

热反应香精制备过程伴随危害物的形成规律与抑制途径研究进展

王起帆, 何志勇, 王召君, 陈秋铭, 秦 昉, 陈 洁, 曾茂茂*

(江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡 214122)

摘 要: 香精在食品工业中具有广泛的应用, 热反应技术则是香精生产的主流技术。然而, 热反应香精在制备过程中其原料中的氨基酸和还原糖在高温下发生美拉德反应形成期望的良好风味的同时, 也可能形成包括丙烯酰胺、杂环胺、晚期糖基化终末产物、4-甲基咪唑和 5-羟甲基糠醛等在内的各种伴随危害物, 这些危害物具有致癌性、致突变性以及神经、遗传等毒性, 并可导致一系列慢性疾病。本文系统介绍了几种典型的美拉德反应伴生危害物的形成规律和抑制途径, 并从热反应香精加工前、加工过程中和储藏时等多个方面探讨了它们的抑制途径, 为热反应香精制备过程中危害物的控制提供参考。

关键词: 热反应香精; 美拉德反应; 危害物; 形成规律; 抑制

Research progress on the formation regularity and inhibition pathways of the harmful substances accompanying the preparation of thermal reaction flavorings

WANG Qi-Fan, HE Zhi-Yong, WANG Zhao-Jun, CHEN Qiu-Ming,
QIN Fang, CHEN Jie, ZENG Mao-Mao*

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: Flavorings have a wide range of applications in the food industry, and thermal reaction technology is the main technology for flavoring production. However, while the amino acids and reducing sugars in the raw materials of the thermal reaction flavorings undergo Maillard reaction at high temperature to form the desired good flavor, various accompanying harmful substances including acrylamide, heterocyclic amines, advanced glycation end products, 4-methylimidazole and 5-hydroxymethylfurfural may also be formed, which are carcinogenic, mutagenic, neurological, genetic and can lead to a series of chronic diseases. This paper systematically introduced the formation regularity and inhibition pathways of several typical Maillard reaction derivatized harmful substances, and discussed the inhibition ways from many aspects such as before, during processing and storage of thermal reaction flavorings, which can provide reference for the control of harmful substances in the preparation of thermal reaction flavorings.

KEY WORDS: thermal reaction flavorings; Maillard reaction; harmful substances; formation regularity; inhibition

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2019B020212001)

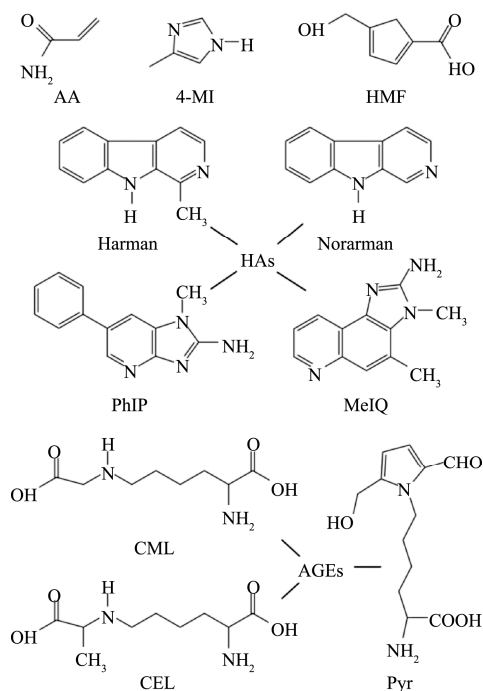
Fund: Supported by the Key Research and Development Plan of Guangdong Province, China (2019B020212001)

*通信作者: 曾茂茂, 博士, 教授, 主要研究方向为食品加工与组分变化。E-mail: mmzeng@jiangnan.edu.cn

*Corresponding author: ZENG Mao-Mao, Ph.D, Professor, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China. E-mail: mmzeng@jiangnan.edu.cn

0 引言

食用香精是添加到食品中用于产生、修饰或提高香味的一类食品添加剂^[1]。根据制备方法的不同,食用香精可分为调香型和反应型^[2]。热反应香精是采用美拉德反应产物为基料,并在此基础上添加一些辅料和香味助剂,再经过浓缩或干燥等处理,最终制备得到的香精。美拉德反应是热反应香精制备过程中最重要的一个环节,香精的主要风味在此过程中产生。然而,在给食品带来期望的风味和优良品质的同时,也会产生一系列毒性化合物。目前,研究较多的美拉德反应伴生危害物主要有丙烯酰胺(acrylamide, AA)、杂环胺(heterocyclic amines, HAs)、晚期糖基化终末产物(advanced glycation end products, AGEs)、4-甲基咪唑(4-methylimidazole, 4-MI)和 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)等^[3-4],其中 HAs 和 AGEs 均为一系列毒性化合物的总称,这些危害物的结构式如图 1 所示。作为热反应香精原料的动、植物蛋白水解物含有各种氨基酸和肌酸(酐)等,它们和还原糖可发生美拉德反应从而形成各种危害物。



注: Harman: 1-methyl-9H-pyrido[3,4-b]indole, 1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吲哚; Norharman: 9H-pyrido[3,4-b]indole, 9H-吡啶并[3,4-b]吲哚; PhIP: 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine, 2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5-b]吡啶; MeIQ: 2-amino-3,4-dimethylimidazo[4,5-f]quinoline, 2-氨基-3,4-二甲基咪唑并[4,5-f]喹啉;

CML: N^ε-carboxymethyl-L-lysine, 羧甲基赖氨酸; CEL: N^ε-carboxyethyl-L-lysine, 羧乙基赖氨酸; Pyr: Pyrroline, 吡咯。

图 1 典型美拉德反应伴生危害物的结构

Fig.1 Structures of typical Maillard reaction associated harmful substances

研究表明,AA 具有神经毒性、生殖毒性、免疫毒性、遗传毒性以及潜在的致癌、致突变性,其中神经毒性已在人体中得到了证实^[5];大多数 HAs 具有致癌和致突变毒性^[6-7];膳食摄入的 AGEs 在体内蓄积可导致罹患糖尿病、动脉粥样硬化、阿尔茨海默病和肾损伤等慢性疾病,甚至可能诱发肿瘤^[8-9];4-MI 的致癌性已经引起了人们的注意,但对于其遗传毒性目前还存在争议^[10-11];HMF 具有细胞毒性,摄入一定量的 HMF 会导致神经退行性疾病、糖尿病和心血管疾病等,除了对健康的直接影响,HMF 在体内还会转化为氯甲基糠醛、磺基甲基糠醛和甲酸等其他致突变化合物^[12-13]。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)已将上述的一部分危害物列为 2A 型致癌物(很可能对人类致癌)和 2B 型致癌物(可能对人类致癌)。其中,AA 和 IQ 是 2A 型致癌物;4-MI、PhIP、MeIQ、MeIQx、AaC 和 MeAaC 是 2B 型致癌物^[14-16]。

目前,国内外对热反应香精制备过程中伴随危害物的研究较少,如国内有研究者对热反应香精中 HMF^[17]、氯丙醇^[18]的形成和基于高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)分析 PhIP 进行了研究^[19]。随着经济的发展和人民生活水平的提高,食品安全问题受到了越来越多的关注,而热反应香精在食品工业中具有非常广泛的应用。因此,本文综述 AA、HAs、AGEs、4-MI、HMF 类热反应香精制备过程中伴随危害物的形成机制、规律和抑制途径,以期对热反应香精实际生产和应用中危害物的控制提供参考。

1 丙烯酰胺

1.1 丙烯酰胺的形成机制和规律

热加工过程中 AA 的形成主要通过美拉德反应^[20-21]和丙烯醛^[22]途径,图 2 展示了 2 种途径之间的联系。虽然它们早在 21 世纪初就已被提出,但此后很长时间的的研究都基于各自的单独模拟体系,对实际体系的研究大都集中在淀粉含量较高的食品和美拉德反应途径。在热反应香精制备过程中需加入大量还原糖,也常添加一定量的动物脂肪以增加脂溶性风味物质的溶解度,而脂肪在高温加热时可氧化产生丙烯醛。因此,在研究热反应香精中的 AA 时,需同时关注美拉德反应和丙烯醛途径。当体系中含碳水化合物较多时,AA 主要通过美拉德反应形成。在天冬酰胺/葡萄糖模拟体系中的研究表明^[23],当体系 pH=8 左右时,最有利于 AA 的形成,pH 过低或过高都不利于 AA 的形成。这可能是由于过酸条件下天冬酰胺的亲核游离非质子化氨基转化为了质子化氨基,活性降低从而限制了反应;过碱条件下美拉德反应整体受到抑制^[24]。加热前 10 min 内 AA 的形成量主要依赖于时间,随着加热时间的延长,温度逐渐成为主要影响因素,温度越高 AA 形成量就越快达到最大值,此后消除反应开始占据主导地位。动力学建模结果表明 AA 在此模拟体系下的形成反应遵循二级动力学,而消除反应遵循一级动力学^[25]。

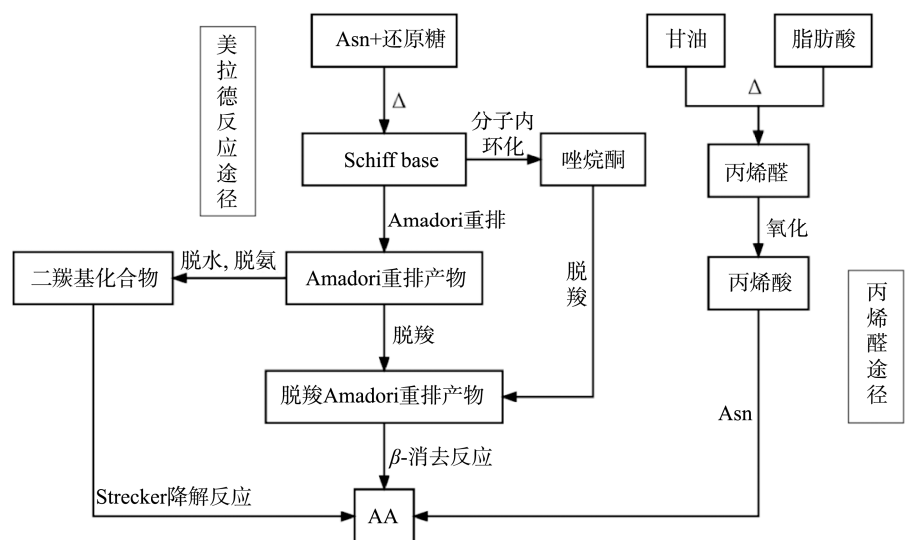


图 2 AA 的形成途径^[20-22]
Fig.2 Formation pathways of AA^[20-22]

在热处理高油脂低碳水化合物的体系时，由于碳水化合物分解产生的还原糖很少，此时丙烯醛途径是 AA 的主要形成途径。油脂氧化会生成大量 AA 的前体物质，这些物质与天冬酰胺反应后即形成 AA^[26]。通过建立不含还原糖的富油模拟体系发现^[27]，AA 的形成量与油脂的氧化程度和不饱和度均呈正相关。这可能是由于油脂氧化程度越高，AA 前体物质的含量越高；不饱和度低的油中含有较多饱和脂肪酸，不易发生热氧化，所以对 AA 形成的贡献较小。这在植物油炸牛肉块实际体系中也得到了验证^[28]。不同种类油脂中的脂肪酸种类和比例不同，最终体现出整体的不饱和度差异。然而，脂肪酸碳链长度对 AA 形成的影响尚无系统的研究。

1.2 丙烯酰胺的抑制途径

将反应 pH 调至偏酸、使用较低的反应温度、减少反应时间均可使 AA 的形成量减少。在实际油炸食品中的研究显示 AA 的形成对温度的依赖性可能更高^[29]，控制反应

温度可能是抑制热反应香精中 AA 的首要措施。同时，为了控制通过丙烯醛途径形成的 AA，在添加油脂时需注意其氧化程度，尽可能使用新鲜脂肪原料。过氧化值(peroxide value, PV)、泛酸值(pantothenic acid value, PAV)和羰基价(carbonyl group value, CGV)都是评估油脂氧化程度的重要指标，研究表明 AA 的形成量与植物油的 PV、PAV 和 CGV 高度相关($r^2=0.7186\sim0.9609$)，但不同种类的植物油关联对应的指标有差异^[30]。对油脂原料的这些指标进行检测，可以更清晰地了解其氧化程度，从而预测最终产品中可能通过丙烯醛途径形成的 AA 的量。油脂的氧化指标与实际食品体系中 AA 形成量的关系还需要进一步的研究。研究表明香辛料提取物、天然多酚、氨基酸和一些亲水胶体等都可有效抑制热加工过程中 AA 的形成，近年来利用微生物产生的氨基酸酶已被用于抑制食品中的 AA。表 1 归纳了各种类型的外源添加抑制剂对 AA 的抑制作用。

表 1 外源添加抑制剂对热加工过程中 AA 的抑制作用
Table 1 Inhibitory effects of exogenous inhibitors on AA during thermal processing

抑制剂	应用体系	添加量	AA 抑制率/%	抑制机制	参考文献
L-天冬酰胺酶	薯片；面包	60 U/mL; 100 U/g	66.9; 51.7	消除前体(Asn)	[31]
谷胱甘肽	Asn/Glc 模拟体系	0.01 mol/L	57.75	竞争前体(Glc)	[32]
槲皮素	Asn/Glc 模拟体系	0.1 mol/L	51.38	阻断中间体	[32]
海藻酸钠	油炸薯片	1.34%	76.59	阻碍油脂进入	[33]
花青素	饼干	0.32 g/kg	69.34	清除自由基	[34]
大蒜素	Asn/Glc 模拟体系	219.1 mg/L	71.3	抗氧化	[35]
芦丁	Asn/Glc 模拟体系	10 ⁻⁹ mol/L	64.7	抗氧化	[36]
茶多酚	红烧肉	0.15 g/L	47.8	阻断关键中间体、清除自由基	[37]
迷迭香酸	红烧肉	0.5 g/L	38.4	抑制前体(Schiff base)、抗氧化	[37]
姜黄素	饼干	0.015%	73.66	阻断关键中间体、清除自由基、抗氧化	[38]
甘氨酸	面包	0.1%	80.5	竞争前体(Asn)	[39]
半胱氨酸	Asn/Glc 模拟体系	1 mmol/L	76	竞争前体(Glc)、阻断中间体、直接消除终产物(加合)	[40]
赖氨酸	Asn/Glc 模拟体系	1 mmol/L	51.03	竞争前体(Glc)	[40]

2 杂环胺

2.1 杂环胺的形成机制和规律

根据化学结构, HAs 可分为两大类: 氨基咪唑氮杂芳烃类(aminoimidazoazaarenes, AIAs)和氨基吡啶类(amino-carbolines, ACs)^[41]; 根据加热温度和形成过程, HAs 又可分为热生成 HAs 和热裂解 HAs 两类: 热生成 HAs 在 100~300℃下由美拉德反应形成, AIAs 通常是热生成 HAs; 热裂解 HAs 在 300℃以上由氨基酸或蛋白质热降解产生, ACs 通常是热裂解 HAs。大多数 ACs 需要在极高的温度下才能形成, 只有 β -吡啶类杂环胺可以在较低的温度下形成^[42]。

不同种类 HAs 所需的氨基酸等前体物存在差异。在模拟体系(PhIP: 苯丙氨酸/肌酸酐/葡萄糖; Harman、Norharman: 色氨酸/葡萄糖; MeIQ: 谷氨酰胺/巴豆醛/肌酸酐)中的研究发现^[43-44], 温度是 HAs 形成的决定性因素, 除 Harman 和 Norharman 外, 其他 HAs 都需要达到较高的温度才会显著形成。在一定范围内, MeIQ 的形成量随加热时间的延长而线性上升($r^2>0.98$, $P<0.0001$); 随体系 pH 的增加而线性下降($r^2=0.994$, $P=0.003$)。值得注意的是, 体系氧含量对 MeIQ 形成量的影响较大。这表明 MeIQ 等喹(啉)啶类 HAs 的形成可能非常依赖于某些氧化反应, 而当体系中氧含量过高时, 又会造成前体醛类物质氧化从而限制反应。目前关于体系中氧和醛类物质的相互作用以及氧含量对其他 HAs 形成的影响报道较少, 有待进一步研究。

2.2 杂环胺的抑制途径

多数 HAs 在低温下的形成量很低, 因此控制温度是抑制 HAs 的有效途径。对于低温形成的 HAs, 可以通过尽可能缩短热反应的时间来控制它们的含量。对于对体系中

氧含量依赖程度较高的 HAs, 在热反应装置中充入惰性气体等减少氧含量的方法可有效控制其形成。已有报道指出反复加热会显著增加食品中 HAs 的含量, 甚至还会形成更多的 HAs^[45-46], 所以在设计热反应香精的制备工艺时, 确保成品品质的前提下应尽量避免多次加热。研究表明, 氨基酸、香辛料、亲水胶体、天然多酚和蜂蜜等可以有效抑制热加工食品中各种 HAs 的形成, 表 2 归纳了各种外源添加抑制剂对热加工过程中不同种类 HAs 的抑制作用。一直以来, 很多对 HAs 外源抑制剂的研究都仅说明了某种香辛料或植物提取物等整体对 HAs 的抑制作用, 近年来, 更多的学者开始关注其中的特定成分并阐明其对 HAs 的抑制机制。

3 晚期糖基化终末产物

3.1 晚期糖基化终末产物的形成机制和规律

AGEs 是一系列结构复杂化合物的总称, 包括 CML、CEL、Pyr 等。美拉德反应是热加工食品中 AGEs 形成的重要途径^[56], 此外 AGEs 还可通过 Wolf、Namiki 和 Acetol 等途径^[57]形成, 如图 3 所示。

目前, 能够准确定量的 AGEs 仅有少数几种^[58]。其中, CML 和 CEL 在食品中的含量较高, 能很好地反映食品中 AGEs 的总量, 因此常被作为 AGEs 的标志物^[59]。由 CML 和 CEL 的结构可以看出, 赖氨酸是其必要的前体。研究表明^[60-61], 在赖氨酸/葡萄糖和赖氨酸/果糖体系下, CML 和 CEL 的形成量随着 pH 的升高而增加, 说明 AGEs 更容易在碱性环境下形成。这可能是由于碱性条件下, 赖氨酸的反应活性更强, 而开环式葡萄糖的比例增加也有利于反应的进行。在高温下, AGEs 的消除反应会更快地占据主导地位, 从而使 AGEs 形成量表现为减少。值得注意的是, 近年来人们发现

表 2 外源添加抑制剂对热加工过程中 HAs 的抑制作用
Table 2 Inhibitory effects of exogenous inhibitors on HAs during thermal processing

抑制剂	应用体系	添加量	抑制目标 HAs	抑制率/%	抑制机制	参考文献
甲硫氨酸	烤牛肉饼	1%	Harman+Norharman	100	清除自由基	[47]
组氨酸	烤牛肉饼	1%	Harman	60.59	清除自由基	[47]
脯氨酸	烤牛肉饼	1%	MeIQx	57.94	清除自由基	[47]
姜黄素	红烧肉	5%	Harman; Norharman	94.8; 49.56	抑制中间体; 直接消除终产物	[48]
酰化花青素	烤鸡胸肉饼	0.1 mg/mL	IQ; Harman; PhIP; AaC	34; 46; 54; 41	抑制前体(肌酸酐)、抗氧化	[49]
紫苏; 五香籽	煎鸡肉饼	0.2%	8 种 HAs 总量	43.83; 45.29	清除自由基	[50]
甘蔗糖蜜提取物	炸鸡翅	2 mg/L	8 种 HAs 总量	43.9	清除自由基、抗氧化、抑制美拉德反应(猜想)	[51]
黑胡椒	炸鱼片	1%	PhIP+MeIQx	100	抗氧化	[52]
4 种蜂蜜	烤牛肉	13.5%~14.5%	6 种 HAs 总量	57.22~95.14	抗氧化	[53]
茶多酚	烤羊肉饼	0.5%	MeIQx; PhIP; 4,8-DiMeIQx	16.7; 64.7; 31.1	抗氧化	[54]
羧甲基纤维素钠	烟熏鸡腿	2%	PhIP; Harman; Norharman	45.83; 21.82; 30.92	阻断关键中间体、抑制前体(Phe、肌酸酐)	[55]

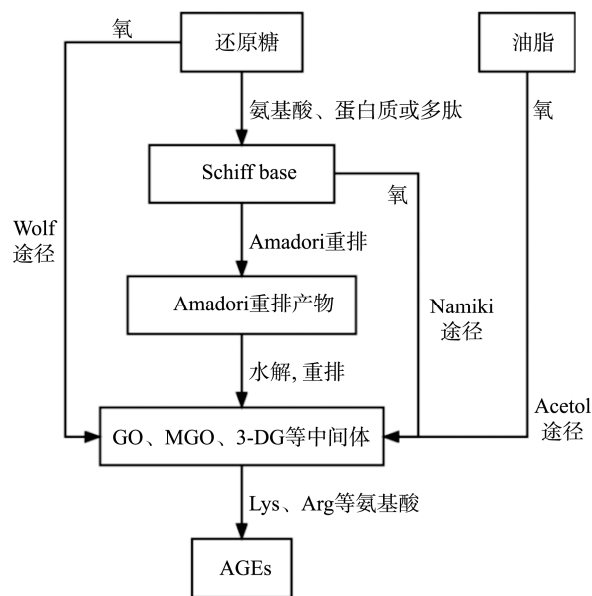


图 3 AGEs 的形成途径^[55-56]
Fig.3 Formation pathways of AGEs^[55-56]

AGEs 在高温和低温条件下发生的反应可能存在差异。有研究指出, 低温下葡萄糖会发生异构化从而促进 CML 的形成; 而高温下 CML 会与赖氨酸进一步加合, 转化为类黑素^[62], 从而含量下降。为了高效利用原料使风味物质充分形成, 热反应香精会在较高的温度下制备, 因此对于热反应香精, 应主要关注高温条件下 AGEs 在其中的形成和消减。

3.2 晚期糖基化终末产物的抑制途径

降低反应体系的 pH 可以抑制 AGEs 的形成。对于加

工温度和时间, 由于 AGEs 在高温条件下的特殊性, 需要进一步探究其在实际热反应香精体系中的形成规律, 找到一定温度下形成和消除的时间节点, 并依据这些结果来调整具体的加工条件和参数。有研究发现, 使用淀粉预处理可以降低食品热加工时 AGEs 的形成量: 一方面, 淀粉包裹在食品表面会减缓食品内部温度的上升^[63]; 另一方面, 电镜观察和二级结构分析表明淀粉的存在可以形成空间位阻, 降低还原糖与氨基酸的接触机会^[64]。在制备热反应香精时, 加入一些亲水胶体起到空间位阻作用, 可能会对 AGEs 有相似的抑制效果。研究表明, 添加亲水胶体、谷物提取物、氨基酸、维生素和抗氧化剂等均可有效抑制热加工过程中 AGEs 的形成, 表 3 归纳了各种外源添加抑制剂对热加工过程中不同种类 AGEs 的抑制作用。有学者对比了常规加热和微波加热方式对模拟体系中 CML 形成的影响, 结果发现微波加热方式下 CML 的累积速率远大于常规加热^[75]。有研究指出, 微波加热会促使体系中的 β -D-葡萄糖突变为 α -D-葡萄糖^[76], 从而更容易发生美拉德反应, 因此可加速 AGEs 的形成。这说明加工方式同样会对食品中危害物的形成产生影响, 开发新的加工方法也可能控制危害物产生。近年来, 越来越多的学者开始研究新的加工工艺来抑制食品中的 AGEs。有研究对真空低温烹饪法(sous vide, SV)进行了探究, 发现使用 SV 在真空下低温长时间处理后, 海鲜食品中 CEL 以及两种 AGEs 中间体的含量均显著低于使用传统蒸和煮的方式^[77]。

表 3 外源添加抑制剂对热加工过程中 AGEs 的抑制作用
Table 3 Inhibitory effects of exogenous inhibitors on AGEs during thermal processing

抑制剂	应用体系	添加量	抑制目标 AGEs	抑制率/%	抑制机制	参考文献
莲子莢低聚原花青素	酸奶	0.5 mg/mL	CML	29.4	抗氧化	[65]
色氨酸	BSA/Fru 模拟体系	1 mg/mL	CML; CEL	41.81; 38.41	加合阻断关键中间体	[66]
壳聚糖	蛋糕	0.5%	CML; CEL	51.68; 42.43	抗氧化、消除底物、阻断关键中间体	[67]
花生皮提取物	BSA/Glc 模拟体系	0.2 mg/mL	荧光性 AGEs 总含量	75	抑制前体、阻断关键中间体	[68]
表没食子儿茶素没食子酸	BSA/Glc/Cu ²⁺ 模拟体系	0.2 mg/mL	荧光性 AGEs 总含量	54.44	清除自由基、捕获金属离子	[69]
高原大麦全麦提取物	Lys/Glc 模拟体系	0.04 mg/mL	Pyr	52.03	抗氧化、阻断关键中间体	[70]
白藜芦醇	烘焙牛奶	0.1 μ mol/L	CML+CEL; Pyr	30; 100	阻断关键中间体	[71]
白藜芦醇	烘焙酸奶	0.1 μ mol/L	CML+CEL; Pyr	27; 100	阻断关键中间体	[71]
玉米丝提取物	亚油酸/酪蛋白/Glc 模拟体系	1.5 mL	CML	76.57	阻断关键中间体、抗氧化	[72]
维生素 B ₁ ; 儿茶素; 水杨酸	油炸方便面	0.6%; 0.06%; 0.06%	CML	17.24; 18.08; 9.78	抗氧化	[73]
褐藻多酚	BSA/Glc 模拟体系	100 μ g/g	荧光性 AGEs 总含量	30.33	竞争前体(Lys)、抗氧化	[74]
褐藻多酚	鱼肉肠	50 μ g/mL	荧光性 AGEs 总含量	41.91	竞争前体(Lys)、抗氧化	[74]

4 4-甲基咪唑

4.1 4-甲基咪唑的形成机制和规律

如图 4 所示, 4-MI 仅需热反应体系中存在丙酮醛 (methyl glyoxal, MGO) 前体和氨即可形成, 而还原糖在高温下会降解生成 MGO^[79]。研究发现^[80-81], 在葡萄糖/氨水模拟体系下, 温度越高, 4-MI 的消除反应就越快占据主导地位; 在葡萄糖/硫酸铵模拟体系下, 4-MI 的形成量随 pH 的升高而增加, 对 MGO 含量的分析显示酸性条件下体系中的 MGO 含量较低, 这可能是由于酸性条件下葡萄糖热解为 MGO 的过程受到抑制, 从而导致 4-MI 前体的含量降低。

4.2 4-甲基咪唑的抑制途径

使用较低的加热温度并尽可能缩短加热时间、将体系 pH 调至偏酸等均可抑制 4-MI 的形成。由于 4-MI 的前体 MGO 是 AA、CEL、MeIQx 等一些其他危害物的中间体, 故通过干预或阻断关键中间体途径抑制这些危害物的外源抑制剂理论上也可通过消除或抑制前体途径对 4-MI 有抑制作用。研究表明, 香辛料提取物、氨基酸、亲水胶体和一些矿

物质等作为外源添加剂均可有效抑制热加工过程中 4-MI 的形成,表 4 归纳了各种类型的抑制剂对 4-MI 的抑制作用。

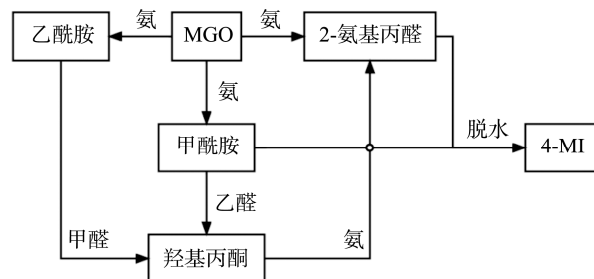
图 4 4-MI 的形成途径^[78]

Fig.4 Formation pathways of 4-MI^[78]

5 5-羟甲基糠醛

5.1 5-羟甲基糠醛的形成机制和规律

热加工过程中 HMF 主要通过美拉德反应和焦糖化反应形成,图 5 反映了 HMF 各形成途径之间的联系。值得注意的是, HMF 在食品储藏期间仍会继续累积^[86]。

表 4 外源添加抑制剂对热加工过程中 4-MI 的抑制作用
Table 4 Inhibitory effects of exogenous inhibitors on 4-MI during thermal processing

抑制剂	应用体系	添加量	4-MI 抑制率/%	抑制机制	参考文献
姜黄素	饼干	0.015%	51.55	阻断关键中间体、清除自由基、抗氧化	[38]
甘氨酸	Glc/氨水模拟体系	0.2 mol/L	52.5	竞争前体(氨)、抑制中间体	[80]
硫酸铁; 硫酸镁; 硫酸锌	Glc/氢氧化铵模拟体系	0.1 mol/L	80; 13; 17	抑制中间体	[82]
色氨酸; 半胱氨酸	Glc/氢氧化铵模拟体系	0.1 mol/L	26; 29	抑制中间体	[82]
阿拉伯胶	饼干	0.05 g	89.9	阻碍内部水分蒸发、减少传热	[83]

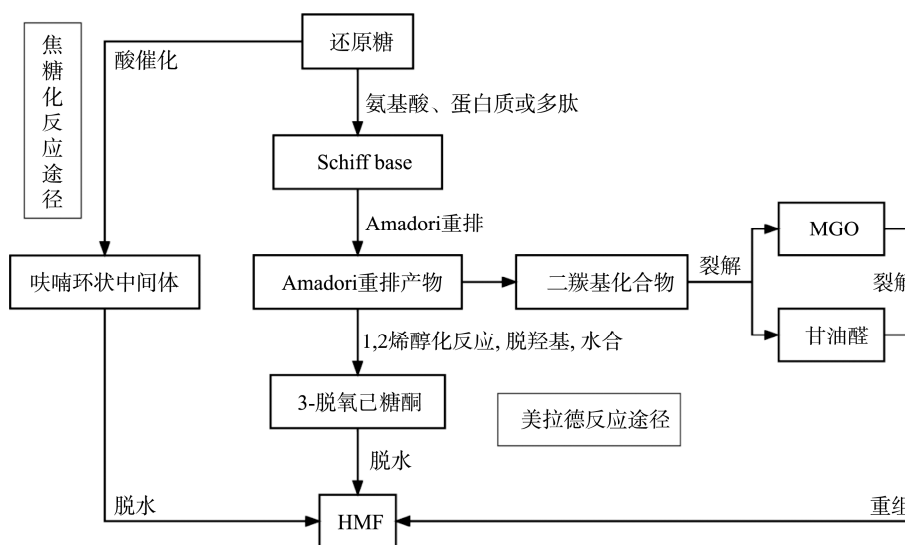
图 5 HMF 的形成途径^[84-85]

Fig.5 Formation pathways of HMF^[84-85]

研究表明^[87-88], 在葡萄糖/谷氨酸二肽模拟体系下, 低温加热时 HMF 的形成符合零级动力学($R^2=0.9819$; 0.9716); 而高温加热时 HMF 的形成则符合一级动力学($R^2=0.9617$; 0.9242 ; 0.9174)。在葡萄糖、果糖和半乳糖 3 种单糖模拟体系下, HMF 的形成量与单糖浓度近似呈正比, 但果糖浓度对 HMF 形成量的影响远大于葡萄糖和半乳糖。由此可见, 对于美拉德反应途径, 加热时间较短时 HMF 的形成更加依赖于温度, 加热时间越长则温度的影响作用就越凸显; 而对于焦糖化反应途径, 整体上加热温度对 HMF 形成的影响大于加热时间。由于热反应香精的制备反应时间往往不会太长, 所以在这种情况下不论哪种途径, 温度

都是 HMF 形成量的主要影响因素。因此, 控制反应温度可能是抑制热反应香精中 HMF 的首要措施。

5.2 5-羟甲基糠醛的抑制途径

在热加工过程中抑制 HMF 首先要在不影响产品品质的前提下尽可能降低加热温度, 其次需注意加热的时间不宜过长。对于热反应香精, 适当降低果糖在还原糖原料中的比例可以较好地抑制反应过程中 HMF 的形成。研究表明, 添加亲水胶体、抗氧化剂、天然黄酮、膳食纤维和一些氨基酸等可以有效抑制热加工过程中 HMF 的形成, 表 5 归纳了各种类型的抑制剂对 HMF 的抑制作用。

表 5 外源添加抑制剂对热加工过程中 HMF 的抑制作用
Table 5 Inhibitory effects of exogenous inhibitors on HMF during thermal processing

抑制剂	应用体系	添加量	HMF 抑制率/%	抑制机制	参考文献
组氨酸	Asn/Glc 模拟体系	0.02 mol/L	58	直接消除终产物(加合)	[89]
组氨酸	饼干	2%	90	直接消除终产物(加合)	[89]
海藻酸钠	炸薯条	1%	26.2	阻碍内部水分蒸发、减少传热	[90]
茶叶可溶性膳食纤维	饼干	1%	47.3	阻断关键中间体、清除自由基	[91]
表没食子儿茶素没食子酸酯	黑蒜	5%	50	抗氧化	[92]
木犀草素	Asn/Glc 模拟体系; Asn/Fru 模拟体系	10^{-7} mol/L	94.13; 76.33	抗氧化	[93]

目前已有较多关于食品储藏过程中 HMF 累积的报道。碳水化合物(尤其是果糖)含量较高的食品在储藏期间, 其中 HMF 的含量会持续上升, 例如蜂蜜^[94]、果汁^[95-96]和市售褐色酸奶^[97]等, 且储藏温度越高上升的速率越大。这可能是由于温度升高会加速食品中的还原糖转变为 HMF 以及有机酸降解为糠醛类物质的过程。热反应香精制备时其中的还原糖不会完全反应耗尽, 而剩余的糖在香精储藏过程中可能会形成 HMF。所以应将香精成品储藏在一个较低的温度下, 并制定相应的货架期以确保最终 HMF 的含量在可接受的范围内。

6 结束语

热反应香精制备过程中的各种伴随危害物具有不同的形成途径但可能有相同的前体或中间体。它们的抑制途径包括制备前优化原料的种类和配比, 以及对原料进行适当的预处理; 制备时根据目标危害物的形成规律来控制温度、时间等加工条件, 并使用一些外源添加抑制剂; 储藏时注意其中某些危害物的持续累积。此外, 积极开发新的加工方式可能也可以较好地达到抑制危害物的目的。

目前针对热反应香精制备过程伴随危害物的研究尚存在一定的不足, 下一步可以在以下几个方面着手深入研究: (1)其他工艺条件的影响: 虽然各种危害物的形成主要依赖于温度、时间、体系 pH 等工艺条件, 但一些其他的条件也可能对某些危害物的形成具有较大的影响, 例如体系中的氧含量等; (2)各种危害物的联动效应: 在热反应香精

制备的过程中, 各种危害物的形成和消除不是独立的, 而是存在交联。调整加工条件或使用外源抑制剂后, 各种危害物可能会出现“此消彼长”的情况。因此, 为了更加贴合热反应香精制备加工的实际, 需要建立同时形成多种危害物的模拟体系来研究它们之间的联动关系, 进而通过动力学建模等数学方法来对各种危害物的形成和消减进行预测, 并最终在实际热反应香精体系中验证; (3)危害物的抑制对产品品质的影响: 在应用抑制危害物的方法时, 可能对最终产品的品质存在一定的影响, 这既有可能是期望的也有可能是不期望的。对于热反应香精来说, 风味是最重要的, 如因抑制危害物而导致其风味严重劣化, 香精就失去了使用价值, 这是不可接受的; (4)其他潜在的危害物: 随着美拉德反应研究的深入、分离纯化技术的发展和检测技术的革新, 可能会在热反应香精和其他热加工食品中检测到更多危害物, 这些危害物的形成机理、形成规律和抑制途径等有待研究。

参考文献

[1] 穆旻, 刘华, 梁彦会, 等. 我国食品用香料香精管理现状、问题与对策[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(5): 36-42.
MU M, LIU H, LIANG YH, et al. Status, challenges and countermeasures of supervision on food flavorings in China [J]. J Food Sci Technol, 2022, 40(5): 36-42.
[2] 孙宝国. 香精概论: 生产、配方与应用(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
SUN BG. Introduction to Flavorings: production, formulation and application (Second Edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
[3] MOGOL BA, GOKMEN V. Thermal process contaminants: Acrylamide, chloropropanols and furan [J]. Curr Opin Food Sci, 2016, 7: 86-92.

- [4] HAMZALIOGLU A, GOKMEN V. Potential reactions of thermal process contaminants during digestion [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 106: 198–208.
- [5] ZHANG LJ, YANG LQ, WANG PP, *et al.* Research progress on the toxicity of acrylamide [J]. J Chin Instit Food Sci Technol, 2018, 18(8): 274–283.
- [6] DONG H, XIAN Y, LI H, *et al.* Potential carcinogenic heterocyclic aromatic amines (HAAs) in foodstuffs: Formation, extraction, analytical methods, and mitigation strategies [J]. Compr Rev Food Sci F, 2020, 19(2): 365–404.
- [7] CAO H, CHEN BH, INBARAJ BS, *et al.* Preventive potential and mechanism of dietary polyphenols on the formation of heterocyclic aromatic amines [J]. Food Front, 2020, 1(2): 134–151.
- [8] NIE CZP, LI Y, QIAN HF, *et al.* Advanced glycation end products in food and their effects on intestinal tract [J]. Crit Rev Food Sci, 2022, 62(11): 3103–3115.
- [9] FOTHERINGHAM AK, GALLO LA, BORG DJ, *et al.* Advanced glycation end products (AGEs) and chronic kidney disease: Does the modern diet AGE the kidney? [J]. Nutrients, 2022, 14(13): 2675.
- [10] WU CJ, WANG L, LI H, *et al.* Combination of solid-phase extraction with microextraction techniques followed by HPLC for simultaneous determination of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in beverages [J]. Food Chem, 2020, 305: 125389.
- [11] BRUSICK D, AARDEMA MJ, ALLABEN WT, *et al.* A weight of evidence assessment of the genotoxic potential of 4-methylimidazole as a possible mode of action for the formation of lung tumors in exposed mice [J]. Food Chem Toxicol, 2020, 145: 111652.
- [12] OU JY, ZHENG J, HUANG JQ, *et al.* Interaction of acrylamide, acrolein, and 5-hydroxymethylfurfural with amino acids and DNA [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(18): 5039–5048.
- [13] MARTINS F, ALCANTARA G, ANNA FS, *et al.* The role of 5-hydroxymethylfurfural in food and recent advances in analytical methods [J]. Food Chem, 2022, 395: 133539.
- [14] PIETROPAOLI F, PANTALONE S, CICHELLI A, *et al.* Acrylamide in widely consumed foods-A review [J]. Food Addit Contam A, 2022, 39(5): 853–887.
- [15] CONAN M, THERET N, LANGOUET, S, *et al.* Constructing xenobiotic maps of metabolism to predict enzymes catalyzing metabolites capable of binding to DNA [J]. BMC Bioinform, 2021, 22: 450.
- [16] BUCZKOWSKA M, PACIOREK K, KAPCINSKA A, *et al.* Caramel colors in terms of scientific research, with particular consideration of their toxicity [J]. Postep Hig Med Dosw, 2021, 75: 246–264.
- [17] 张莉莉, 孙颖, 孔琰, 等. 肉味香精中 5-羟甲基糠醛的含量测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 4021–4026.
- ZHANG LL, SUN Y, KONG Y, *et al.* Content determination of 5-hydroxymethylfurfural in meat flavors [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(10): 4021–4026.
- [18] 黄明泉. 热反应肉味香精中氯丙醇的形成与新产品开发研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- HUANG MQ. Study on chloropropanediol formation in thermo-reaction meat flavours and development of new meat flavours [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2012.
- [19] 武晓剑, 李琼. 高效液相色谱检测反应香精中的 2-氨基-N-甲基-5-苯基咪唑并吡啶(PhIP)方法研究[J]. 分析实验室, 2009, 28(3): 44–46.
- WU XJ, LI Q. Study on detection of 2-amino-1-methyl-6-phenyl-1-midazo[4,5-b]pyridine(PhIP) in process flavoring by HPLC [J]. Chin J Anal Lab, 2009, 28(3): 44–46.
- [20] YAYLAYAN VA, WNOROWSKI A, LOCAS CP. Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(6): 1753–1757.
- [21] MOTTRAM DS, WEDZICHA BL, DODSON AT. Acrylamide is formed in the Maillard reaction [J]. Nature, 2002, 419(6906): 448–449.
- [22] LIU Y, WANG P, CHEN F, *et al.* Role of plant polyphenols in acrylamide formation and elimination [J]. Food Chem, 2015, 186: 46–53.
- [23] 柴晓玲, 王佳蕊, 张云焕, 等. Glu-Asn 食品模拟体系中丙烯酰胺的形成规律[J]. 中国食品学报, 2018, 18(4): 7.
- CHAI XL, WANG JR, ZHANG YH, *et al.* Formation of acrylamide in the glucose-asparagine food model systems [J]. J Chin Instit Food Sci Technol, 2018, 18(4): 7.
- [24] CORRADINI MG, PELEG M. Linear and non-linear kinetics in the synthesis and degradation of acrylamide in foods and model systems [J]. Crit Rev Food Sci, 2006, 46(6): 489–517.
- [25] VLEESCHOUWER K, PLANCKEN I, LOEY A, *et al.* Impact of pH on the kinetics of acrylamide formation/elimination reactions in model systems [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(20): 7847–7855.
- [26] EHLING S, HENGEL M, SHIBAMOTO T. Formation of acrylamide from lipids [C]. 1st International Symposium on Chemistry and Safety of Acrylamide in Food, 2005.
- [27] EDOARDO C, TERESA O, OZGE C, *et al.* Lipid oxidation promotes acrylamide formation in fat-rich model systems [J]. Food Res Int, 2010, 43(4): 1021–1026.
- [28] AHMAD SNS, TARMIZI AHA, RAZAK RAA, *et al.* Selection of vegetable oils and frying cycles influencing acrylamide formation in the intermittently fried beef nuggets [J]. Foods, 2021, 10(2): 257.
- [29] NGUYEN KH, NIELSEN RH, MOHAMMADIFAR MA, *et al.* Formation and mitigation of acrylamide in oven baked vegetable fries [J]. Food Chem, 2022, 386: 132764.
- [30] NAN XP, WU Q, NAN SL, *et al.* Effect of oil oxidation on acrylamide formation in oil-rich model systems without the participation of reducing sugars [J]. J Food Protect, 2020, 83(2): 342–349.
- [31] YUAN B, MA PF, FAN YX, *et al.* Construction of *L*-asparaginase stable mutation for the application in food acrylamide mitigation [J]. Fermentation-Basel, 2022, 8(5): 218.
- [32] NAN XP, NAN SL, ZENG XP, *et al.* Inhibition kinetics and mechanism of glutathione and quercetin on acrylamide in the low-moisture Maillard systems [J]. J Food Protect, 2021, 84(6): 984–990.
- [33] LIU H, LI XN, YUAN Y. Mitigation effect of sodium alginate on acrylamide formation in fried potato chips system based on response surface methodology [J]. J Food Sci, 2020, 85(8): 2615–2621.
- [34] 刘健南, 王小博. 黑枸杞花青素抑制曲奇饼干中丙烯酰胺效果的研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(9): 146–150.
- LIU JN, WANG XB. Inhibitory effect of anthocyanin from lycium ruthenicum murray on acrylamide in cookies [J]. Food Res Dev, 2020, 41(9): 146–150.
- [35] LI XD, TENG WD, LIU GM, *et al.* Allicin promoted reducing effect of garlic powder through acrylamide formation stage [J]. Foods, 2022, 11(16): 2394.
- [36] 景雨纯, 马霞, 李小平, 等. 多酚对美拉德反应中丙烯酰胺的抑制率研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(2): 141–146.
- JING YC, MA X, LI XP, *et al.* Inhibition rate of polyphenols to acrylamide in Maillard reaction [J]. J Chin Cereal Oils Ass, 2020, 35(2): 141–146.
- [37] 刘李春, 蒋玉洁, 申明月, 等. 天然抗氧化剂对红烧肉烹饪过程中热加工危害物形成的控制[J]. 食品科学, 2021, 42(15): 50–57.
- LIU LC, JIANG YJ, SHEN MY, *et al.* Inhibitory effect of natural antioxidants on the formation of thermal processing hazards in red braised pork [J]. Food Sci, 2021, 42(15): 50–57.
- [38] XUE CY, LI Y, QUAN W, *et al.* Unraveling inhibitory effects of alpinia officinarum hance and curcumin on methylimidazole and acrylamide in cookies and possible pathways revealed by electron paramagnetic resonance [J]. Food Chem, 2022, 389: 133011.
- [39] 刘洁, 王亚丹, 满勇, 等. 甘氨酸和淀粉膜对面包中丙烯酰胺的协同控制作用[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 34–39.
- LIU J, WANG YD, MAN Y, *et al.* Synergistic effect of glycine and starch coating on reduction of acrylamide in bread [J]. Food Sci, 2018, 39(16): 34–39.

- [40] 周艳玲, 梁文娟, 高晴, 等. 氨基酸对葡萄糖-天冬酰胺模拟体系中丙烯酰胺形成的抑制作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(8): 2565–2572.
- ZHOU YL, LIANG WJ, GAO Q, *et al.* Inhibitory effects of amino acids on the formation of acrylamide in glucose-asparagine simulation system [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(8): 2565–2572.
- [41] SHENG W, ZHANG B, ZHAO QX, *et al.* Preparation of a broad-spectrum heterocyclic aromatic amines (HAAs) antibody and its application in detection of eight HAAs in heat processed meat [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(52): 15501–15508.
- [42] 程轶群, 雷阳, 周兴虎, 等. 传统肉制品中杂环胺研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(5): 316–327.
- CHENG YQ, LEI Y, ZHOU XH, *et al.* Heterocyclic amines in Chinese traditional meat products: A review [J]. Food Sci, 2022, 43(5): 316–327.
- [43] 刘甜甜, 姚瑶, 王未, 等. 模型体系中 PhIP、Norharman、Harman 3 种杂环胺的形成与抑制[J]. 肉类研究, 2020, 34(3): 1–7.
- LIU TT, YAO Y, WANG W, *et al.* Formation and inhibition of three heterocyclic amines, PhIP, norharman and Harman in a model system [J]. Meat Res, 2020, 34(3): 1–7.
- [44] ZAMORA R, LAVADO CM, HIDALGO FJ. Reactive carbonyls and the formation of the heterocyclic aromatic amine 2-amino-3,4-dimethylimidazo (4,5-f) quinoline (MeIQ) [J]. Food Chem, 2020, 324: 126898.
- [45] ZHOU YJ, ZHANG YX, DONG XW. Determination of heterocyclic amines in braised sauce beef and the effects of different cooking conditions on the formation of heterocyclic amines [J]. J Sci Food Agric, 2022, 102(2): 617–627.
- [46] ZHANG YX, ZHOU YJ. Formation of heterocyclic aromatic amines in spiced pork shoulder: Effects of heat treatment parameters and number of soup cycles [J]. J Food Compos Anal, 2022, 107: 104382.
- [47] 薛超轶, 梁玉桑, 吴家丽, 等. 氨基酸对烘烤牛肉饼中杂环胺的抑制作用[J]. 中国食品学报, 2021, 21(5): 203–211.
- XUE CY, LIANG YS, WU JL, *et al.* Inhibitory effect of amino acids on heterocyclic amines in roast beef patties [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2021, 21(5): 203–211.
- [48] WANG Q, LI J, LI KK, *et al.* Effects of turmeric on reducing heterocyclic aromatic amines in Chinese tradition braised meat products and the underlying mechanism [J]. Food Sci Nutr, 2021, 9(10): 5575–5582.
- [49] TENG H, MI YN, DENG HT, *et al.* Inhibitory effect of acylated anthocyanins on heterocyclic amines in grilled chicken breast patty and its mechanism [J]. Curr Res Food Sci, 2022, 5: 1732–1739.
- [50] KHAN A, LUO J, SHI HB, *et al.* Mitigation of heterocyclic amines by phenolic compounds in allspice and perilla frutescens seed extract: the correlation between antioxidant capacities and mitigating activities [J]. Food Chem, 2022, 368: 130845.
- [51] CHENG YQ, YU YJ, WANG C, *et al.* Inhibitory effect of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) molasses extract on the formation of heterocyclic amines in deep-fried chicken wings [J]. Food Control, 2021, 119: 107490.
- [52] BAO XX, MIAO JJ, FAN YX, *et al.* The effective inhibition of the formation of heterocyclic aromatic amines via adding black pepper in fried tilapia fillets [J]. J Food Process Pres, 2020, 44(5): e14435.
- [53] SHAMSUDIN S, SELAMAT J, SANNY M, *et al.* The inhibitory effects of heterotrigona itama honey marinades on the formation of carcinogenic heterocyclic amines in grilled beef satay [J]. Molecules, 2020, 25(17): 3874.
- [54] SHA L, LIU SS. Effect of tea polyphenols on the inhibition of heterocyclic aromatic amines in grilled mutton patties [J]. J Food Process Pres, 2022, 46: e16811.
- [55] ZHANG L, XIA XF, SUN FD, *et al.* Inhibitory effects of hydrocolloids on the formation of heterocyclic aromatic amines in smoked chicken drumsticks and the underlying mechanism [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107940.
- [56] 全威. 马铃薯制品中三类美拉德反应危害物的形成及其对健康的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- QUAN W. The formation and health effects of three kinds of maillard reaction harmful products from potato products [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [57] DONGEN K, KAPPETEIN L, ESTRUCH IM, *et al.* Differences in kinetics and dynamics of endogenous versus exogenous advanced glycation end products (AGEs) and their precursors [J]. Food Chem Toxicol, 2022, 164: 112987.
- [58] INAN-EROGLU E, AYAZ A, BUYUKTUNCER Z. Formation of advanced glycation endproducts in foods during cooking process and underlying mechanisms: a comprehensive review of experimental studies [J]. Nutr Res Rev, 2020, 33(1): 77–89.
- [59] 龚频, 裴舒亚, 韩业雯, 等. 食源性晚期糖基化终末产物对人体的健康危害研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 443–451.
- GONG P, PEI SY, HAN YW, *et al.* Research on the harm of food-derived advanced glycation end products to human health [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(6): 443–451.
- [60] 韩文凤, 华向美, 谭兴和. 基于焙烤食品的赖氨酸-葡萄糖模式反应体系中羧甲基赖氨酸的形成规律[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(12): 41–46.
- HAN WF, HUA XM, TAN XH. Formative regularity of N^ε-(1-carboxymethyl)-L-lysine in lysine-glucose model reaction system of baked food [J]. J Chin Cereal Oils Ass, 2019, 34(12): 41–46.
- [61] 刘春霞, 李巨秀. 加工条件对果糖-赖氨酸体系中羧甲基赖氨酸和羧乙基赖氨酸形成的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(11): 28–34.
- LIU CX, LI JX. The influence of processing conditions on the formation of N^ε-carboxymethyl-lysine(CML) and N^ε-(1-carboxyethyl)lysine (CEL) in fructose-lysine system [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2016, 16(11): 28–34.
- [62] DELATOUR T, HEGELE J, PARISOD V, *et al.* Analysis of advanced glycation endproducts in dairy products by isotope dilution liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. The particular case of carboxymethyllysine [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(12): 2371–2381.
- [63] 江洋, 时浩楠, 贾才华, 等. 外裹糊处理对油炸草鱼块的晚期糖基化终末产物的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(4): 121–127.
- JIANG Y, SHI HN, JIA CH, *et al.* Effect of batter treatment on the formation of advanced glycation end products of fried grass carp [J]. J Huazhong Agric Univ, 2020, 39(4): 121–127.
- [64] 宋小莉, 李普, 张秋婷, 等. 烘焙配方对 1,2-二羰基化合物及晚期糖基化终末产物的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(21): 140–147.
- SONG XL, LI P, ZHANG QT, *et al.* Effect of main baking ingredients on 1,2-dicarbonyl compounds and advanced glycation end products [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(21): 140–147.
- [65] FENG NJ, SHEN Y, HU CQ, *et al.* Inhibition of advanced glycation end products in yogurt by lotus seedpod oligomeric procyanidin [J]. Front Nutr, 2021, 8: 781998.
- [66] 刘炜妍, 郑晓燕, 杨旸, 等. 色氨酸抑制体外模型中晚期糖基化终末产物形成机理[J]. 食品科学, 2022, 43(1): 22–29.
- LIU WY, ZENG XY, YANG Y, *et al.* Inhibitory mechanism of tryptophan on the formation of advanced glycation end products *in vitro* [J]. Food Sci, 2022, 43(1): 22–29.
- [67] WANG SW, ZHENG LL, ZHENG XY, *et al.* Chitosan inhibits advanced glycation end products formation in chemical models and bakery food [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107600.
- [68] ZHAO L, ZHU XL, YU Y, *et al.* Comprehensive analysis of the anti-glycation effect of peanut skin extract [J]. Food Chem, 2021, 362: 130169.
- [69] ZHAO WB, CAI PJ, ZHANG N, *et al.* Inhibitory effects of polyphenols from black chokeberry on advanced glycation end-products (AGEs) formation [J]. Food Chem, 2022, 392: 133295.
- [70] ZHANG DW, ZHU P, HAN LX, *et al.* Highland barley and its by-products enriched with phenolic compounds for inhibition of pyrraline formation by scavenging alpha-dicarbonyl compounds [J]. Foods, 2021, 10(5): 1109.

- [71] YU H, ZHONG QL, GUO YH, *et al.* Potential of resveratrol in mitigating advanced glycation end-products formed in baked milk and baked yogurt [J]. Food Res Int, 2020, 133: 109191.
- [72] ZHANG DW, WANG YZ, LIU HL. Corn silk extract inhibit the formation of N-epsilon-carboxymethyllysine by scavenging glyoxal/methyl glyoxal in a casein glucose-fatty acid model system [J]. Food Chem, 2020, 309: 125708.
- [73] 豆康宁, 华向美, 黄亚男, 等. 工艺条件及添加剂对油炸方便面中羧甲基赖氨酸的抑制研究[J]. 食品科技, 2020, 45(5): 174-179.
- [74] DOU KN, HUA XM, HUANG YN, *et al.* Effect of process conditions and additives on formation of N-epsilon-(1-carboxymethyl)-L-lysine in fried instant noodles [J]. Food Sci Technol, 2020, 45(5): 174-179.
- [74] 张宇臣, 魏福, 朱莹, 等. 褐藻多酚对晚期糖基化终产物的抑制作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 805-810.
- [74] ZHANG YC, WEI F, ZHU Y, *et al.* Study on the inhibitory effects of brown algae polyphenols on advanced glycation end products [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(3): 805-810.
- [75] LI L, HAN LP, FU QY, *et al.* Formation and inhibition of N^ε-(carboxymethyl)lysine in saccharide-lysine model systems during microwave heating [J]. Molecules, 2012, 17(11): 12758-12770.
- [76] PAGNOTTA M, POOLEY CLF, GURLAND B, *et al.* Microwave activation of the mutarotation of α -D-glucose: An example of an intrinsic microwave effect [J]. J Phys Org Chem, 1993, 6(7): 407-411.
- [77] ZHOU PC, DONG SY, ZENG MY. Formation of N^ε-carboxymethyl-lysine and N^ε-carboxyethyl-lysine in pacific oyster (*Crassostrea gigas*) induced by thermal processing methods [J]. Front Nutr, 2022, 9: 883789.
- [78] MOON JK, SHIBAMOTO T. Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in Maillard reaction systems [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(2): 615-618.
- [79] USUI T, YANAGISAWA S, OHGUCHI M, *et al.* Identification and determination of alpha-dicarbonyl compounds formed in the degradation of sugars [J]. Biosci Biotech Bioch, 2007, 71(10): 2465-2472.
- [80] 庞美蓉. 美拉德反应伴生危害物甲基咪唑的形成及其控制技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [80] PANG MR. Formation mechanism and control of maillard reaction derived hazards-methylimidazoles [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [81] WU XN, KONG FS, HUANG MH, *et al.* Effects of pH on the formation of 4(5)-methylimidazole in glucose/ammonium sulfate and glucose/ammonium sulfite caramel model reactions [J]. Food Res Int, 2015, 76(3): 661-665.
- [82] SEO S, KA MH, LEE KG. Reduction of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in a caramel model system: influence of food additives [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(27): 6481-6486.
- [83] MOUSA RMA. Simultaneous mitigation of 4(5)-methylimidazole, acrylamide, and 5-hydroxymethylfurfural in ammonia biscuits by supplementing with food hydrocolloids [J]. Food Sci Nutr, 2019, 7(12): 3912-3921.
- [84] MARTINS FCOL, ALCANTARA GMRN, SILVA AFS, *et al.* The role of 5-hydroxymethylfurfural in food and recent advances in analytical methods [J]. Food Chem, 2022, 395: 133539.
- [85] MURKOVIC M, BORNIK MA. Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and 5-hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee [J]. Mol Nutr Food Res, 2007, 51(4): 390-394.
- [86] ANKIT C, VIKAS K, SATISH K, *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) formation, occurrence and potential health concerns: recent developments [J]. Toxin Rev, 2021, 40(4): 545-561.
- [87] 孙颖, 张莉莉, 张玉玉, 等. 葡萄糖-谷氨酸二肽模型体系中 5-羟甲基糠醛形成的动力学分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(6): 106-116.
- [87] SUN Y, ZHANG LL, ZHANG YY, *et al.* Kinetic analysis of 5-hydroxymethylfurfural formation in glucose-glutamate dipeptide model system [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2022, 22(6): 106-116.
- [88] 张玉玉, 张兴, 章慧莺, 等. 3 种单糖模拟体系中 5-羟甲基糠醛的形成动力学分析[J]. 食品科学, 2014, 35(17): 41-47.
- [88] ZHANG YY, ZHANG X, ZHANG HY, *et al.* Kinetic studies on 5-hydroxymethylfurfural formation in three kinds of monosaccharide solution model systems during thermal processing [J]. Food Sci, 2014, 35(17): 41-47.
- [89] ZHU YC, LUO YH, SUN GY, *et al.* The simultaneous inhibition of histidine on 5-hydroxymethylfurfural and acrylamide in model systems and cookies [J]. Food Chem, 2022, 370: 131271.
- [90] HUANG YS, LI MY, LU JN, *et al.* Inhibitory effect of hydrocolloids and ultrasound treatments on acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation in French fries [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107839.
- [91] MA YJ, HUANG HR, ZHANG Y, *et al.* Soluble dietary fiber from tea residues with inhibitory effects against acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation in biscuits: The role of bound polyphenols [J]. Food Res Int, 2022, 159: 111595.
- [92] LEE CH, CHEN YT, HSIEH HJ, *et al.* Exploring epigallocatechin gallate impregnation to inhibit 5-hydroxymethylfurfural formation and the effect on antioxidant ability of black garlic [J]. LWT-Food Sci Technol, 2020, 117: 108628.
- [93] 刘黄友. 天然植物黄酮对美拉德模拟体系中丙烯酰胺及 5-羟甲基糠醛的协同抑制研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [93] LIU HY. Inhibition of acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation by natural plant flavonoids in the Maillard systems [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [94] SERAGLIO SKT, BERGAMO G, MOLOGNONI L, *et al.* Quality changes during long-term storage of a peculiar Brazilian honeydew honey: "Bracatinga" [J]. J Food Compos Anal, 2021, 97: 103769.
- [95] TOBOLKOVA B, POLOVKA M, DASKO L, *et al.* Evaluation of qualitative changes of apple-beetroot juice during long-term storage at different temperatures [J]. J Food Meas Charact, 2020, 14(6): 3381-3388.
- [96] RANDHAWA MA, JAVED MS, AHMAD Z, *et al.* Amassing of hydroxymethylfurfural, 2-furfural and 5-methyl furfural in orange (*Citrus reticulata*) juice during storage [J]. Food Sci Technol, 2020, 40(2): 382-386.
- [97] 毕日秀, 芦晶, 张书文, 等. 市售褐色酸奶在不同贮藏条件下美拉德反应副产物变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(1): 116-124.
- [97] BI RX, LU J, ZHANG SW, *et al.* Changes of Maillard reaction by-products in brown yogurt under different storage conditions [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(1): 116-124.

(责任编辑: 韩晓红 黄周梅)

作者简介



王起帆, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与组分变化。

E-mail: 6210113213@stu.jiangnan.edu.cn



曾茂茂, 博士, 教授, 主要研究方向为食品加工与组分变化。

E-mail: mmzeng@jiangnan.edu.cn