

多酚类化合物对杂环胺生成影响的研究进展

胡晓婷 焦 叶 程云辉

(长沙理工大学食品与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 杂环胺类化合物(heterocyclic amines, HCAs)是在食品热加工过程中产生的一类有害物质, 具有致突变性和致癌性, 能够增加人类罹患多种癌症的风险。因此, 长期以来, 有效抑制杂环胺的生成一直是食品科学领域的研究热点。聚焦于近 5 年的研究成果, 系统分析了多酚类化合物及富含多酚的植物提取物和香辛料等物质对杂环胺生成的影响, 以及这些物质对杂环胺生成的调控机制, 并对多酚类化合物在杂环胺减控领域的未来发展方向进行了展望。

关键词: 杂环胺; 多酚类化合物; 抑制; 机制

Research progress on the effects of polyphenolic compounds on the formation of heterocyclic amines

HU Xiaoting JIAO Ye CHENG Yunhui

(School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: Heterocyclic amines (HCAs) are harmful compounds generated during the thermal processing of food, possessing mutagenic and carcinogenic properties that increase the risk of multiple cancers in humans. Therefore, effectively inhibiting the formation of HCAs has long been a research focus in the field of food science. Focusing on research achievements from the past five years, this review systematically analyzes the effects of polyphenolic compounds, polyphenol-rich plant extracts, and spices on the formation of HCAs, as well as the regulatory mechanisms involved. Furthermore, the future development directions of polyphenolic compounds in the mitigation of HCAs are discussed.

Keywords: heterocyclic amines; polyphenolic compounds; inhibition; mechanism

杂环胺(heterocyclic amines, HCAs)是多环芳香烃类化合物, 广泛存在于热加工食品中, 尤其是富含蛋白质的食品, 其毒性主要表现为致突变性和致癌性。流行病学研究^[1]表明, 杂环胺是诱发乳腺癌、胃癌、结肠癌、胰腺癌及前列腺癌等多种癌症的重要因素之一。目前, 在食品中添加外源物质已成为减少杂环胺生成的重要手段。其中, 多酚类化合物因具有良好的抗氧化活性而备受关注^[2]。基于此, 文章拟从多酚类化合物的角度出发, 综述近几年天然多酚类化合物、多酚复合物、植物提取物和香辛料对杂环胺生成的影响及其作用机制, 旨在为后续相关研究提供参考, 推动杂环胺高效减控技术创新。

1 杂环胺的分类与生成机制

根据结构特点, 杂环胺可分为氨基-咪唑-氮杂芳烃类(amino-imidazo-azaarenes, AIAs)和氨基吡啶类(amino-carbolines, ACs)^[3], 如表 1 所示。AIAs 类杂环胺具有 *N*-甲基-氨基咪唑核心结构, 可进一步细分为喹啉类、喹啉类及吡啶类。此类杂环胺大多在典型的烹饪/油炸温度下(约 200 °C)生成, 故也被称为“热型杂环胺”(thermal HCAs)^[4]。ACs 类杂环胺可细分为 α -吡啶类、 β -吡啶类、 γ -吡啶类及其他吡啶类。ACs 类杂环胺可由氨基酸或蛋白质直接热解生成, 通常其形成温度高于 250 °C, 故也被称为“热解型杂环胺”(pyrolytic HCAs)^[3]。但有研

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(编号: 24A0239); 国家自然科学基金项目(编号: 32102114)

通信作者: 焦叶(1989—), 女, 长沙理工大学副教授, 博士。E-mail: jiaoye@csust.edu.cn

收稿日期: 2024-03-28 **改回日期:** 2025-05-30

引用格式: 胡晓婷, 焦叶, 程云辉. 多酚类化合物对杂环胺生成影响的研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(8): 225-235.

Citation: HU Xiaoting, JIAO Ye, CHENG Yunhui. Research progress on the effects of polyphenolic compounds on the formation of heterocyclic amines[J]. Food & Machinery, 2025, 41(8): 225-235.

表 1 常见杂环胺的分类与结构

Table 1 Classification and structures of common heterocyclic amines

分类	中文名称	英文缩写	结构式	R ₁	R ₂	R ₃
喹啉类	2-氨基-3-甲基-3H-咪唑并[4,5- <i>f</i>]喹啉	IQ		H	H	CH ₃
	2-氨基-3,4-二甲基咪唑并[4,5- <i>f</i>]喹啉	MeIQ		H	CH ₃	CH ₃
	2-氨基-1-甲基咪唑并[4,5- <i>b</i>]喹啉	IQ[4,5- <i>b</i>]		H	CH ₃	CH ₃
喹喔啉类	2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5- <i>f</i>]喹喔啉	IQx		H	H	H
	2-氨基-3,8-二甲基咪唑并[4,5- <i>f</i>]喹喔啉	8-MeIQx		CH ₃	H	H
	2-氨基-3,4,8-三甲基咪唑并[4,5- <i>f</i>]喹喔啉	4,8-DiMeIQx		CH ₃	H	CH ₃
	2-氨基-3,7,8-三甲基咪唑并[4,5- <i>f</i>]喹喔啉	7,8-DiMeIQx		CH ₃	CH ₃	H
	2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5- <i>b</i>]吡啶	PhIP		H		
α-咔啉类	2-氨基-1-甲基-6-(4'-羟苯基)-咪唑并[4,5- <i>b</i>]吡啶	4'-OH-PhIP		OH		
	2-氨基-9H-吡啶并[2,3- <i>b</i>]吡啶	AαC		H		
β-咔啉类	2-氨基-3-甲基-9H-吡啶并[2,3- <i>b</i>]吡啶	MeAαC		CH ₃		
	9H-吡啶并[3,4- <i>b</i>]吡啶	Norharman		H		
γ-咔啉类	1-甲基-9H-吡啶并[3,4- <i>b</i>]吡啶	Harman		CH ₃		
	3-氨基-1,4-二甲基-5H-吡啶[4,3- <i>b</i>]吡啶	Trp-P-1		CH ₃		
	3-氨基-1-甲基-5H-吡啶[4,3- <i>b</i>]吡啶	Trp-P-2		H		
其他咔啉类	2-氨基-5-苯基吡啶	Phe-P-1				

究^[5]表明,即使加工温度低于 100 ℃,杂环胺也可以在肉类制品中生成。

杂环胺的生成机制复杂,只有部分杂环胺的生成途径研究较为深入。在加热条件下,氨基酸与还原糖通过美拉德反应和 Strecker 降解生成醛类、吡嗪或吡啶中间体,这些中间体与肌酸酐发生羟醛缩合反应,经羰基与氨基的亲核加成及脱水过程,最终生成喹喔啉或喹啉类杂环胺^[6]。此外,在加热的环境下,还原糖与氨基酸会发生氧化反应,进而生成烷基吡啶自由基以及二烷基吡嗪自由基。这些自由基极具反应活性,它们可能与醛类物质以及肌酸酐进一步发生化学反应,形成喹喔啉或喹啉类杂环胺^[4]。PhIP 是吡啶类杂环胺中的代表性物质,其形成途径较为清楚。苯丙氨酸经 Strecker 降解转化为苯乙醛,

与肌酸酐发生反应并脱水生成羟醛缩合物,再与苯乙醛和肌酸酐发生反应生成 PhIP^[7]。除苯丙氨酸外,酪氨酸、亮氨酸、异亮氨酸也是 PhIP 生成的重要前体物质^[8]。

ACs 类杂环胺中,目前仅有 β-咔啉类中的 Harman 和 Norharman 的形成机制较为明确,主要有两种生成机制观点:① 色氨酸等前体物质通过皮克泰—斯宾格勒(Pictet-Spengler)反应生成 1,2,3,4-四氢化-β-咔啉-3-羧酸 (THCA) 和 1-甲基-1,2,3,4-四氢化-β-咔啉-3-羧酸 (MTCA),这两种中间产物再经氧化和脱羧等反应转化为 Harman 和 Norharman;② 色氨酸经 Amadori 重排后,在环氧孤对电子协助作用下,通过 β-消除生成共轭鎓离子中间体,该中间体经分子内的亲核取代最终形成 Harman 和 Norharman^[9]。

2 多酚类化合物对杂环胺生成的影响

多酚类化合物具有一个或多个芳香环与一个或多个羟基,按其结构差异可分为黄酮、酚酸、二苯乙烯、木脂素、单宁等^[10]。目前,关于多酚类化合物抑制杂环胺生成的作用机制的研究主要集中在以下两个方面。首先,多酚类化合物能够与加工过程中产生的自由基发生反应,减少自由基的生成和积累,进而抑制了由自由基介导的杂环胺形成反应^[11];同时,多酚类化合物还能通过清除过氧化物和其他氧化剂,保护食物中的其他成分不受氧化

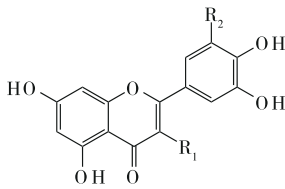
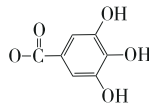
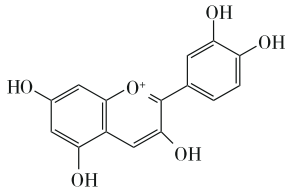
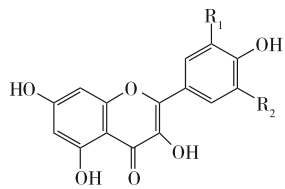
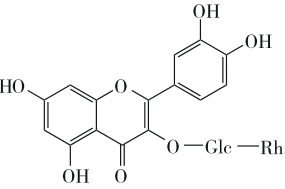
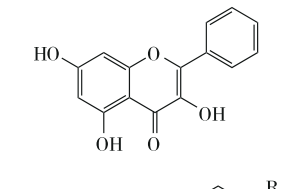
损害^[12]。其次,多酚类化合物能够直接与杂环胺的前体物质或中间体结合,形成加合物,进而阻断杂环胺的形成路径,例如,异鼠李素能够与苯乙醛反应生成8-C-(*E*-苯乙烯基)异鼠李素和6-C-(*E*-苯乙烯基)异鼠李素阻断PhIP的生成^[11]。

2.1 黄酮类化合物

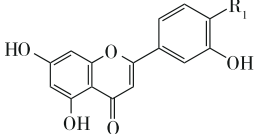
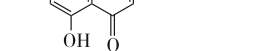
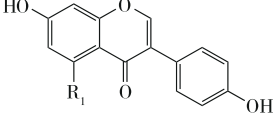
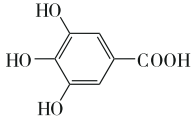
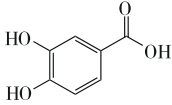
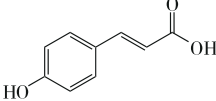
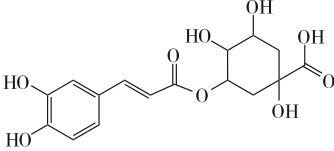
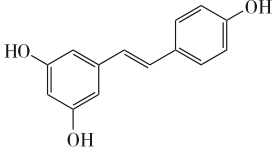
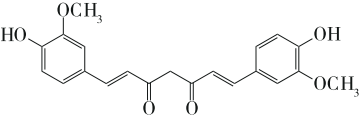
黄酮类化合物通常由2个芳香环(A环和B环)组成,并通过由3个碳组成的C环链相连,如表2所示。根据C环的结构差异,可将黄酮类化合物进一步分为黄酮、黄酮醇、黄烷酮、黄烷醇、异黄酮和花青素类化合物^[13]。

表2 多酚类化合物的分类与结构

Table 2 Classification and structures of polyphenolic compounds

植物多酚	分类	化合物名称	结构式	R ₁	R ₂
黄酮类化合物	黄烷醇类	表儿茶素		H	H
		表没食子儿茶素		H	OH
		表儿茶素没食子酸酯			H
		表没食子儿茶素没食子酸酯			OH
	花青素类	矢车菊素			
	黄酮醇类	山奈酚		H	H
		槲皮素		OH	H
		杨梅素		OH	OH
		芦丁			
	黄酮类	高良姜素			
		芹菜素		OH	H
		木犀草素		OH	OH

续表 2

植物多酚	分类	化合物名称	结构式	R ₁	R ₂
	黄烷酮类	柚皮素		H	
		橙皮素		O—CH ₃	
	异黄酮类	染料木素		OH	
		大豆苷元		H	
酚酸类化合物	羟基苯甲酸类	没食子酸			
		原儿茶酸			
	羟基肉桂酸类	对香豆酸			
		绿原酸			
二苯乙烯类化合物		白藜芦醇			
其他		姜黄素			

2.1.1 黄烷醇类化合物 儿茶素类化合物属于黄烷醇类化合物,是茶叶中的主要多酚类化合物。根据 C3 位基团和 B 环上羟基的不同,常见的儿茶素类化合物有顺式结构的表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)、表没食子儿茶素(EGC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG),以及反式结构的儿茶素(C)^[10]。Xie 等^[14]采用由氨基酸、肌酸酐和葡萄糖构建的化学模拟体系探讨了 5 种儿茶素抑制杂环胺(PhIP 和 MeIQx)生成的构效关系。5 种儿茶素对杂环胺的抑制作用依次为:EGCG>EC>EGC>C>EC;其中,2.5 mmol/L 的 EGCG 对 PhIP 的抑制率达到 90%,10 mmol/L EGCG 对 MeIQx 的抑制率达到 95%。研

究结果显示,在儿茶素类化合物 B 环引入羟基、C 环引入没食子酰基均可增强其抑制作用;C、EC、ECG、EGC 的杂环胺抑制作用与其自由基清除能力最相关;而苯乙醛捕获能力则可能是 EGCG 抑制 PhIP 更为重要的机制(图 1)。然而,Zhao 等^[15]在化学模拟体系中发现,添加浓度为 10 mmol/L 时,C 对杂环胺的形成表现出最强的抑制作用,其次是 EC,而 EGCG 对 PhIP 的抑制率仅为 67%,对其他杂环胺的抑制率则低于 38%。虽然两项研究均采用化学模拟体系,但是研究结果却并不一致,可能是由于研究中使用的溶剂种类、底物浓度以及热处理温度和时间等方面的不同导致的。尽管化学模拟体系组成相对简单,能

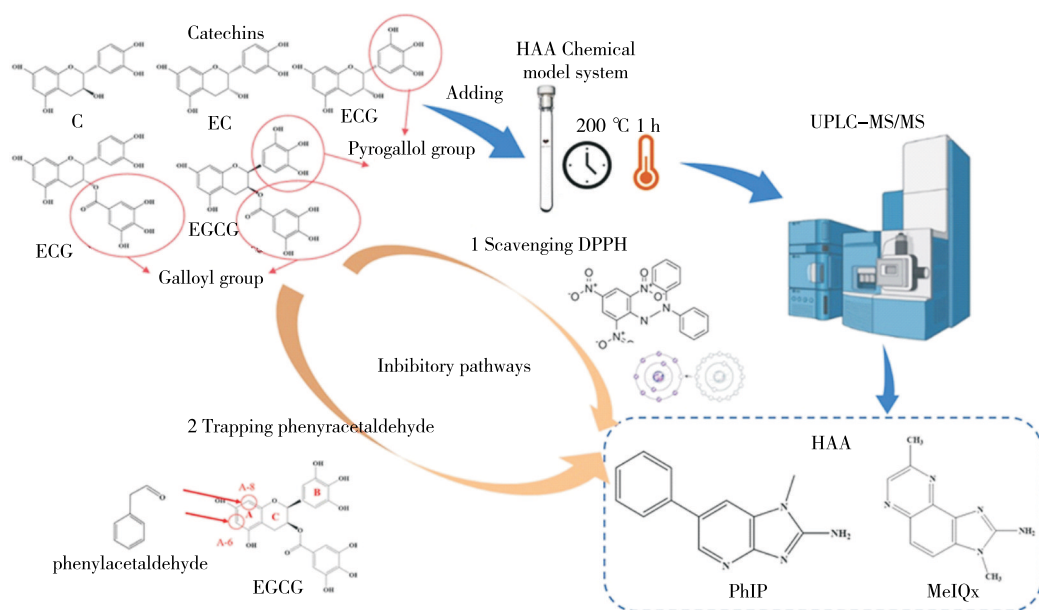
图1 儿茶素类化合物抑制杂环胺生成的作用机制^[14]

Figure 1 Mechanism of catechins in inhibiting the formation of heterocyclic amines

够排除一些复杂的副反应,但不同研究结果之间的可比性仍需进一步探讨。

在实际食品体系的研究中,Ding等^[16]在炭烤羊肉饼中加入 EC,发现其能显著抑制杂环胺(PhIP、IQx、8-MeIQx、Norharman、Harman)的生成;并且 0.025~0.625 mmol/L EC 能完全抑制 PhIP 生成。该研究通过偏最小二乘回归分析推测,EC 抑制杂环胺生成是因为其与杂环胺前体(如葡萄糖、果糖和氨基酸)发生竞争性化学反应,从而阻止这些前体物质参与杂环胺的生成。然而,EC 在炭烤羊肉饼中对杂环胺的抑制作用与其在前文模拟体系中的表现存在差异,可能源于两个系统的不同物理状态(液体与固体)以及化学成分的复杂性,这些因素共同构建了两个截然不同的美拉德反应网络^[17]。因此,将化学模拟体系的研究结果直接应用于实际体系可能并不可行。

2.1.2 黄酮醇类化合物 在烤鳗鱼中添加 0.05% 槲皮素使 PhIP、IQx、MeIQ 和 Norharman 的含量有效降低,但是对 8-MeIQx、4,8-DiMeIQx、Harman 却没有抑制作用^[18]。芦丁是槲皮素的芸香糖苷。在化学模拟体系中,芦丁虽然使 PhIP 含量降低,但却导致 Norharman、Harman 含量增加^[19]。有研究^[20]认为,多酚类化合物对杂环胺生成的抑制作用可能与它们的热降解行为有关,槲皮素和芦丁在 100 °C 下会发生降解,而原儿茶酸为槲皮素降解过程中的裂解产物。Ding 等^[16]在炭烤羊肉饼中添加 0.025 mmol/L 芦丁,芦丁对 PhIP、IQx、8-MeIQx、Norharman、Harman 的抑制率分别为 100.00%, 23.28%, 61.13%, 67.61%,

47.90%。然而,当芦丁浓度增加到 0.625 mmol/L 时,它却促进了 IQx 和 Harman 的生成。这些结果进一步证明,多酚类化合物对杂环胺生成的影响具有复杂性,不仅取决于其所在的研究体系,还与添加浓度密切相关。许多抗氧化剂在不同浓度下表现出抗氧化或促氧化作用,而促氧化过程通常会增加美拉德反应中活性羰基化合物的生成^[17]。在特定浓度范围内,其促氧化特性可能占据主导地位,从而影响其对杂环胺生成的抑制效果。

山奈酚是沙姜的重要活性成分,具有较强的抗氧化能力。在烤牛肉饼中,0.015% 的山奈酚对 8 种结合态杂环胺的总抑制率为 38.73%,对 6 种游离杂环胺的总抑制率为 72.78%,对其中含量最高的 3 种游离杂环胺 Norharman、Harman 和 PhIP 的抑制率分别为 66.14%, 68.25%, 57.45%。山奈酚能够淬灭体系中可能参与杂环胺生成的烷基自由基、氢过氧自由基和单线态氧,且淬灭作用呈剂量依赖性。同时,山奈酚能减少活性羰基中间体苯乙醛,这可能也与淬灭自由基有关,因为自由基会攻击脂质或氨基酸产生活性羰基^[21]。由于杨梅素结构中羟基的数量和位置使其抗氧化活性优于槲皮素、芦丁、儿茶素、山奈酚等,而且杨梅素具有优异的热稳定性,使其适用于热加工食品。因此,Xie 等^[22]考察了杨梅素在化学模拟体系和广式月饼中对杂环胺的抑制效果。结果表明,0.5% 杨梅素对广式月饼中 9 种杂环胺的抑制率为 54.4%~81.8%。杨梅素可能是通过捕获小分子醛来抑制 β -吡啶类杂环胺(Harman 和 Norharman)的生成。对于吡啶类杂环胺(PhIP),杨梅素主要通过减少苯丙氨酸的 Strecker 降

解来避免关键中间体的产生,以及阻止苯丙氨酸降解产物苯乙醛与肌酸酐反应生成 PhIP[图 2(a)]。杨梅素对喹啉或喹啉类杂环胺的抑制途径则主要是通过其自由基清除能力来减少活性羰基化合物的产生,以及抑制氨基酸的 Strecker 降解[图 2(b)]。

2.1.3 花青素类化合物 花青素是一类广泛分布于自然界中的黄酮类化合物,是许多植物的花、种子、果实和叶子中的水溶性色素。花青素性质极不稳定,在自然条件下很少单独存在,通常以与葡萄糖、半乳糖、芸香糖等糖类形成糖苷键的方式结合存在。矢车菊素是 6 种基本花青素之一^[23]。Zhang 等^[19]发现,矢车菊素能够有效抑制化学模拟体系及烟熏鸡腿中 PhIP、Norharman、Harman 的生成。在烟熏鸡腿中,2% 的矢车菊素对 PhIP、Norharman、Harman 的抑制率分别为 64.33%、39.36%、17.09%。矢车菊素抑制 PhIP 的生成主要是通过捕获苯丙氨酸、肌酸、肌酸酐、葡萄糖、苯乙醛和羟醛缩合产物;对于 Norharman 和 Harman,矢车菊素可显著减少其重要中间体 THCA 和 MTCA 的形成。矢车菊素-3-O-葡萄糖苷是矢车菊素的糖苷衍生物,为了进一步提高其稳定性,Teng 等^[24]采用酶法酰化合成了矢车菊素-3-6-肉桂酰-葡萄糖苷[C3(6C)G]。C3(6C)G 对烤鸡胸肉饼中杂环胺的抑制效果显著受到添加量的影响。在较低添加量下,C3(6C)G 对总杂环胺的

抑制效果最好(28%),对 IQ、Harman、Trp-P-2、PhIP 和 AαC 的抑制率分别为 34%、46%、100%、54%、41%。相关性分析表明,C3(6C)G 可能是通过维持鸡胸肉中的水分含量来降低前体(葡萄糖和肌酸酐)含量,并缓解高温烹饪过程中的脂质过氧化,最终减少杂环胺的生成。

2.1.4 黄酮类化合物的结构对杂环胺生成的影响 黄酮类化合物对杂环胺生成的抑制作用与其结构密切相关,为了解析不同结构的黄酮类化合物对杂环胺生成的影响,Zhao 等^[15]选取了 3 种化学模拟体系研究了 15 种黄酮类化合物(芹菜素、木犀草素、槲皮素、槲皮苷、山奈酚、高良姜素、杨梅素、柚皮素、橙皮素、C、EC、EGCG、染料木素、大豆苷元、葛根素)对 5 种杂环胺(PhIP、MeIQx、4,8-DiMeIQx、Norharman、Harman)的抑制作用。结果表明,C 是最有效的杂环胺抑制剂,其次是木犀草素和染料木素。根据定量构效关系模型分析,A 环的 5,7-二羟基和 B 环中的 4'-羟基似乎在杂环胺抑制中起到了重要作用,而在 C 环引入 3-羟基和 3-O-葡萄糖基则会降低抑制作用;当黄酮核中具有相同数量的羟基时,黄酮对 MeIQx 和 4,8-DiMeIQx 表现出更好的抑制作用,而异黄酮对 Norharman 和 Harman 的抑制作用更好。Yang 等^[25]也研究了黄酮类化合物结构对杂环胺生成的影响。相比于采用模拟体系,该研究在烤羊肉饼体系中分析了木犀草素、槲皮素、

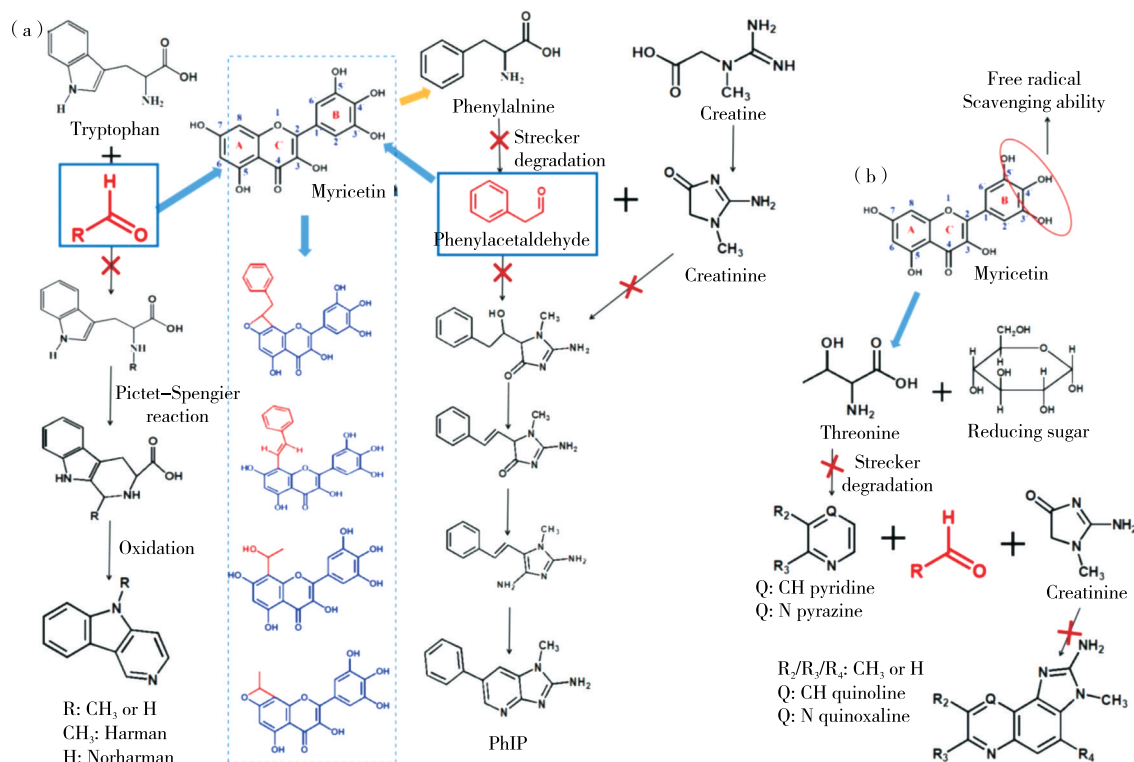


图 2 杨梅素抑制杂环胺生成的作用机制^[22]

Figure 2 Mechanism of myricetin in inhibiting the formation of heterocyclic amines

EC、柚皮素、染料木素对6种杂环胺(MeIQ、Trp-P-2、MeAαC、PhIP、Harman、Norharman)的抑制作用。其中,染料木素的抑制效果最好,其次为槲皮素、柚皮素、EC和木犀草素。这与Zhao等^[15]的研究结果存在一定差异,表明黄酮类化合物的结构并非唯一决定其对杂环胺抑制效果的因素,研究体系同样在其中发挥着重要作用。因此,在单一研究体系中探讨构效关系可能具有一定的局限性。

2.2 酚酸类化合物

酚酸是一类有机酸化化合物,按其结构特性分为羟基苯甲酸和羟基肉桂酸,谷物、花生、咖啡和浆果等常见食物都含有酚酸。没食子酸是一种常见的羟基苯甲酸^[10]。在烤羊肉饼中添加没食子酸,没食子酸对PhIP、MeIQx、MeAαC、Norharman、Harman、Trp-P-2均显示出一定的抑制效果,但整体抑制效果相对较弱,对总杂环胺的抑制率仅为10.88%。虽然没食子酸具有较好的清除自由基能力,但杂环胺的生成涉及多条反应路径,没食子酸可能对其他关键步骤影响较小,导致其抑制效果较差^[25]。

对香豆酸是一种羟基肉桂酸^[26]。在烤牛肉饼中添加0.015%对香豆酸,MeIQx、4,8-DiMeIQx、PhIP和IQ的含量分别减少75%,100%,83%,74%,但是Norharman的含量却有所增加,而Harman的含量没有显著变化。对香豆酸的添加主要抑制了烤牛肉饼中AIAs类杂环胺而不是ACs类杂环胺。绿原酸是一种最常见的结合羟基肉桂酸,由咖啡酸和奎宁酸组成^[10]。在炭烤羊肉饼中添加0.025,0.125,0.625 mmol/L绿原酸,对PhIP、IQx、8-MeIQx、Norharman、Harman的抑制率分别为66.32%~100.00%,13.74%~36.64%,49.81%~55.85%,59.85%~94.18%,73.53%~89.92%。绿原酸抑制杂环胺的生成可能是因为它与杂环胺的前体物质的竞争性化学反应^[15]。此前,有研究人员^[27]发现在烤牛肉饼中添加绿原酸会导致PhIP的显著增加。这两种不同的研究结果可能与研究的原料肉的种类、加工方式和添加浓度有关。

2.3 其他多酚类化合物

姜黄素是从姜科植物中提取的一种天然的多酚类化合物^[28]。Xue等^[29]在烤牛肉饼中加入姜黄素,考察其对17种杂环胺生成的影响。添加0.015%姜黄素对总杂环胺的抑制率为59.97%,对3种主要的杂环胺Norharman、Harman和PhIP的抑制率为43.62%。姜黄素对杂环胺的抑制作用可能源于其减少了体系中的自由基(包括烷基自由基和单线态氧)。自由基含量的降低进一步导致了脂质过氧化反应减弱以及活性中间体苯乙醛水平的下降。

白藜芦醇在天然植物中广泛分布,因具有良好的抗

氧化、抗炎、抗肿瘤等作用被广泛关注^[30]。Yang等^[25]在研究中发现,白藜芦醇在化学模拟体系中对杂环胺具有显著的抑制作用,对PhIP、Harman、Norharman的抑制率分别为27%,30%,85%。多酚类化合物中的羟基是其主要清除自由基的结构基础,尤其是邻位或对位的羟基,而白藜芦醇仅具有间二羟基结构,这在一定程度上限制了其清除自由基的能力。尽管如此,白藜芦醇在减控杂环胺方面仍表现出较强的抑制效果,表明清除自由基可能不是其抑制杂环胺生成的主要途径。

3 多酚复合物对杂环胺生成的影响

在抑制杂环胺生成的相关研究中,虽然多酚类化合物表现出较好的抑制效果,但仍存在溶解性不佳以及在光照、氧气或特定pH条件下稳定性较差等问题。多酚类物质能够与蛋白质或多糖等生物大分子形成复合物,从而显著提升其稳定性与生物活性。Gao等^[31]通过将光皮木瓜中提取的原花青素与牛血清白蛋白制备成复合物,发现其对3种杂环胺(PhIP、Norharman、Harman)表现出显著增强的抑制作用。这种现象可能归因于复合物在模拟体系中展现出更强的抗氧化能力,使得美拉德反应中间产物减少,最终降低杂环胺的形成。

一些多糖类亲水胶体亦展现出对杂环胺的抑制作用,将其与多酚类化合物联用时,可实现协同效应^[17,32]。Zhang等^[17]在化学模拟体系和烤牛肉饼中考察壳聚糖和多酚类化合物(根皮素、根皮苷、橙皮素、橙皮苷、槲皮素和芦丁)单独添加和联合使用时对杂环胺生成的影响。壳聚糖和根皮苷以1:1的质量比联合使用时对杂环胺的抑制效果最好。壳聚糖的保水能力是其抑制杂环胺生成的主要原因,它能够干扰水溶性前体向肉表面的迁移,而肉表面的高温有利于杂环胺生成;通常水分含量越高,杂环胺的生成量越低,壳聚糖的保水能力能减缓牛肉在烘烤过程中水分含量的下降,最终影响杂环胺的生成;同时,高水分含量也有利于调节反应介质的温度,进一步降低杂环胺的生成可能性。对于根皮苷而言,抑制作用可能来源于其与苯丙氨酸之间的相互作用。然而,根皮苷的存在可能会削弱牛肉饼在热处理过程中的保水性能,而过多的壳聚糖则可通过与蛋白质分子的相互作用参与凝胶网络的形成,构建更为紧密的结构,进而干扰苯丙氨酸与根皮苷之间潜在的相互作用,所以壳聚糖与根皮苷的比例也会影响抑制效果。在此项研究中同样观察到了模拟体系和实际体系之间的结果存在不一致性,壳聚糖分子在两个体系中的行为差异亦是原因之一,特别是其与水以及其他亲水性成分(包括美拉德反应物)之间的相互作用。果胶也是亲水胶体。Nawaz等^[32]研究发现,果胶与儿茶素水合物联合使用对鱼肉零食中杂环胺生成的

抑制效果显著高于单独添加多酚。保水能力仍是果胶对杂环胺起到抑制作用的重要因素。此外,果胶中的羧基可能在脱羧反应中发挥了作用,因为氨基酸脱羧过程中生成的 Strecker 醛是杂环胺形成的重要前体。

4 植物提取物对杂环胺生成的影响

植物提取物被广泛应用于功能性食品开发和天然食品添加剂等领域^[33]。一些植物提取物富含多酚类化合物,可作为食品来源的天然抗氧化剂,因此其在食品加工过程中对杂环胺的抑制作用也备受关注^[34]。然而,由于植物提取物成分复杂,其对杂环胺的抑制效果及作用机制相较于单纯的多酚类化合物更加难以预测。多香果籽提取物与紫苏籽提取物均能有效抑制煎鸡肉饼中杂环胺的生成。当两种提取物以 1:1 的质量比混合使用时,表现出更优的抑制效果,使杂环胺总量减少 51.59%。通过对两种提取物中多酚类化合物的定性与定量分析,确定其主要成分为儿茶素、木犀草素、异鼠李素、槲皮素、对香豆酸及原花青素等。将上述 6 种多酚类化合物成对混合添加后,发现多酚类化合物之间不仅有协同效应,同时也存在拮抗作用使其对杂环胺的抑制效果有所减弱^[35]。植物提取物在一些情况下虽可降低杂环胺的总量,但可能会促进其中某些种类杂环胺的生成。在烤大黄鱼肉饼中加入蓝莓、葡萄籽和针叶樱桃的提取物,蓝莓提取物对检出的 6 种杂环胺(IQ、8-MeIQX、4,8-DiMeIQX、PhIP、Harman 和 Norharman)均表现出显著的抑制作用,总杂环胺的抑制率可达 92.67%;葡萄籽和针叶樱桃提取物对总杂环胺的抑制率也可达到 87% 以上,但针叶樱桃提取物会导致 Harman 含量增加,而葡萄籽提取物仅对 Norharman 和 PhIP 具有抑制效果^[34]。桉树皮提取物可以有效抑制烤羊肉饼中的 PhIP、IQ、MeIQ、MeAaC、Norharman 的生成,但促进了 Harman 的生成^[11]。

研究人员对植物提取物的关注主要源于其富含的多酚类物质具备较强的自由基清除能力,这使其成为抑制杂环胺生成的潜在有效添加物。然而,自由基清除能力并不能被简单地视为抑制杂环胺生成的关键因素。Cheng 等^[36]通过在鸡翅表面涂覆不同浓度的甘蔗糖蜜提取物—麦芽糖溶液,发现炸鸡翅中的总杂环胺水平以及多种单体杂环胺含量呈现出剂量依赖性的显著下降。然而相关性分析表明其对杂环胺生成的抑制机制比单纯清除自由基更为复杂。Jing 等^[37]在烤牛肉饼中分别添加 1%、5%、10% 的马齿苋,结果显示杂环胺的总量分别减少了 62.39%、68.03%、73.75%。该研究进一步指出,芦丁、橙皮苷和黄烷酮是马齿苋抑制杂环胺生成的关键成分。芦丁作为其中含量最丰富的组分,表现出最强的抑制杂环胺生成作用,这可能与其优异的抗氧化能力和与中间体

之间的相互作用密切相关。然而,橙皮苷和黄烷酮的抗氧化试验结果(自由基清除能力)与其对杂环胺的抑制能力并不一致,可能是因为对抑制能力有影响的抗氧化能力并不是基于自由基清除能力。

植物提取物在食品中的添加量会显著影响其对杂环胺的抑制效果。桑叶提取物可以显著降低煎番鸭肉饼中总杂环胺以及大多数单体杂环胺的含量。但不同添加量(0.01%~0.10%)对抑制效果存在差异,其中 0.03% 的添加量表现出最强的抑制作用^[38]。亮叶杨桐叶提取物(ANE)在较低添加量下对炸鸡肉饼中 Norharman 的生成具有抑制作用,但较高剂量的添加会促进其生成。研究人员认为这可能是其中的抗氧化物质在特定浓度下表现出了促氧化作用所导致^[39]。植物提取物对杂环胺的抑制效果也会受到食品加工温度的影响。在 190 °C 条件下,添加 0.2%~0.6% 的 ANE 可使炸鸡肉饼中总杂环胺减少 38.95%~56.03%,而在 170 °C 条件下,这一数值为 18.65%~40.08%^[39]。苦瓜提取物腌制对煎鸡腿肉杂环胺生成的抑制程度也取决于热处理温度和提取物浓度。在不同温度条件下,苦瓜提取物对总杂环胺的抑制率分别为 60.1%~69.9%(150 °C)、25.9%~65.8%(200 °C)以及 32.4%~57.9%(250 °C)^[40]。

许多研究不仅聚焦于杂环胺的抑制效果,还探讨了植物提取物的添加对食品品质的影响。在烤鲭鱼肉饼中添加芹菜、山药和胡萝卜的提取物,可显著降低杂环胺的总量。这 3 种蔬菜提取物不仅能够有效保护鲭鱼品质,减少脂质和蛋白质氧化对其的影响以及优质多不饱和脂肪酸的营养损失,还在一定程度上提升了其风味^[41]。茶多酚能够降低烤四指马鲛中的杂环胺含量,也能通过抑制脂质和蛋白质氧化来提高烤四指马鲛的品质^[42]。Trujillo-Mayol 等^[43]研究发现,哈斯牛油果果皮提取物在汉堡牛肉饼和大豆基汉堡肉饼中表现出了抑制杂环胺生成的作用。虽然提取物的加入对汉堡肉饼的颜色产生了一定影响,但并未显著改变消费者的偏好。在挪威三文鱼表面添加橄榄叶提取物并进行熟制处理时,在 180 °C 条件下,2% 的橄榄叶提取物对总杂环胺的抑制效果优于 1%;然而,2% 的添加量会显著影响产品的感官品质,从而使其不适合食用^[44]。

5 香辛料对杂环胺生成的影响

香辛料是肉类加工中常用的调味品,能够赋予肉制品独特的风味,并且一些香辛料可通过其含有的多酚类化合物有效抑制杂环胺的生成^[45]。Wang 等^[46]研究了 25 种香辛料对烤猪肉饼中杂环胺的影响,其中生姜是最有效的抑制剂,对能够检出的所有杂环胺都有抑制作用,总杂环胺抑制率为 86.41%。多元线性回归分析显示,总

杂环胺含量与总游离酚含量显著相关。Zhou等^[47]研究发现,八角、高良姜和黑胡椒能够抑制叉烧肉中Harman和Norharman的生成,并且香辛料的总酚含量与抗氧化能力呈极显著正相关,与杂环胺总量呈负相关。该研究也认为香辛料中的总酚含量可能是影响抑制效果的关键因素之一。然而,Yang等^[48]研究表明,生姜和花椒能够促进低温熏煮香肠中杂环胺的生成,这可能是由于生姜和花椒中的多酚类化合物所表现出的促氧化作用导致的。此外,生姜中的多酚类化合物还可能通过促进脂肪褐变和脂质代谢促进有害物质的产生。

在香辛料的相关研究中,研究人员同样关注香辛料对食品品质的影响。Kilic等^[49]研究了在150,200,250℃下烤制鸡肉丸时,添加0.5%和1%姜黄对杂环胺生成的影响。结果表明,在200℃下添加0.5%姜黄的肉丸中,总杂环胺的生成被有效抑制,抑制率达72%。同时,姜黄显著减少了蒸煮损失和脂质氧化,这归因于其活性成分(如姜黄素)的抗氧化性及其对肉类持水能力的改善。肉豆蔻提取物在添加量为0.05%时,对300℃高温烤制的牛肉饼中10种杂环胺均表现出抑制作用,使总杂环胺含量减少了73.97%。同时,肉豆蔻提取物也能够降低肉饼脂质氧化和蒸煮损失^[50]。

6 展望

杂环胺对人类健康的潜在危害不容忽视,因此有效减少食品中杂环胺的生成已成为食品领域的研究热点之一。多酚类化合物以及富含多酚的植物提取物和香辛料等因其优异的抗氧化性能,被认为是减少杂环胺生成的理想抑制剂来源。然而,目前多酚类化合物减控杂环胺生成的相关研究仍有一些问题尚未解决:①杂环胺的生成机制复杂且尚未完全明确,因此多酚类化合物对其抑制机制也难以全面解析。②单一种类的多酚类化合物在同时抑制多种杂环胺生成以及维持食品感官品质方面面临一定挑战。③多酚类化合物在不同添加量、反应体系和加工条件下的表现存在差异,而植物提取物和香辛料成分复杂,其抑制效果与作用机制更加难以预测,这为实际应用带来了困难。基于上述问题,未来研究可以从杂环胺生成机制解析、多酚类化合物的构效关系研究以及复合配方的抑制剂开发等方面展开,以推动食品安全领域发展。

参考文献

[1] BARZEGAR F, KAMANKESH M, MOHAMMADI A. Heterocyclic aromatic amines in cooked food: a review on formation, health risk-toxicology and their analytical techniques[J]. Food Chemistry, 2019, 280: 240-254.

[2] 张世钰, 高萌, 王未, 等. 植物多酚抑制热加工肉制品中杂环胺形成机制研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(9): 211-220.
ZHANG S Y, GAO M, WANG W, et al. Research progress on the inhibitory mechanism of plant polyphenols on the formation of heterocyclic amines in thermally processed meat products[J]. Food Science, 2023, 44(9): 211-220.

[3] LI W W, WAN X, CHEN C L, et al. Effects of soy protein and its hydrolysates on the formation of heterocyclic aromatic amines in roasted pork[J]. Meat Science, 2023, 204: 109236.

[4] ZAMORA R, HIDALGO F J. Formation of heterocyclic aromatic amines with the structure of aminoimidazoarenes in food products[J]. Food Chemistry, 2020, 313: 126128.

[5] OZ F, ZIKIROV E. The effects of sous-vide cooking method on the formation of heterocyclic aromatic amines in beef chops[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(1): 120-125.

[6] HIDALGO F J, ZAMORA R. Carbonyl chemistry and the formation of heterocyclic aromatic amines with the structure of aminoimidazoarene[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(1): 79-86.

[7] DONG H, XIAN Y P, LI H X, et al. Potential carcinogenic heterocyclic aromatic amines (HAAs) in foodstuffs: formation, extraction, analytical methods, and mitigation strategies[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(2): 365-404.

[8] 韩文凤, 魏秋红, 李艳秋, 等. 肉制品中PhIP的形成及抑制机理研究进展[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(20): 185-190.
HAN W F, WEI Q H, LI Y Q, et al. Research progress on the formation and inhibition mechanism of PhIP in meat products[J]. Food Research and Development, 2021, 42(20): 185-190.

[9] 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: 7-8.
QUAN W. The formation and health effects of three kinds of Maillard reaction harmful products from potato products[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021: 7-8.

[10] LANG Y X, GAO N X, ZANG Z H, et al. Classification and antioxidant assays of polyphenols: a review[J]. Journal of Future Foods, 2024, 4(3): 193-204.

[11] REN X P, WANG W, BAO Y J, et al. Isorhamnetin and hispidulin from *Tamarix ramosissima* inhibit 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4, 5-b]pyridine (PhIP) formation by trapping phenylacetaldehyde as a key mechanism[J]. Foods, 2020, 9(4): 420.

[12] THEOCHARIDOU A, LOUSINIAN S, TSAGKARIS A, et al. Interactions between xanthan gum and phenolic acids[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 273: 133175.

[13] SHEN N, WANG T F, GAN Q, et al. Plant flavonoids: classification, distribution, biosynthesis, and antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132531.

- [14] XIE R W, ZHANG H L, LV X M, et al. The evaluation of catechins reducing heterocyclic aromatic amine formation: structure-activity relationship and mechanism speculation[J]. *Current Research in Food Science*, 2024, 8: 100727.
- [15] ZHAO L, PAN F, LI Y B, et al. Structure characteristics of flavonoids for heterocyclic aromatic amines inhibition using quantitative structure-activity relationship modeling[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2020, 44(9): e13390.
- [16] DING X Q, ZHANG D Q, LIU H, et al. Chlorogenic acid and Epicatechin: an efficient inhibitor of heterocyclic amines in charcoal roasted lamb meats[J]. *Food Chemistry*, 2022, 368: 130865.
- [17] ZHANG N N, ZHOU Q, ZHAO Y L, et al. Chitosan and flavonoid glycosides are promising combination partners for enhanced inhibition of heterocyclic amine formation in roast beef[J]. *Food Chemistry*, 2022, 375: 131859.
- [18] CHU J B, LIN S Y, YUAN Y, et al. Effects of quercetin and l-ascorbic acid on heterocyclic amines and advanced glycation end products production in roasted eel and lipid-mediated inhibition mechanism analysis[J]. *Food Chemistry*, 2024, 441: 138394.
- [19] ZHANG L, HU Y Y, LIU Q, et al. Cyanidin and rutin inhibit the formation of heterocyclic aromatic amines in chemical modeling systems and smoked chicken drumsticks[J]. *Food Chemistry*, 2023, 398: 133869.
- [20] ZENG M M, LI Y, HE Z Y, et al. Discrimination and investigation of inhibitory patterns of flavonoids and phenolic acids on heterocyclic amine formation in chemical model systems by UPLC-MS profiling and chemometrics[J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(3): 313-319.
- [21] XUE C Y, QUAN W, LI Y, et al. Mitigative capacity of *Kaempferia galanga* L. and kaempferol on heterocyclic amines and advanced glycation end products in roasted beef patties and related mechanistic analysis by density functional theory [J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132660.
- [22] XIE L, WANG T X, CHEN L, et al. Effects of myricetin on heterocyclic aromatic amines formation and sensory quality of Cantonese mooncakes[J]. *Food Chemistry*, 2025, 465: 142084.
- [23] TAN J Q, HAN Y M, HAN B, et al. Extraction and purification of anthocyanins: a review[J]. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2022, 8: 100306.
- [24] TENG H, MI Y N, DENG H T, et al. Inhibitory effect of acylated anthocyanins on heterocyclic amines in grilled chicken breast patty and its mechanism[J]. *Current Research in Food Science*, 2022, 5: 1 732-1 739.
- [25] YANG X Y, BLECKER C, LIU H, et al. Effect of plant polyphenols with different m-hydroxy and o-hydroxy groups on the inhibition of heterocyclic amines formation in roasted meat[J]. *Food Control*, 2023, 153: 109960.
- [26] CHENG X R, MA J H, AMADOU I, et al. Electrophilic components from *Xiaoheiyao* (rhizomes of *Inula nervosa* Wall.) alleviate the production of heterocyclic aromatic amines via creatinine inhibition[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134561.
- [27] ZENG M M, LI Y, HE Z Y, et al. Effect of phenolic compounds from spices consumed in China on heterocyclic amine profiles in roast beef patties by UPLC-MS/MS and multivariate analysis[J]. *Meat Science*, 2016, 116: 50-57.
- [28] 阳钰祺, 颜培洲, 程云辉, 等. 大米蛋白酶解物—黄原胶纳米载体的制备及性质研究[J]. *食品与机械*, 2024, 40(5): 37-42, 136.
- YANG Y Q, YAN P Z, CHENG Y H, et al. Preparation and properties of rice protein hydrolysate-xanthan gum nanocarriers[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(5): 37-42, 136.
- [29] XUE C Y, DENG P, QUAN W, et al. Ginger and curcumin can inhibit heterocyclic amines and advanced glycation end products in roast beef patties by quenching free radicals as revealed by electron paramagnetic resonance[J]. *Food Control*, 2022, 138: 109038.
- [30] 张勤, 田子明, 王石柱. 间歇式超声辅助酶法提取葡萄皮渣白藜芦醇工艺优化[J]. *食品与机械*, 2022, 38(8): 174-181.
- ZHANG Q, TIAN Z M, WANG J Z. Optimization on extraction process of resveratrol by intermittent ultrasonic assisted enzymatic extraction from grape skin residue[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(8): 174-181.
- [31] GAO H H, HOU N C, GAO X, et al. Interaction between Chinese quince fruit proanthocyanidins and bovine serum albumin: antioxidant activity, thermal stability and heterocyclic amine inhibition[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 238: 124046.
- [32] NAWAZ A, IRSHAD S, WALAYAT N, et al. Effect of structurally different pectin combined with polyphenol on water distribution, protein oxidation and heterocyclic amines formation in meat based snacks[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2024, 193: 115754.
- [33] 庆九, Khaing zar Myint, 俞新南, 等. 植物源抑菌剂的抗氧化性及其在食品中的应用[J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(3): 113-117.
- QING J, MYINT K Z, YU X N, et al. Antioxidant properties of plant-based antimicrobial and its application in foods[J]. *China Food Additives*, 2021, 32(3): 113-117.
- [34] LI M, LIN S Y, WANG R C, et al. Inhibitory effect and mechanism of various fruit extracts on the formation of heterocyclic aromatic amines and flavor changes in roast large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. *Food Control*, 2022, 131: 108410.
- [35] KHAN I A, LUO J, SHI H B, 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 Chemistry, 2022, 368: 130845.
- [36] CHENG Y Q, YU Y J, 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.
- [37] JING J, HE Y H, WANG Y L, et al. Inhibitory effects of *Portulaca oleracea* L. and selected flavonoid ingredients on heterocyclic amines in roast beef patties and density function theory calculation of binding between heterocyclic amines intermediates and flavonoids[J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127551.
- [38] YAN X, CHENG Y Q, ZHU S S, et al. Inhibitory effect of mulberry leaf (*Morus alba* L.) extract on the formation of free and bound heterocyclic amines in pan-fried muscovy duck (*Cairina moschata*) patties[J]. Food Control, 2023, 144: 109359.
- [39] ZHAO T P, XI J, ZHANG C X, et al. Using *Adinandra nitida* leaf extract to prevent heterocyclic amine formation in fried chicken patties[J]. RSC Advances, 2021, 11(12): 6 831-6 841.
- [40] GUMUS D, MACIT A, GUZEL B, et al. Bitter melon extract mitigates heterocyclic aromatic amine formation in chicken thigh meat[J]. Food Science & Nutrition, 2024, 12(6): 4 259-4 268.
- [41] ZHANG S M, WANG R C, CHU J B, et al. Vegetable extracts: Effective inhibitors of heterocyclic aromatic amines and advanced glycation end products in roasted Mackerel[J]. Food Chemistry, 2023, 412: 135559.
- [42] WANG R C, LIN S Y, CHU J B, et al. Effect of tea extracts on heterocyclic aromatic amines and advanced glycation end products in roasting *Eleutheronema tetradactylum* and lipid-mediated inhibition mechanism analysis[J]. Food Bioscience, 2024, 59: 103979.
- [43] TRUJILLO-MAYOL I, SOBRAL M M C, VIEGAS O, et al. Incorporation of avocado peel extract to reduce cooking-induced hazards in beef and soy burgers: a clean label ingredient[J]. Food Research International, 2021, 147: 110434.
- [44] MACIT A, KIZIL M. Effect of olive leaf extract marination on heterocyclic aromatic amine formation in pan-fried salmon[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(9): 3 908-3 915.
- [45] 王童童, 王梓璇, 王适雨, 等. 天然香辛料对杂环胺生成的抑制作用[J]. 中国食品学报, 2024, 24(3): 332-344.
- WANG T T, WANG Z X, WANG S Y, et al. Inhibition of natural spices on heterocyclic amines formation[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24 (3): 332-344.
- [46] WANG K X, WANG H L, SHAN Y Q, et al. Inhibitory effects of 25 spices on heterocyclic aromatic amines formation in cooked pork patties[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2023, 17(1): 933-943.
- [47] ZHOU Y J, ZHANG M M, MA Z Y, et al. Effect of spices on the formation and inhibition of heterocyclic amines in barbecued pork[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2024, 18(2): 883-893.
- [48] YANG D D, HE Z Y, WANG Z J, et al. Processing stage-guided effects of spices on the formation and accumulation of heterocyclic amines in smoked and cooked sausages[J]. Food Bioscience, 2022, 47: 101776.
- [49] KILIC S, OZ E, OZ F. Effect of turmeric on the reduction of heterocyclic aromatic amines and quality of chicken meatballs [J]. Food Control, 2021, 128: 108189.
- [50] PARVIN R, SEO J K, EOM J U, et al. Inhibitory and antioxidative capacity of nutmeg extracts on reduction of lipid oxidation and heterocyclic amines in pan-roasted beef patties [J]. Meat Science, 2023, 197: 109064.