

肉制品熟制过程中杂环胺控制技术研究进展

张根生, 王铁钧, 谢春丽, 倪雪, 丁一丹
(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 肉制品在高温熟制过程中, 其内源性成分形成许多毒性化合物, 其中包括杂环胺, 杂环胺具有强大的细菌诱变活性和致癌性, 在熟肉制品食用量逐年增加的情况下对人体存在健康风险。本文对近些年杂环胺的控制技术研究进展进行综述, 包括杂环胺的类别和结构差异、杂环胺的形成机理和影响因素, 并分别从不同方面概括其抑制手段和效果差异, 此外还介绍了杂环胺在人体内部的代谢消化情况, 为肉制品中杂环胺的抑制技术研究提供理论依据。

关键词: 肉制品; 杂环胺; 影响因素; 抑制; 研究进展

Recent Progress in Development of Control Technologies for Heterocyclic Amines during Cooking of Meat Products

ZHANG Gensheng, WANG Tiejun, XIE Chunli, NI Xue, DING Yidan
(College of Food Engineering, Harbin Commercial University, Harbin 150076, China)

Abstract: In the high temperature cooking process, endogenous components in meat products are converted into a variety of toxic compounds, including heterocyclic amines, which contain strong bacterial mutagenic activity and human carcinogenicity. Yearly increasing consumption of cooked meat products may pose a risk to consumer health. This review summarizes the recent progress in the development of control technologies for heterocyclic amines with a focus on the classification and structural variability and formation mechanism of heterocyclic amines as well as the factors influencing their formation. The control approaches to heterocyclic amines are described from various aspects and their efficiencies are compared. The digestion and metabolism characteristics of heterocyclic amines in the human body are presented as well. This review will hopefully provide a theoretical basis for the study of control technologies for heterocyclic amine in meat products.

Keywords: meat products; heterocyclic amines; factors; inhibition; recent progress

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20190516-108

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2019) 07-0067-07

引文格式:

张根生, 王铁钧, 谢春丽, 等. 肉制品熟制过程中杂环胺控制技术研究进展[J]. 肉类研究, 2019, 33(7): 67-73.

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20190516-108. <http://www.rlyj.net.cn>

ZHANG Gensheng, WANG Tiejun, XIE Chunli, et al. Recent progress in development of control technologies for heterocyclic amines during cooking of meat products[J]. Meat Research, 2019, 33(7): 67-73. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20190516-108. <http://www.rlyj.net.cn>

随着全世界肉制品消费需求的上涨, 肉类产品的安全问题被放在首位, 热加工肉制品产生的危害物杂环胺成为当今肉品研究领域的热点。肉类在熟制过程中热解产生20余种化合物, 这些化合物经过相互反应后形成了结合产物, 即杂环胺。杂环胺存在不同的结构和种类, 目前已经研究发现近30余种杂环胺的存在, 根据其结构的不同又大致分为氨基咪唑氮杂芳烃类(aminoimid-azole-azaarenes, AIAs)和氨基吡啶类(amino-carbolines)^[1]。

其中的2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5-*b*]吡啶(2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-*b*]pyridine, PhIP)是与人类癌症风险高度相关的物质, 并且在熟肉制品中的数量巨大^[2]。Felton等^[3]还发现, 氨基咪唑氮杂芳烃类杂环胺是沙门氏菌最有效的诱变剂之一。除此之外, 杂环胺还对人体具有一定的心脏毒性^[4]。本文从杂环胺的形成机理和影响因素出发, 重点阐述其抑制手段, 为肉制品杂环胺控制方法的研究提供参考。

收稿日期: 2019-05-16

第一作者简介: 张根生(1964—)(ORCID: 0000-0001-7779-4353), 男, 教授, 硕士, 研究方向为畜产品加工。

E-mail: zhanggsh@163.com

1 杂环胺的种类

杂环胺最早在1979年被Sugimura等^[5]发现,之后各类杂环胺也被相继研究并且根据不同的结构进行分类。Sugimura^[6]用英文缩写将各类常见杂环胺命名为:3-氨基-1,4-二甲基-5*H*-吡啶并[4,3-*b*]吲哚(3-amino-1,4-dimethyl-5*H*-pyrido[4,3-*b*]indole, Trp-P-1)、3-氨基-1-甲基-5*H*-吡啶并[4,3-*b*]吲哚(3-amino-1-methyl-5*H*-pyrido[4,3-*b*]indole, Trp-P-2)、2-氨基-6-甲基二吡啶[1,2- α :3',2'-*d*]咪唑(2-amino-6-methyldipyrido[1,2- α :3',2'-*d*]imidazole, Glu-P-1)、2-氨基二吡啶[1,2- α :3',2'-*d*]咪唑(2-aminodipyrido[1,2- α :3',2'-*d*]imidazole, Glu-P-2)、2-氨基-5-苯基吡啶(2-amino-5-phenylpyridine, Phe-P-1)、4-氨基-6-甲基-1*H*-2,5,10,10*b*-四氮蒽(4-amino-6-methyl-1*H*-2,5,10,10*b*-tetraazafluoranthene, Orn-P-1)、2-氨基-9*H*-吡啶[2,3-*b*]吲哚(2-amino-9*H*-pyrido[2,3-*b*]indole, A α C)、2-氨基-3-甲基-9*H*-吡啶[2,3-*b*]吲哚(2-amino-3-methyl-9*H*-pyrido[2,3-*b*]indole, MeA α C)、2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5-*f*]喹啉(2-amino-3-methylimidazo[4,5-*f*]quinoline, IQ)、2-氨基-3,4-二甲基咪唑并[4,5-*f*]喹啉(2-amino-3,4-dimethylimidazo[4,5-*f*]quinoline, MeIQ)、2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-3-methylimidazo[4,5-*f*]quinoxaline, IQx)、2-氨基-3,8-二甲基咪唑并[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-3,8-dimethylimidazo[4,5-*f*]quinoxaline, MeIQx)、2-氨基-3,4,8-三甲基咪唑并[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-3,4,8-trimethylimidazo[4,5-*f*]quinoxaline, 4,8-DiMeIQx)、2-氨基-3,7,8-三甲基咪唑并[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-3,7,8-trimethylimidazo[4,5-*f*]quinoxaline, 7,8-DiMeIQx)、2-氨基-1-甲基-6-苯基-咪唑[4,5-*b*]吡啶(2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-*b*]pyridine, PhIP)、2-氨基-1-甲基-6-(4-羟苯基)咪唑[4,5-*b*]吡啶(2-amino-1-methyl-6-(4-hydroxyphenyl)imidazo[4,5-*b*]pyridine, 4'-OH-PhIP)、4-氨基-1,6-二甲基-2-甲氨基-1*H*,6*H*-吡咯并[3,4-*f*]苯并咪唑-5,7-二酮(4-amino-1,6-dimethyl-2-methylamino-1*H*,6*H*-pyrrolo[3,4-*f*]benzimidazole-5,7-dione, Cre-P-1)、2-氨基-4-羟甲基-3,8-二甲基咪唑[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-4-hydroxymethyl-3,8-dimethylimidazo[4,5-*f*]quinoxaline, 4-CH₂OH-8-MeIQx)、2-氨基-1,7,9-三甲基咪唑[4,5-*g*]喹恶啉(2-amino-1,7,9-trimethylimidazo[4,5-*g*]quinoxaline, 7,9-DiMeIgQx)。而后人们又发现并命名了一些其他的杂环胺:2-氨基-1-甲基-咪唑[4,5-*f*]喹啉(2-amino-1-methyl-imidazo[4,5-*f*]quinoline, Iso-IQ)、2-氨基-3,8-二甲基-咪唑[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-3,8-dimethyl-imidazo[4,5-*f*]quinoxaline, 8-MeIQx)、2-氨基-3,4,7,8-

四甲基-咪唑[4,5-*f*]喹恶啉(2-amino-3,4,7,8-tetramethyl-imidazo[4,5-*f*]quinoxaline, TriMeIQx)、2-氨基-1,7-二甲基-咪唑[4,5-*g*]喹恶啉(2-amino-1,7-dimethyl-imidazo[4,5-*g*]quinoxaline, 7-MeIgQX)、2-氨基-1,6-二甲基咪唑[4,5-*b*]吡啶(2-amino-1,6-dimethylimidazo[4,5-*b*]pyridine, DMIP)、2-氨基-1,5,6-三甲基咪唑[4,5-*b*]吡啶(2-amino-1,5,6-trimethylimidazo[4,5-*b*]pyridine, 1,5,6-TMIP)、2-氨基-3,5,6-三甲基咪唑[4,5-*b*]吡啶(2-amino-3,5,6-trimethylimidazo[4,5-*b*]pyridine, 3,5,6-TMIP)、2-氨基-1,6-二甲基-咪唑[3,2-*e*]咪唑[4,5-*b*]吡啶(2-amino-1,6-dimethyl-furo[3,2-*e*]imidazo[4,5-*b*]pyridine, IFP)、1-甲基-9*H*-吡啶[3,4-*b*]吲哚(1-methyl-9*H*-pyrido[3,4-*b*]indole, Harman)、9*H*-吡啶[3,4-*b*]吲哚(9*H*-pyrido[3,4-*b*]indole, Norharman)、3,4-环戊烯酮-吡啶[3,2-*a*]咪唑(3,4-cyclopenteno-pyrido[3,2-*a*]carbazole, Lys-P-1)。不同种类杂环胺的反应产物和形成条件不同,氨基咪唑氮杂芳烃(2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5-*f*]喹啉(2-amino-3-methylimidazo[4,5-*f*]quinoline, IQ)类)以氨基酸、肌酸和葡萄糖为主要反应物,生成喹啉类、喹恶啉类和吡啶类;氨基咪唑类(非IQ类)主要以蛋白质或氨基酸为主要反应物,生成 α -咪唑类、 β -咪唑类、 γ -咪唑类和 δ -咪唑类^[7]。由于杂环胺是经过热化学反应形成的,所以反应温度的不同导致形成的杂环胺种类也不同^[8],温度在100~300℃时生成的主要为IQ类杂环胺,300℃以上则主要生成非IQ类杂环胺。

2 杂环胺的形成机理

杂环胺由杂环和含氮化合物组成,它主要依靠前体物质通过美拉德反应形成^[9],主要分为2类^[10-11]。IQ类杂环胺生成的加热反应机理如图1所示:游离的氨基酸、肌酸、葡萄糖或己糖参与反应^[12],温度高于100℃时脱水生成氨基咪唑,然后在美拉德反应的基础上进行Strecker降解,使氨基酸与 α -二羟基化合物反应生成醛类和 α -氨基酮,然后醛类与得到的乙烯基-吡啶、乙烯基-吡嗪及与肌酸转化成的肌酸酐混合后进行环化,得到杂环胺。此外, Pearson等^[13]还提出过另一种生成机理:生成的*N,N*-二烷基吡嗪离子来自于乙二醛单烷基亚胺,并通过由二乙醇醛氨基化合物形成的中间体氧化后生成自由基,再通过肌酸酐反应生成杂环胺化合物,但是这种机理目前还存在其他的争议。非IQ类杂环胺生成是通过热反应生成自由基进行的,首先利用葡萄糖重排反应将色氨酸在高温条件下进行重排^[14],形成Norharman并将产物脱水,然后环氧的孤对电子会辅助阿马多利产物发生消去反应,形成氧鎓离子,经过分子取代和环化形成四氢化- β -咪唑,再经氧化后形成氨基咪唑类杂环胺。

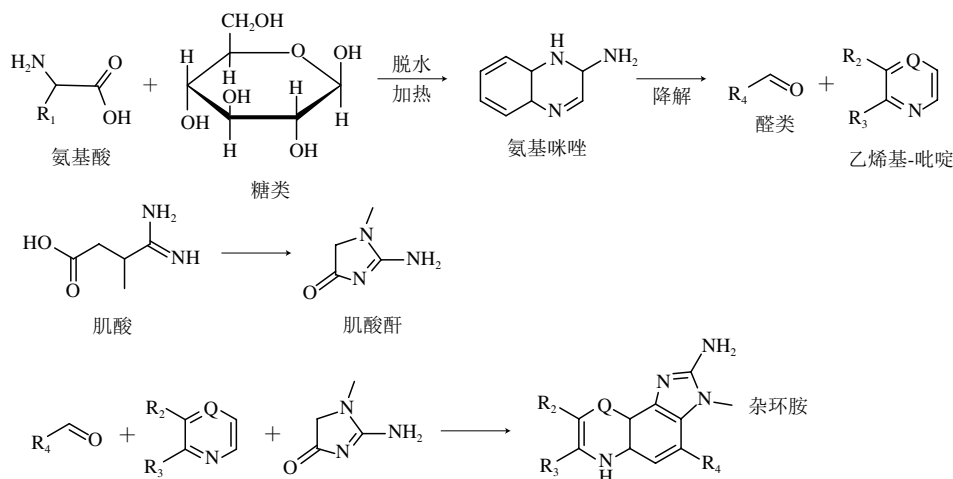


图1 IQ类杂环胺反应机理图

Fig. 1 IQ type heterocyclic amine reaction routes

3 影响杂环胺生成的因素

3.1 前体物质对杂环胺生成的影响

杂环胺的前体物质由氨基酸、肌酸和糖类组成，不同肉类所含有的一些前体物质含量也不同，Pais等^[15]通过建立干热模型模拟肉类中的杂环胺，研究证实肉类成分对杂环胺的形成起着至关重要的作用。Knize等^[16]研究表明，氨基酸与肉类诱变活性的程度有关，它的变化会影响肉类中诱变剂的数量及种类。色氨酸、赖氨酸和脯氨酸等可以阻止活性醛与肌酸酐反应形成杂环胺，但是某些种类的氨基酸对于杂环胺会起到相反的促进作用^[17]。Liao Guozhou等^[18]在蒸制生肉肉松的过程中发现，一旦杂环胺的生成数量呈上升趋势，那么氨基酸的数量一定呈直线下降的状态，由此可见，氨基酸在原料肉中的存在种类及数量水平与杂环胺的形成或抑制具有很高的相关性。肌酸属于存在于肉类中的一种含氮浸出物，在肉中会转变为肌酸酐，进而形成杂环胺。Lee等^[19]在熟制猪肉汁时发现，添加一定量的肌酐对杂环胺的形成影响较小。Puangsombat等^[20]测定多种不同类的肉类样本，发现其所含的肌酸含量不同，杂环胺的生成量也不同，选择肌酸含量较少的肉类熟制后也会产生较少的杂环胺。杂环胺的另一种前体物质糖类也是美拉德反应的重要参与物质，Zamora等^[21]研究表明，尽管糖类对杂环胺的形成促进作用程度较低，但是加大糖类含量会对杂环胺形成抑制。与氨基酸一样，Skog等^[22]研究表明，糖的种类对杂环胺的生成也有显著影响。Dennis等^[23]建立模型系统研究糖类对杂环胺形成的影响，并总结出乳糖对杂环胺化合物影响最大，而蔗糖对PhIP影响最大。因此糖含量不断增加时，杂环胺数量的增多也呈正相关指数关系。由此可见，前体物质的种类和其在肉中的含量对杂环胺的形成影响很大。

3.2 加工条件对杂环胺生成的影响

肉类是在高温熟制过程中形成的杂环胺，除了前体物质，加工条件也对杂环胺的生成有很大影响，加工条件又包括加热方式、加工时间和加工温度等。而相比于前体物质，加工条件更容易被改变，能够对杂环胺的形成进行更加快速、准确的控制。

3.2.1 加工时间和加工温度

Abdulkarim等^[24]研究发现，杂环胺的形成量在很大程度上取决于肉品的加工时间和温度。大部分肉类在高温条件下经过较长时间的烹饪后会产生更多的杂环胺。Gibis等^[25]将培根采用不同的时间及温度进行煎炸，结果表明，煎炸温度更高、时间更长的培根中含有更多的杂环胺。还有研究表明，加工温度对肉品中杂环胺形成的影响程度远大于加工时间。Arvidsson等^[26]研究表明，温度是杂环胺生成的关键，在加热牛肉样品过程中升高温度，杂环胺数量急剧增多，之后到达一定温度时，变化趋于稳定。肉制品在熟制加工过程中要精准掌控加工温度，尽量减少加工时间，才会尽可能减少杂环胺的生成。廖国周^[27]采用不同温度加工，用羊肉模型体系对杂环胺的形成动力学进行研究，结果发现，加热温度增加，杂环胺数量也增加，且呈正相关，为准一级反应。

3.2.2 加热方式

肉制品的加工方法有多种，煎炸、烧烤、烘烤类的加热方法温度较高，而蒸、煮、微波等方法的温度相对较低。Phillips^[28]研究表明，当肉类与明火接触进行熟制后，脂肪会分解，滴落在火源上，形成杂环胺，因此烧烤类加热方式产生杂环胺的主要原因是肉类与热源密切接触的后果。Oz等^[29]使用4种烹饪方式对烤肉进行不同程度的熟化，测得生成的杂环胺含量为0.05~0.93 ng/g，且随着熟化度的增加而增多。Özsaraç等^[30]研究表明，在影响杂环胺生成的因素中烹饪方法和条件是最重要的，

多纳烤肉串在中等蒸煮条件下杂环胺的生成量最低。Soladoye等^[31]采用微波蒸煮和煎炸2种方法对培根加热,对加热后产生的杂环芳香胺进行研究后发现,前者对杂环胺的形成影响较小,属于一种比较温和的加热方式。

3.3 水和脂肪含量对杂环胺生成的影响

肉类本身含有很多的水分,而水对于水溶性前体物质具有迁移作用,肉制品在加热烹调过程中蒸发出一定量的水分,附着在肉的表面,进而形成杂环胺。Skog等^[32]研究水对杂环胺形成的影响,将肉汁与蒸馏水按照一定比例混合成浓缩肉汁,置于试管中进行加热,并将试管分为加水试管和干燥试管,最后得到的杂环胺种类及数量各不相同,开放的加水试管中杂环胺含量相对较少。另一方面,干热生成的PhIP较多,而水热生成的IQx较多。Robbana-Barnat等^[33]研究表明,水是关键运输体,防止加热过程中水分的蒸发,可以有效降低食物中杂环胺的生成量。目前的研究表明,水的主要抑制机理是影响传热物质,还有一些水结构的化合物会影响前体物质转移到肉表面形成杂环胺。脂肪作为肉类在熟制过程中的传热物质,其含量的多少直接影响肉烹饪时间的长短,因此也会影响杂环胺的生成量。一般来说,脂肪含量越高,杂环胺生成量越大,而Jägerstad等^[34]发现,随着脂肪含量不断增加,极性MeIQx的含量也在增多,推断可能是自由基的作用,肉类以热传递的方式产生醛类或自由基,增加了杂环胺的生成量。

3.4 加工用油及辅料对杂环胺生成的影响

煎炸、烧烤肉类时需要用到不同种类的油,而其中含有不同的脂肪酸、软脂酸和硬脂酸等,因此采用不同的油加工出来的肉制品所含有的杂环胺数量也不同。Lu等^[35]研究用植物油当做脂肪替代物对杂环胺生成的影响,用橄榄油、葵花籽油和葡萄籽油代替肉类中的脂肪,并做成肉类样品进行烹调,对比后发现,用橄榄油和葵花籽油制作的肉类样品中没有MeIQ生成,葡萄籽油抑制了MeIQx和PhIP的生成,说明这3类食用油对杂环胺均有抑制效果,其中葡萄籽油更为突出。猜测原因可能是这3种油中含有的不饱和脂肪酸较多,会对杂环胺形成过程中的美拉德反应造成干扰,破坏反应的进行,因此起到抑制杂环胺形成的效果。Oz等^[36]研究共轭亚油酸对肉丸烧烤过程中杂环胺生成的影响发现,其具有明显的抑制效果,这是由于共轭亚油酸具有强大的抗氧化作用。植物油、葵花籽油、橄榄油、人造黄油和榛子油对杂环胺形成均能起到抑制效果,而椰子油、猪油及大豆油会产生促进作用。除了食用油外,一些肉类加工时会添加酱油等辅料,Alam Shah等^[37]使用酱油腌制鸡肉并进行焙烤,结果发现,添加酱油进行加工后的样品中杂环

胺含量均有明显提升,说明酱油会促进杂环胺的生成,要尽量避免添加或降低其添加量。

4 杂环胺的抑制手段

4.1 原料肉预处理

由于杂环胺的生成与前体物有直接关系,因此可以从原料出发,对其进行一定的加工处理后再进行烹饪。微波处理就是一种高效的预处理方法,微波可以使前体物含量较多的原料肉汁液浸出,使前体物减少,杂环胺生成量随之减少。Felton等^[38]用微波对牛肉饼进行预处理后发现,杂环胺的生成量降低为正常生成量的14%。Shabbir等^[39]研究热处理对肉蛋白等的影响发现,对肉类进行微波预处理再进行烹饪可以减少致突变化合物的形成。另一种原料肉的预处理方法是进行腌制,Jinap等^[40]将牛肉进行腌制后再熟制,结果表明,杂环胺生成抑制效果明显。研究者们对这种方法的抑制机理进行推测,一致认为这是由于腌制时肉类产品中肌酸的扩散使肉制品水分的损失变小,并能使产生杂环胺的肌酸最终含量减少,从而降低杂环胺生成量。

4.2 添加抗氧化剂

添加抗氧化剂被公认为是抑制杂环胺生成的最有效手段之一,它可以清除杂环胺形成过程中的自由基,破坏反应的进行。Rahman等^[41]研究表明,一部分合成的抗氧化剂很容易获得,并且在肉类产品加工前加入它们能够抑制杂环胺的生成。

4.2.1 添加黄酮类抗氧化剂

黄酮类化合物大多是从一些植物中提取的。辣椒素就是一种从辣椒植物中提取出的酚类黄酮物质,具有抗氧化活性。Zeng Maomao等^[42]研究辣椒素对烤牛肉饼中杂环胺形成量的影响,结果发现,辣椒素对其影响效果显著,抑制性强。Tengilimoglu-Metin等^[43]将不同含量的朝鲜蓟提取物添加到牛肉和鸡胸肉样品中进行烹饪,发现其对杂环胺既有抑制作用又有增进作用,但添加量为1%时抑制了98%的杂环胺生成,抑制效果最好。Keskekoglu等^[44]研究添加葡萄籽提取物对牛肉和鸡肉烹饪后杂环胺生成的影响,结果表明,添加葡萄籽提取物对牛肉和鸡肉中的杂环胺分别起到65%和37%的抑制作用。除此之外,竹叶黄酮提取物等其他富含黄酮的物质均可以用作肉制品加工的添加剂。

4.2.2 添加萜类抗氧化剂

萜类化合物也在自然界中广泛存在,而常见的用于抑制杂环胺生成的萜类物质就是香辛料。Khan^[45]用不同的调味品对鸡肉进行熟制,发现生成杂环胺的数量各不相同,其中一些调味品产生很好的抑制效果。Ünal等^[46]探讨丁香和肉桂几种不同的香辛料对烤肉时杂环胺生



成的影响,结果表明,其均降低了杂环胺化化合物的数量。Lu等^[47]研究不同香料对肉制品中杂环胺的抑制作用,结果表明,所有香料均能抑制其形成,其中姜粉的效果最好。虽然香辛料对杂环胺的生成存在抑制作用,但是它高度依赖于添加香辛料的种类和烹饪条件。另外,迷迭香酸、鼠尾草酸等也是萜类物质,均可以依靠其中的酚类通过电子转移清除自由基,从而抑制杂环胺的生成。

4.2.3 添加儿茶素类抗氧化剂

儿茶素是从茶叶等天然植物中提取出来的一种酚类物质,属于天然抗氧化剂,它能通过儿茶酸和儿茶精清除掉苯甲醛中间体,绿茶、蔷薇茶和玫瑰花茶等均含有儿茶素。Jamali等^[48]用玫瑰花茶提取物对牛肉馅饼进行处理,PhIP是样品中含有的主要杂环胺,处理后发现提取物对于PhIP有很强的抑制效果,温度在160、220℃时最有效。

4.3 添加有机硫化物

有机硫化物是一种能够有效抑制非酶褐变反应的物质,研究表明,大蒜、洋葱和柠檬汁均属于有机硫化物,并且添加后达到了预期的抑制效果,由于美拉德反应是杂环胺生成的关键步骤,硫化物通过其成分中的谷胱甘肽、L-半胱氨酸、L-胱氨酸和脱氧蒜素抑制诱变剂的形成,阻断美拉德反应,从而控制杂环胺生成。

4.4 添加化合物以捕捉苯乙醛

苯乙醛是PhIP形成过程中的中间体,研究发现,有许多化合物可以与之反应形成加合物,进而阻断杂环胺的生成。Wong等^[49]研究11种水溶性维生素对PhIP和MeIQx的抑制效果,发现其中的7种产生明显的效果。Zhou Bin等^[50]研究二氢杨梅素对杂环胺的影响,结果同样显示出良好的抑制作用,这表明通过捕捉或中断苯丙氨酸生成中间物来抑制杂环胺是可行的。

4.5 添加蛋白质和糖类

研究发现,向肉类中添加一定量的大豆蛋白后再进行加工可以一定程度减少杂环胺的生成,猜测可能是大豆蛋白增加了样品的持水量,从而使前体物质的转移变少,杂环胺的形成也就减少。糖等碳水化合物也是形成杂环胺的重要前体,例如,添加不同的低聚糖也会阻碍前体物质的运输,从而导致杂环胺的形成减少。Oz等^[51]向牛扒中添加不同水平的低、中分子质量壳聚糖,结果表明,在温度不同、添加的壳聚糖分子质量不同的多因素条件下,杂环胺的抑制率各不相同,说明这种抑制手段的效果取决于多个方面。

4.6 添加其他天然提取物和化合物

一些水果提取物中富含较多的酚类,可以抵制杂环胺生成。Sabally等^[52]将苹果皮提取物与牛肉饼混合进行油炸加工,统计分析后发现,PhIP和MeIQx含量降低50%以上。Khan等^[53]研究菊花提取物对山羊肉饼中杂环胺含

量的影响,结果表明,抑制率为14%~82%。Yu Di等^[54]用化学模型系统模拟甘蔗蜜糖提取物的抗氧化能力,模型中提取物样品表现出较高的抗氧化能力和杂环胺抑制能力。Gibis等^[55]将90%的牛肉样品和10%的纤维素稀释液混合后进行烤制,研究添加微晶纤维素或羧甲基纤维素对杂环胺形成的影响,结果表明,随着纤维素添加量增加,杂环胺形成量减少。

5 杂环胺的体外代谢

抑制杂环胺的目的是要尽可能减少人体对其的摄入量,但不是所有手段均能达到完全抑制的效果,人体仍会不可避免地吸收一小部分,这部分杂环胺就要经过人体代谢,应减小其产生的影响。Meurillon等^[56]发现,人体内只有0.5%~6.0%的杂环胺没有被代谢转化,并提出用乳酸杆菌进行灭活解毒、用天然植物成分抑制杂环胺的激活和咖啡成分解毒的方法。Gibis^[57]研究表明,杂环胺的代谢会受到酶活性的影响,控制酶与杂环胺结合形成加合物,可以减小杂环胺对人体造成的影响。Kim等^[58]运用体外实验研究肠道内的消化酶和细菌对杂环胺的代谢消化效果,表明对其抑制效果显著。因此,人体内的各种消化成分和天然成分均会起到抑制杂环胺的效果。

6 结 语

近些年研究出的杂环胺控制手段越来越多,本文阐述了杂环胺的种类及影响因素,抑制杂环胺主要从添加抗氧化剂、硫化物和其他天然提取物等方面出发。通过建立模型评价来代替实验研究是目前国外使用较多的方法,但还要不断优化。目前研究出的杂环胺抑制方法中,某些方法仍存在争议和不足,还需要更深层次的探究。如何安全、高效地在杂环胺形成过程中对其进行抑制是未来研究的一个突破口,还包括杂环胺生成时与其他有害物之间是否存在关联性的探究,综合分析并建立标准评价体系,从而有效保障人体健康。

参考文献:

- [1] LIAO Guozhou, WANG Guiying, XU Xinglian, et al. Effect of cooking methods on the formation of heterocyclic aromatic amines in chicken and duck breast[J]. Meat Science, 2010, 85(1): 149-154. DOI:10.1016/j.meatsci.2009.12.018.
- [2] ITO N, HASEGAWA R, SANO M, et al. A new colon and mammary carcinogen in cooked food, 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP)[J]. Carcinogenesis, 1991, 12(8): 1503-1506. DOI:10.1093/carcin/12.8.1503.
- [3] FELTON J S, KNIZE M G. Occurrence, identification, and bacterial mutagenicity of heterocyclic amines in cooked food[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology, 1991, 259(3/4): 205-217. DOI:10.1016/0165-1218(91)90118-6.

- [4] THORGEIRSSON U P, FARB A, VIRMANI R, et al. Cardiac damage induced by 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline in nonhuman primates[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, 102(2): 194-199. DOI:10.2307/3431611.
- [5] SUGIMURA T, NAGAO M, WEISBURG J H. Mutagenic factors in cooked foods[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1979, 6(3): 189-209. DOI:10.3109/10408447909037483.
- [6] SUGIMURA T. Overview of carcinogenic heterocyclic amines[J]. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 1997, 376(1/2): 211-219. DOI:10.1016/S0027-5107(97)00045-6.
- [7] 谢洋洋, 王小溪, 闫文杰, 等. 肉制品中杂环胺的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(15): 199-205.
- [8] ALAEJOS M S, AFONSO A M. Factors that affect the content of heterocyclic aromatic amines in foods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2011, 10(2): 52-108. DOI:10.1111/j.1541-4337.2010.00141.x.
- [9] CHENG K W, CHEN F, WANG M. Heterocyclic amines: chemistry and health[J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2010, 50(12): 1150-1170. DOI:10.1002/mnfr.200600086.
- [10] JÄGERSTAD M, REUTERSWÄRD A L, ÖSTE R, et al. Creatinine and Maillard reaction products as precursors of mutagenic compounds formed in fried beef[J]. *American Chemical Society*, 1983, 27: 507-519. DOI:10.1021/bk-1983-0215.ch027.
- [11] ÖZDESTAN Ö, KAÇAR E, KEŞKEKOĞLU H, et al. Development of a new extraction method for heterocyclic aromatic amines determination in cooked meatballs[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(1): 116-126. DOI:10.1007/s12161-013-9607-7.
- [12] TORIBIO F, MOYANO E, PUIGNOU L, et al. Ion-trap tandem mass spectrometry for the determination of heterocyclic amines in food[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 948(1): 267-281. DOI:10.1016/S0021-9673(01)01476-5.
- [13] PEARSON A M, CHEN C, GRAY J I, et al. Mechanism(s) involved in meat mutagen formation and inhibition[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1992, 13(2): 161-167. DOI:10.1016/0891-5849(92)90078-U.
- [14] MURKOVIC M. Formation of heterocyclic aromatic amines in model systems[J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 802(1): 3-10. DOI:10.1016/j.jchromb.2003.09.026.
- [15] PAIS P, SALMON C P, KNIZE M G, et al. Formation of mutagenic/carcinogenic heterocyclic amines in dry-heated model systems, meats, and meat drippings[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(3): 1098-1108. DOI:10.1021/jf980644e.
- [16] KNIZE M G, FELTON J S. Formation and human risk of carcinogenic heterocyclic amines formed from natural precursors in meat[J]. *Nutrition Reviews*, 2005, 63(5): 158-165. DOI:10.1111/j.1753-4887.2005.tb00133.x.
- [17] OVERVIK E, KLEMAN M, BERG I, et al. Influence of creatine, amino acids and water on the formation of the mutagenic heterocyclic amines found in cooked meat[J]. *Carcinogenesis*, 1989, 10(12): 2293-2301. DOI:10.1093/carcin/10.12.2293.
- [18] LIAO Guozhou, XU Xinglian, ZHOU Guanghong. Effects of cooked temperatures and addition of antioxidants on formation of heterocyclic aromatic amines in pork floss[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2009, 33(2): 159-175. DOI:10.1111/j.1745-4549.2008.00239.x.
- [19] LEE H, LIN M Y, CHAN S C. Formation and identification of carcinogenic heterocyclic aromatic amines in boiled pork juice[J]. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 1994, 308(1): 77-88. DOI:10.1016/0027-5107(94)90200-3.
- [20] PUANGSOMBAT K, GADGIL P, HOUSER T A, et al. Occurrence of heterocyclic amines in cooked meat products[J]. *Meat Science*, 2012, 90(3): 739-746. DOI:10.1016/j.meatsci.2011.11.005.
- [21] ZAMORA R, HIDALGO F J. 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP) formation and fate: an example of the coordinate contribution of lipid oxidation and Maillard reaction to the production and elimination of processing-related food toxicants[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(13): 9709-9721. DOI:10.1039/C4RA15371E.
- [22] SKOG K, JÄGERSTAD M. Effects of monosaccharides and disaccharides on the formation of food mutagens in model systems[J]. *Mutation Research*, 1990, 230(2): 263-272. DOI:10.1016/0027-5107(90)90064-b.
- [23] DENNIS C, KARIM F, SMITH J S. Evaluation of Maillard reaction variables and their effect on heterocyclic amine formation in chemical model systems[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(2): T472-T478. DOI:10.1111/1750-3841.12737.
- [24] ABDULKARIM B G, SMITH J S. Heterocyclic amines in fresh and processed meat products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(11): 4680-4687. DOI:10.1021/jf980175g.
- [25] GIBIS M, KRUIWANNUS M, WEISS J. Impact of different pan-frying conditions on the formation of heterocyclic aromatic amines and sensory quality in fried bacon[J]. *Food Chemistry*, 2015, 168: 383-389. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.074.
- [26] ARVIDSSON P, BOEKEL M A J S V, SKOG K, et al. Formation of heterocyclic amines in a meat juice model system[J]. *Journal of Food Science*, 1999, 64(2): 216-221. DOI:10.1111/j.1365-2621.1999.tb15868.x.
- [27] 廖国周. 烧烤肉制品中杂环胺形成规律研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [28] PHILLIPS D H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet[J]. *Mutation Research*, 1999, 443(1/2): 139-147. DOI:10.1016/S1383-5742(99)00016-2.
- [29] OZ F, YUZER M O. The effects of cooking on wire and stone barbecue at different cooking levels on the formation of heterocyclic aromatic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in beef steak[J]. *Food Chemistry*, 2016, 203: 59-66. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.02.041.
- [30] ÖZSARAC N, KOLSARICI N, DEMIROK SONCU E, et al. Formation of heterocyclic aromatic amines in doner kebab cooked with different methods at varying degrees of doneness[J]. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2019, 36(2): 225-235. DOI:10.1080/19440049.2018.1562230.
- [31] SOLADOYE O P, SHAND P, DUGAN M E R, et al. Influence of cooking methods and storage time on lipid and protein oxidation and heterocyclic aromatic amines production in bacon[J]. *Food Research International*, 2017, 99: 660-669. DOI:10.1016/j.foodres.2017.06.029.
- [32] SKOG K, SOLYAKOV A, JÄGERSTAD M. Effects of heating conditions and additives on the formation of heterocyclic amines with reference to amino-carbolines in a meat juice model system[J]. *Food Chemistry*, 2000, 68(3): 299-308. DOI:10.1016/s0308-8146(99)00195-8.
- [33] ROBBANA-BARNAT S, RABACHE M, RIALLAND E, et al. Heterocyclic amines: occurrence and prevention in cooked food[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1996, 104(3): 280-288. DOI:10.1289/ehp.96104280.
- [34] JÄGERSTAD M, SKOG K, ARVIDSSON P, et al. Chemistry, formation and occurrence of genotoxic heterocyclic amines identified in model systems and cooked foods[J]. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-*



- Untersuchung und-Forschung A, 1998, 207(6): 419-427. DOI:10.1007/s002170050355.
- [35] LU F, KUHNLE G K, CHENG Q. Vegetable oil as fat replacer inhibits formation of heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in reduced fat pork patties[J]. Food Control, 2017, 81: 113-125. DOI:10.1016/j.foodcont.2017.05.043.
- [36] OZ F, CAKMAK I H. The effects of conjugated linoleic acid usage in meatball production on the formation of heterocyclic aromatic amines[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 65: 1031-1037. DOI:10.1016/j.lwt.2015.09.040.
- [37] ALAM SHAH S, SELAMAT J, HAQUE AKANDA M J, et al. Effects of different types of soy sauce on the formation of heterocyclic amines in roasted chicken[J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2018, 35(5): 870-881. DOI:10.1080/19440049.2018.1440639.
- [38] FELTON J S, FULTZ E, DOLBEARE F A, et al. Effect of microwave pretreatment on heterocyclic aromatic amine mutagens/carcinogens in fried beef patties[J]. Food and Chemical Toxicology, 1994, 32(10): 897-903. DOI:10.1016/0278-6915(94)90087-6.
- [39] SHABBIR M A, RAZA A, ANIUM F M, et al. Effect of thermal treatment on meat proteins with special reference to heterocyclic aromatic amines (HAAs)[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(1): 82-93. DOI:10.1080/10408398.2011.647122.
- [40] JINAP S, IQBAL S Z, SELVAMR M P. Effect of selected local spices marinades on the reduction of heterocyclic amines in grilled beef[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(2): 919-926. DOI:10.1016/j.lwt.2015.04.047.
- [41] RAHMAN U U, SAHAR A, KHAN M I, et al. Production of heterocyclic aromatic amines in meat: chemistry, health risks and inhibition: a review[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(1): 229-233. DOI:10.1016/j.lwt.2014.06.005.
- [42] ZENG Maomao, ZHANG Mengru, HE Zhiyong, et al. Inhibitory profiles of chilli pepper and capsaicin on heterocyclic amine formation in roast beef patties[J]. Food Chemistry, 2016, 221: 404-411. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.10.061.
- [43] TENGILIMOGLU-METIN M M, HAMZALIOGLU A, GOKMEN V, et al. Inhibitory effect of hawthorn extract on heterocyclic aromatic amine formation in beef and chicken breast meat[J]. Food Research International, 2017, 134: 68-75. DOI:10.1016/j.foodres.2017.06.044.
- [44] KESKEKOGLU H, UREN A. Inhibitory effects of grape seed extract on the formation of heterocyclic aromatic amines in beef and chicken meatballs cooked by different techniques[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(Suppl 1): S722-S734. DOI:10.1080/10942912.2017.1308956.
- [45] KHAN M R. Influence of food condiments on the formation of carcinogenic heterocyclic amines in cooked chicken and determination by LC-MS/MS[J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2015, 32(3): 307-314. DOI:10.1080/19440049.2015.1008057.
- [46] ÜNAL K, KARAKAYA M, ÖZ F. The effects of different spices and fat types on the formation of heterocyclic aromatic amines in barbecued sucuk[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 98(2): 719-725. DOI:10.1002/jsfa.8519.
- [47] LU F, KUHNLE G K, CHENG Q. The effect of common spices and meat type on the formation of heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in deep-fried meatballs[J]. Food Control, 2018, 92: 399-411. DOI:10.1016/j.foodcont.2018.05.018.
- [48] JAMALI M A, ZHANG Y, TENG H, et al. Inhibitory effect of rosa rugosa tea extract on the formation of heterocyclic amines in meat patties at different temperatures[J]. Molecules, 2016, 21(2): 173. DOI:10.3390/molecules21020173.
- [49] WONG D, CHENG K W, WANG M F. Inhibition of heterocyclic amine formation by water-soluble vitamins in Maillard reaction model systems and beef patties[J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 760-766. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.01.089.
- [50] ZHOU Bin, ZHAO Yueliang, WANG Xichang, et al. Unravelling the inhibitory effect of dihydromyricetin on heterocyclic aromatic amines formation[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 98(5): 1988-1994. DOI:10.1002/jsfa.8682.
- [51] OZ F, KIZIL M, CAKMAK I H, et al. The effect of direct addition of conjugated linoleic acid on the formation of heterocyclic aromatic amines in beef chops[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2015, 39(6): 2820-2833. DOI:10.1111/jfpp.12533.
- [52] SABALLY K, SLENO L, JAUFRIT J A, et al. Inhibitory effects of apple peel polyphenol extract on the formation of heterocyclic amines in pan fried beef patties[J]. Meat Science, 2016, 117: 57-62. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.02.040.
- [53] KHAN I A, LIU D M, YAO M J, et al. Inhibitory effect of *Chrysanthemum morifolium* flower extract on the formation of heterocyclic amines in goat meat patties cooked by various cooking methods and temperatures[J]. Meat Science, 2019, 147: 70-81. DOI:10.1016/j.meatsci.2018.08.028.
- [54] YU Di, YU Shujuan. Effects of some cations on the formation of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP) in a model system[J]. Food Chemistry, 2016, 201: 46-51. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.01.066.
- [55] GIBIS M, WEISS J. Inhibitory effect of cellulose fibers on the formation of heterocyclic aromatic amines in grilled beef patties[J]. Food Chemistry, 2017, 229: 828-836. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.02.130.
- [56] MEURILLON M, ENGEL E. Mitigation strategies to reduce the impact of heterocyclic aromatic amines in proteinaceous foods[J]. Trends in Food Science and Technology, 2016, 50: 70-84. DOI:10.1016/j.tifs.2016.01.007.
- [57] GIBIS M. Heterocyclic aromatic amines in cooked meat products: causes, formation, occurrence, and risk assessment[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2016, 15(2): 269-302. DOI:10.1111/1541-4337.12186.
- [58] KIM H S, HUR S J. Changes in the mutagenicity of heterocyclic amines, nitrite, and *N*-nitroso compound in pork patties during *in vitro* human digestion[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 92: 47-53. DOI:10.1016/j.lwt.2018.01.079.