洗净后, 较小的以及有破损的蒜瓣丢掉不用, 剩下的用蒸馏水反复冲洗干净。30mL 5% 的乙酸中分别加入缬氨酸-吡咯和亮氨酸-吡咯, 浓度为 2.5mmol/L, 再加入 15g 洗净的新蒜, 常温避光保存。

所有待测大蒜浸泡液均经过定性滤纸过滤, 得到的清液用于紫外可见光谱的测定。

2 结果与分析

2.1 含不同吡咯基氨基酸的乙酸浸泡液对蒜绿变的影响

图 1 显示的是吡咯基缬氨酸对腊八蒜绿变的影响。从图中可以看出, 从第 5d 开始浸泡液开始显

收稿日期: 2007-05-08 * 通讯联系人

作者简介: 楠丁呼思勒 (1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学。

基金项目: 国家自然科学基金资助 (30570181)。

色,其最大吸收在440nm和590nm,440nm处的吸收更强一些。随着时间的增加,浸泡液逐渐变为黄绿色。但作为对照的大蒜一直为白色,没有发生颜色变化,同样,吡咯基缬氨酸在5%的乙酸溶液中也并没有发生任何变化。

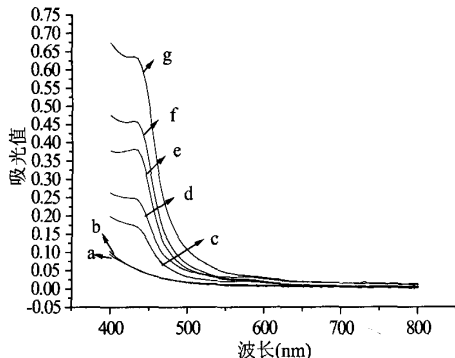


图1 新蒜在5%乙酸的浸泡液(含吡咯基缬氨酸)
随时间变化的紫外可见扫描图
(a:1d;b:3d;c:5d;d:7d;e:10d;f:15d;g:25d)

我们也用吡咯基亮氨酸进行了同样的实验,结果见图2。我们发现从第3d开始浸泡液变为浅粉色,在500nm处有最高吸收峰,且500nm处的吸收开始较强,后来又开始下降,但蒜瓣则没有颜色变化。而对照的大蒜一直为白色,没有发生颜色变化。

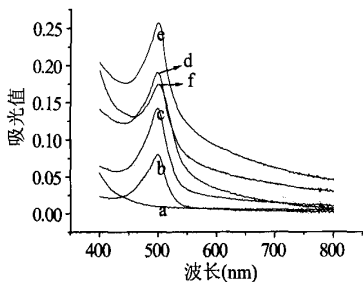


图2 新蒜在5%乙酸的浸泡液(含吡咯基亮氨酸)
随时间变化的紫外可见扫描图
(a:1d;b:3d;c:5d;d:7d;e:10d;f:15d)

2.2 吡咯基氨基酸浸泡液的紫外可见吸收

为了搞清吡咯基亮氨酸浸泡液浅粉色的来源,我们将吡咯基氨基酸直接溶解在5%的乙酸溶液中,观察了不同时间的光谱变化。通过不同吡咯基氨基酸的浸泡液与没有加任何吡咯的大蒜对照和没有加大蒜的吡咯乙酸溶液的对比发现,纯的吡咯基氨基酸的乙酸溶液本身就显示弱的粉红色,可能是由于吡咯氨基酸的聚合或它们与乙酸的反应,产生的最大吸收峰在500nm左右。吡咯基缬氨酸的乙酸溶液没有明显的颜色(见图3),而吡咯基亮氨酸的乙酸溶液成浅粉色(见图4)。

在含有吡咯基缬氨酸的浸泡体系中,不但蒜变绿,而且浸泡液也变绿,最大吸收峰分别在590nm和440nm,这与以前报道的蒜绿变的最大吸收相吻合^[6]。而在含有吡咯基亮氨酸的浸泡体系中,只有浸

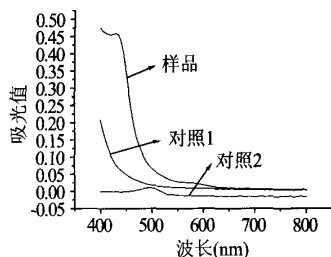


图3 新蒜的5%乙酸浸泡液(吡咯基缬氨酸)
与两种对照溶液在第15d的紫外可见光谱图

(样品:含吡咯基缬氨酸的新蒜的5%乙酸浸泡液;对照1:没有加吡咯基缬氨酸的新蒜的5%乙酸浸泡液;对照2:吡咯基缬氨酸的5%乙酸溶液)

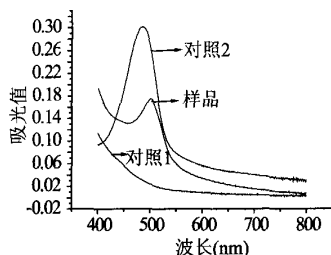


图4 新蒜的5%乙酸浸泡液(吡咯基亮氨酸)
与两种对照溶液在第15d的紫外可见光谱图

(样品:含吡咯基亮氨酸的新蒜的5%乙酸浸泡液;对照1:没有加吡咯基亮氨酸的新蒜的5%乙酸浸泡液;对照2:吡咯基亮氨酸的5%乙酸溶液)

泡液本身有吸收,且最大吸收在500nm,由于吡咯基亮氨酸的5%乙酸溶液也显示同样的颜色,因此推测浸泡液所表现的颜色是由于吡咯基亮氨酸的聚合或它与乙酸反应产生的颜色,而非吡咯基亮氨酸与大蒜中化合物反应所产生的颜色。

3 结论

按照前人提出的蒜绿变的反应机理,经过了打破休眠过程的老蒜中PeCSO的含量明显提高^[4],可以与氨基酸反应产生色素前体物质。但是新收获的大蒜或在25℃以上温度下储藏的大蒜中的半胱氨酸亚砷主要以ACSO的形式存在,PeCSO的含量并不高^[4],所以新蒜虽然可以由ACSO反应产生绿变反应所需的大蒜素^[2],但由于没有PeCSO产生色素前体物质,所以自然情况下新蒜不会产生绿变反应。因此要想使新蒜产生绿变反应,就必须提供色素前体物质。本实验中通过外源加入吡咯基缬氨酸就可以使蒜变绿,证明了它就是大蒜绿变的前体物质;而吡咯基亮氨酸由于结构上的原因则不能成为色素前体,所以加入吡咯基亮氨酸的新蒜没有变绿,它表面呈现出来的颜色可能是由于本身的聚合或由于吡咯基亮氨酸与乙酸反应引起的。

从本实验的实验结果可以得出,一些吡咯基氨基酸化合物的确有些可以作为大蒜绿变反应的色素前体物质,与大蒜中其它成分反应生成绿色,比如缬

(下转第128页)



造粒前 造粒后
图2 造粒前、后样品比较

3 结论

3.1 乳清浓缩蛋白和大豆分离蛋白必需氨基酸含量较高,分别占其氨基酸总量的40.8%和38.5%,蛋白质的氨基酸评分(AAS)、化学评分(CS)、必需氨基酸指数(EAAI)、生物价(BV)、营养指数(NI)和氨基酸比值系数分(SRCAA)分别为66.3、61.4、69.5、64.1、56.0、82.0和48.3、44.6、62.3、56.2、51.1、76.6。

3.2 乳清浓缩蛋白(WPC)的第一限制氨基酸为苯丙氨酸和酪氨酸,而其在大豆分离蛋白(SPI)中含量极其丰富;大豆分离蛋白(SPI)的第一限制氨基酸为含硫氨基酸即蛋氨酸和胱氨酸,而其在乳清浓缩蛋白(WPC)中含量也非常丰富。因此,通过两者复配混合蛋白的化学评分(CS)、氨基酸评分(AAS)、氨基酸比值系数分(SRCAA)及贴进度 μ 较一种蛋白单独使用都有了极大的提高,表明通过不同来源蛋白质的营养复配,达到了蛋白质的互补,可以提高蛋白质的营养价值,对蛋白粉产品的开发及生产具有积极的指导意义。

3.3 沸腾床喷涂造粒产物呈乳白色粉末状,颗粒均匀,无异味,易溶于水,解决了蛋白粉原料冲调时结团、冲调后上下分层的问题,实现了速溶性、提高了稳定性,使产品具有良好的感官品质。

参考文献:

(上接第122页)

氨酸-吡咯;但并不是所有氨基酸-吡咯化合物都可以作为色素前体物质,来参加色素反应,比如吡咯基亮氨酸,说明大蒜绿变色素对形成色素的前体有着严格的结构上的要求。

最近的研究结果表明:PeCSO在蒜酶的催化下生成丙烯基硫代亚磺酸酯,然后由丙烯基硫代亚磺酸酯与缬氨酸生成色素前体化合物(3,4-二甲基)吡咯基-缬氨酸。现在的实验通过(3,4-二甲基)吡咯基-缬氨酸的类似物——吡咯基-缬氨酸发现,它可以使新蒜变绿,直接证明了最近推测的四步大蒜绿变机理反应中第一步与第二步反应是正确的,后面两步的正确与否还有待实验进一步验证。

参考文献:

[1] Imai S, Akita K, et al. Identification of two novel pigment precursors and a reddish-purple pigment involved in the blue-green discoloration of onion and garlic[J]. Agric Food Chem, 2006, 54: 843~847.

- [2] 王墨林,安红,陈志强,等.大豆磷脂的系统研究与开发[J].精细化工,2001,18(1):13~15.
- [3] 齐继成.国内外大豆磷脂生产和开发应用概况[J].中国制药信息,2000,16(2):8~11.
- [4] 庞坤,韩立强,李维琳.卵磷脂的性质及其应用[J].安徽农业科学,2006,34(9):1772~1773.
- [5] 代志波,丁卓平.卵磷脂的研究概况[J].中国乳品工业,2006,34(1):48~51.
- [6] 张东利,郝东升,等.流化床喷雾造粒技术进展[J].化学工业与工程,2005,22(4):289~295.
- [7] 刘志皋.食品营养学[M].中国轻工业出版社,1991,4:106~122.
- [8] 彭智华,樊敏方.蛋白质的营养评价及其在食用菌评价上的应用[J].食用菌学报,1996,3(3):56~64.
- [9] 彭智华,樊敏方,寿诚学.大杯蕈中蛋白质的营养评价[J].浙江农业学报,1994,6(4):247~252.
- [10] SIND ENGERA Séverin, XIA Wen-shui. Nutritional evaluation of caseins and whey proteins and their hydrolysates from Protamex[J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2006, 7(2):90~98.
- [11] 朱圣陶,吴坤.蛋白质营养价值评价——氨基酸比值系数法[J].营养学报,1988,10(2):187~190.
- [12] 翁德宝,徐颖洁.鸡冠花叶蛋白质营养价值的评价研究[J].武汉植物学研究,1999,17(1):15~20.
- [13] 范文洵,李泽英,赵熙和译.蛋白质食物的营养评价[M].北京:人民卫生出版社,1984.5~58.
- [14] 万开元,柯治国,等.苦皮藤籽粕蛋白质品质评价研究[J].天然产物研究与开发,2003,15(6):518~520.
- [15] FAO/WHO. Energy and protein requirement[R]. Report of Joint FAO/WHO, Geneva: WHO, 1973. 63.

2006, 54: 843~847.

- [2] Imai S, Akita K, et al. Model studies on precursor system generating blue pigment in onion and garlic[J]. Agric Food Chem, 2006, 54: 848~852.
- [3] Bai B, Chen F, et al. Mechanism of the greening color formation of "Laba" garlic, a traditional Chinese food product[J]. Agric Food Chem, 2005, 53: 7103~7107.
- [4] Lukes T M. Governing the greening of garlic puree[J]. Food Sci, 1986, 51: 1577~1578.
- [5] 倪元颖,等.洋葱的风味形成机理及其生理功效[J].食品工业科技,2004(10):136~138.
- [6] 江英,等.蒜泥绿变机理的研究[J].中国食品学报,2003(3):41~47.
- [7] Bijev A, Nedelchev N, et al. New N-pyrrolyl acetic and 3-(N-pyrrolyl) propanoic acids via Paal-Knorr condensation[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2000, 26: 35~42.

作者: 楠丁呼思勒, 王丹, 陈芳, 胡小松, 赵广华
作者单位: 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京, 100083
刊名: 食品工业科技 
英文刊名: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF FOOD INDUSTRY
年, 卷(期): 2007(11)
被引用次数: 4次

参考文献(7条)

1. Imai S;Akita K [Identification of two novel pigment precursors and a reddish-purple pigment involved in the blue-green discoloration of onion and garlic](#)[外文期刊] 2006
2. Imai S;Akita K [Model studies on precursor system generating blue pigment in onion and garlic](#)[外文期刊] 2006
3. Bai B;Chen F [Mechanism of the greening color formation of "Laba" garlic,a traditional Chinese food product](#) 2005
4. Lukes T M [Governing the greening of garlic puree](#) 1986
5. 倪元颖 洋葱的风味形成机理及其生理功效[期刊论文]-[食品工业科技](#) 2004(10)
6. 江英 蒜泥绿变机理的研究[期刊论文]-[中国食品学报](#) 2003(03)
7. Bijev A;Nedelchev N [New N-pyrrolyl acetic and 3-\(N-Pyrrolyl\)propanoic acids via Paal-Knorr condensation](#) 2000

本文读者也读过(10条)

1. 楠丁呼思勒 [吡咯基氨基酸化合物对蒜绿变的影响研究](#)[学位论文]2007
2. 张仁堂, 乔旭光, 郝晓然 [大蒜绿变物质结构鉴定及功能作用研究进展](#)[会议论文]-2009
3. 孙桂英, 刘正坪 [茄子愈伤组织诱导条件的初探](#)[期刊论文]-[内蒙古农业大学学报\(自然科学版\)](#)2004, 25(2)
4. 王岩, 乔旭光 [大蒜绿变机理的研究进展](#)[期刊论文]-[中国食物与营养](#)2005(11)
5. 章艳, 张长峰, Zhang Yan, Zhang Changfeng [蒜泥的防绿变研究](#)[期刊论文]-[农产品加工·学刊](#)2005(12)
6. 胡丹, 董静, 赵广华 [吡咯基羧酸作为大蒜绿变中间体的研究](#)[会议论文]-2009
7. 王岩, 乔旭光 [大蒜绿变物质提取及其分离纯化方法的初步研究](#)[期刊论文]-[食品工业科技](#)2006, 27(4)
8. 许传旭, 陈芳, 胡小松, 何锦凤, 钱平, XU Chuan-xu, CHEN Fang, HU Xiao-song, HE Jin-feng, QIAN Ping [响应面法优化馒头的抑菌配方](#)[期刊论文]-[食品科技](#)2006, 31(11)
9. 朱登祥, 尉连玲, 侯志敏, 景婷 [大蒜绿变物质提取工艺的初步研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#)2008, 36(18)
10. 张海霞, 陈芳, 袁媛, 刘洁, 胡小松 [Asn/Glc模拟体系中丙烯酰胺形成规律的研究](#)[期刊论文]-[食品工业科技](#)2007(12)

引证文献(4条)

1. 韩娜, 赵广华 [含硫吡咯基氨基酸化合物的合成表征及其与丙酮酸的反应](#)[期刊论文]-[食品工业科技](#) 2009(11)
2. 胡丹, 胡小松, 赵广华 [吡咯基丝氨酸乙酯的合成表征及其对大蒜绿变的作用](#)[期刊论文]-[食品工业科技](#) 2009(9)
3. 白冰, 纪淑娟, 王东梅, 刘艳平, 蒋东华 [腊八蒜绿色素影响因素及护绿方法研究](#)[期刊论文]-[食品工业科技](#) 2011(2)
4. 王丹, 张京生, 赵广华 [大蒜绿色素形成机理的研究进展](#)[期刊论文]-[食品工业科技](#) 2008(10)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_spgykj200711036.aspx