

国内常见食品中羧甲基赖氨酸含量分析

卞华伟¹, 李玉婷², 李冰^{2,3}, 付全意², 李琳^{2,3}

(1. 中山大学附属第三医院营养科, 广东广州 510630) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

(3. 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 本研究采用高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)建立了一种操作简单、稳定性好的检测食品体系中羧甲基赖氨酸(CML)的方法,并对四类代表性中国常见食品(液体食品,粉状食品,调味品,固体、半固体食品)中CML含量进行了定量分析。结果表明:以30%甲醇为流动相时HPLC-MS的检测效果最佳,CML的HPLC-MS分析时间为6 min,保留时间为 3.7 ± 0.1 min;所测四类食品中,液体食品中CML含量为结合态:2.72~5.18 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 食品、游离态:0.05~1.78 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 食品;粉状食品中CML含量为结合态:0.84~63.00 $\mu\text{g}/\text{g}$ 食品、游离态:0.73~14.37 $\mu\text{g}/\text{g}$ 食品;调味品中CML含量为结合态:0.86~42.80 $\mu\text{g}/\text{mL}(\text{g})$ 食品;游离态:7.69~821.02 $\mu\text{g}/\text{mL}(\text{g})$ 食品;固体、半固体食品中CML含量为结合态:0.63~61.22 $\mu\text{g}/\text{g}$ 食品;游离态:0.24~9.29 $\mu\text{g}/\text{g}$ 食品。CML含量最高的食品为老抽(结合态CML: 0.97 ± 0.11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 食品;游离态CML: 796.35 ± 24.67 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 食品),CML含量最低的食品为速冻馒头(结合态CML: 0.66 ± 0.03 $\mu\text{g}/\text{g}$ 食品;游离态CML: 0.42 ± 0.02 $\mu\text{g}/\text{g}$ 食品)。

关键词: 晚期糖化产物;羧甲基赖氨酸;食品;美拉德反应

文章编号: 1673-9078(2014)11-223-228

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.11.039

Analysis of N^ε-(carboxymethyl) lysine Content in Oriental Foods

BIAN Hua-wei¹, LI Yu-ting², LI Bing^{2,3}, FU Quan-yi², LI Lin^{2,3}

(1. Clinic Nutrition Department, The Third Affiliated Hospital of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510630, China)

(2. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(3. Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing Of Natural Products and Product, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this study, high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) was used to establish a simple and stable method in detecting N^ε-(carboxy methyl) lysine (CML) in foods; a quantitative determination of the CML content in four common types of food in China (liquid foods, instant powders, seasonings, solid or semi-solid foods) was carried out. The optimal mobile phase composition for HPLC-MS was 30% methanol, and the analysis time and retention time for CML were 6 min and 3.7 ± 0.1 min, respectively. The CML levels in the foods were as follows: bound form and free form in liquid foods were 2.72 ~ 5.18 $\mu\text{g}/\text{mL}$ food and 0.05 ~ 1.78 $\mu\text{g}/\text{mL}$ food; bound form and free form in instant powders were 0.84~63.00 $\mu\text{g}/\text{g}$ food and 0.73 ~ 14.37 $\mu\text{g}/\text{g}$ food; bound form and free form in seasonings were 0.86 ~ 42.80 $\mu\text{g}/\text{mL}(\text{g})$ food and 7.69 ~ 821.02 $\mu\text{g}/\text{mL}(\text{g})$ food; bound form and free form in solid or semi-solid foods were 0.63 ~ 61.22 $\mu\text{g}/\text{g}$ food and 0.24 ~ 9.29 $\mu\text{g}/\text{g}$ food. The highest CML content was found in dark soy sauce (bound form: 0.97 ± 0.11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ food; free form: 796.35 ± 24.67 $\mu\text{g}/\text{mL}$ food), and the lowest CML content was observed in quick-frozen steamed buns (bound form: 0.66 ± 0.03 $\mu\text{g}/\text{g}$ food, free form: 0.42 ± 0.02 $\mu\text{g}/\text{g}$ food).

Key words: advanced glycation end products (AGEs); N^ε-(carboxy methyl) lysine (CML); food; maillard reaction

晚期糖化产物(AGEs)是食品或生物体系由美拉德反应产生的一系列高度氧化化合物的总称^[1-3]。除美拉德反应外,AGEs也可由糖分解中间产物或脂质过氧化产物经复杂变化产生^[4]。AGEs是一种混合物,主

收稿日期: 2014-04-25

基金项目:“973”项目(2012CB720800);国家自然科学基金(31371833)

作者简介:卞华伟(1970-),男,副主任,主要从事临床营养学方向研究工作

通讯作者:李琳,男,教授,博士生导师,主要从事制糖工程方向研究工作

要包含:羧甲基赖氨酸(CML),羧乙基赖氨酸(CEL)戊糖素,吡咯素等^[1-3]。

目前已有研究表明,食源性AGEs的摄入会增加人体血清AGEs水平,进而诱发或加速许多慢性疾病的进程^[2]。游离态AGEs(氨基酸结合AGEs)的生物相容性远高于结合态AGEs(蛋白质、多肽结合AGEs)且更易被吸收进入血清^[5],因此,游离态AGEs对人体的危害更大。然而,目前国内外对食品中AGEs的分析多以ELISA测定食品中AGEs总含量或以色谱法

检测食品中结合态 AGEs 为主,鲜见关于游离态 AGEs 含量的检测: Uribarri^[2]于 2010 年采用 ELISA 技术对西方食品中 AGEs 的含量进行了全面普查, Assar^[6]等使用 UPLC-MS 技术测定了英国常见食品中结合态 CML 含量。准确测定食品中游离态 AGEs 含量,可以更好的评估食品中 AGEs 对人体的危害,指导人们减少食源性 AGEs 的摄入,进而减低相关疾病的患病风险。

目前,生物和医药领域已经分离出几十种 AGEs^[1],CML 是研究最为广泛的一种 AGEs,在 AGEs 定量研究中常被选作检测目标^[4,7],样本中 CML 的含量可以反映样本中总的 AGEs 含量。用于检测 CML 的技术主要有酶联免疫法(ELISA)、高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱质谱法(GC-MS)、液相色谱质谱法(HPLC-MS)等。ELISA 检测 CML 使用的抗原主要来自于人体或动物体的血液^[2],由于内源性 CML 和食源性 CML 结合蛋白质或氨基酸的方式不同,分离和纯化 CML 的步骤和方法有较大的差异。因此,采用检测内源性 CML 的试剂盒来检测食源性 CML 将会出现较大的误差;对于 HPLC、GC-MS 检测 CML 而言,往往需要通过柱前衍生,步骤相对繁琐,且会降低检测灵敏度^[7];HPLC-MS 法检测 CML 不需要进行柱前衍生化处理,预处理步骤简单,而且保留时间稳定,重现性好,因此,本文参考已有的 HPLC-MS 法检测 CML 的经验^[6],建立了一种操作简单、稳定性好的 HPLC-MS 检测 CML 方法。

国际上目前鲜有对食品中游离态 AGEs 含量分析的报道,对国内常见食品中 AGEs 含量分析的报道更少,本文以 CML 为检测目标,对国内常见 29 种食品中结合态、游离态 AGEs 的含量进行了深入分析,所得结果对指导人类特别是中国人减少食源性 AGEs 的摄入有重要作用。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

CML,纯度 $\geq 99\%$,加拿大 TRC 公司;甲醇,HPLC 级,美国 Fisher 公司;甲酸,HPLC 级,德国 Merck 公司;剩余试剂均为分析纯;所有食品均购自广州某大型超市。

2695 型高效液相色谱仪、Micromass ZQ 2000 型串联质谱仪、Atlantis T3 C₁₈ 色谱柱(150 mm \times 4.6 mm, 5 μ m),美国 Waters 公司;Cleanert C₁₈ 固相萃取柱,天津博纳艾杰尔科技有限公司;超微粉碎机、电子天平、涡流混合器等均为实验室常用实验设备。

1.2 实验方法

1.2.1 游离态 CML 检测样品前处理

取 10 mg 蛋白当量样品(液体食品直接取样,固体食品经粉碎、溶解后取样),用蒸馏水稀释至 5 mL,将混合液于 7000 g/min、4 $^{\circ}$ C 下离心 15 min,取 1 mL 上层清液,过固相萃取柱除杂,而后加 3 mL 蒸馏水洗脱,收集洗脱液,过 0.22 μ m 水相膜,得待测样品。

1.2.2 结合态 CML 检测样品前处理

除酱油样本外,其它食品参照文献^[6]。

取 3.0 mg 肽态氮含量当量酱油样本,添加硼酸钠缓冲液(0.5 M, pH 9.2),使其最终浓度变为 0.2 M;向上述混合溶液中添加硼氢化钠溶液(2 M 溶于 0.1 M NaOH),使混合液中硼氢化钠的最终浓度达到 0.1 M;混合后漩涡震荡 30 s,4 $^{\circ}$ C 还原 12 h。而后,采用截留分子量 500 Da 的透析袋分离酱油中多肽及蛋白,分离后多肽及蛋白在 6 M HCl 中于 110 $^{\circ}$ C 下水解 12 h,真空除酸、固相萃取除杂、干燥后,复溶于 100 μ L 10% 甲醇溶液中,得待测样品。

1.2.3 HPLC-MS 检测条件

液相条件:仪器:Waters 2695 高效液相色谱仪;色谱柱:Waters Atlantis T3 C₁₈ 色谱柱(150 mm \times 4.6 mm, 5 μ m);流动相:0.1%甲酸:甲醇=70:30;流动相流速 0.5 mL/min;柱温:25 $^{\circ}$ C;进样量:10 μ L;运行时间 10 min。

质谱条件:仪器:Waters Micromass ZQ 串联质谱仪;离子源:电喷雾 ESI+模式;离子源温度:100 $^{\circ}$ C;脱溶剂温度:300 $^{\circ}$ C;锥孔电压:20 eV;锥孔气体流速:50 L/h;脱溶剂气体流速:350 L/h;载气:氮气;选择性离子监测(SIR):羧甲基赖氨酸准分子离子峰[M+H]⁺,质荷比 m/z 205。

1.2.4 HPLC-MS/MS 检测方法验证 HPLC-MS 检测羧甲基赖氨酸方法的可行性

色谱条件:仪器:Agilent 1100 高效液相色谱仪;色谱柱:Waters Atlantis T3 C₁₈ 色谱柱(150 mm \times 4.6 mm, 5 μ m);流动相:0.1%甲酸:甲醇=70:30;流动相流速 0.5 mL/min;柱温:25 $^{\circ}$ C;进样量:10 μ L;运行时间 10 min。

质谱条件:仪器:Bruker Esquire HCTplus 大容量离子阱质谱仪;离子源:电喷雾 ESI+模式;离子源温度:100 $^{\circ}$ C;脱溶剂温度:300 $^{\circ}$ C;锥孔电压:40 eV;锥孔气体流速:50 L/h;脱溶剂气体流速:400 L/h;载气:氮气;碰撞气:氦气全扫描模式(Scan)检测:50~800 m/z。质谱跃迁模式:羧甲基赖氨酸准分子离子峰[M+H]⁺,质荷比 m/z 205;碎片离子准分子离子

峰[M-73+H]⁺, 质荷比 m/z 130。

1.2.5 数据分析

本文的实验数据分析均采用 Microsoft Excel 2003 软件完成, 实验结果以平均值±标准偏差表示。

2 结果与讨论

2.1 HPLC-MS 检测羧甲基赖氨酸方法的建立

2.1.1 HPLC-MS 检测羧甲基赖氨酸方法的初步研究

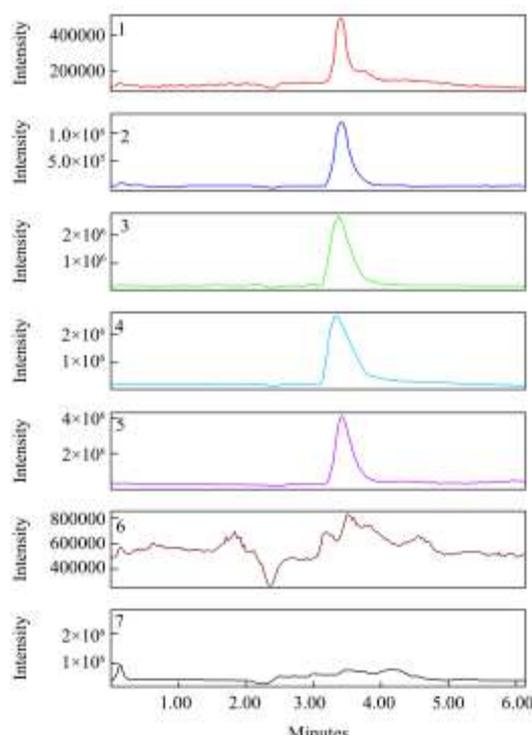


图 1 不同流动相比比例时 CML 的 HPLC-MS 色谱图

Fig.1 LC-MS chromatograms of CML eluted using different mobile phase compositions

注: 图中流动相比比例: 1. 5% 甲醇; 2. 10% 甲醇; 3. 30% 甲醇; 4. 50% 甲醇; 5. 70% 甲醇; 6. 90% 甲醇; 7. 100% 甲醇。

流动相对 CML 的峰形和保留时间影响显著。CML 是强极性化合物, 本实验采用反相色谱分离的方法对样品中的 CML 进行分离和纯化。通过在流动相中添加离子化溶剂, 能够改变流动相的 pH 值, 提高待检测物质在质谱检测中的离子化效率, 增强检测的灵敏度。另外, 流动相的比例也直接影响到 CML 在质谱检测中的峰形和保留时间。不同流动相时 CML 的 LC-MS 色谱图见图 1。实验结果表明, 在文本 LC-MS 法检测 CML 方法的建立过程中, 90% 以上甲醇作为流动相时, CML 在色谱图上几乎没有明显的色谱峰。当 70% 甲醇作为流动相时, CML 在色谱图上的响应峰面积最大, 但是色谱图上有拖尾的现象。

100% 甲醇作为流动相时, CML 在色谱图上的峰形较好, 但是响应峰面积偏小。因此, 从色谱图上的峰形, 响应峰面积和保留时间等综合考虑, 本文采用 30% 甲醇作为流动相, 此条件下, CML 得到了较好的分离, 解决了 Assar 等^[6]所用方法中 CML 色谱图轻微拖尾的现象。CML 的 LC-MS 检测分析时间 6 min, 运行时间 15 min, 保留时间 3.7±0.1 min。

食品样品经 1.2.1、1.2.2 所述前处理条件处理, 在优化后质谱条件下进行 CML 检测时, 无显著基体效应 (P<0.05, 数据未给出), 可直接采用外标法进行定量, 较 Assar 等^[6]所用方法, 减少了检测前添加内标的步骤, 缩短了检测过程, 降低了检测成本。

2.1.2 HPLC-MS/MS 验证 HPLC-MS/MS 检测羧甲基赖氨酸的可行性

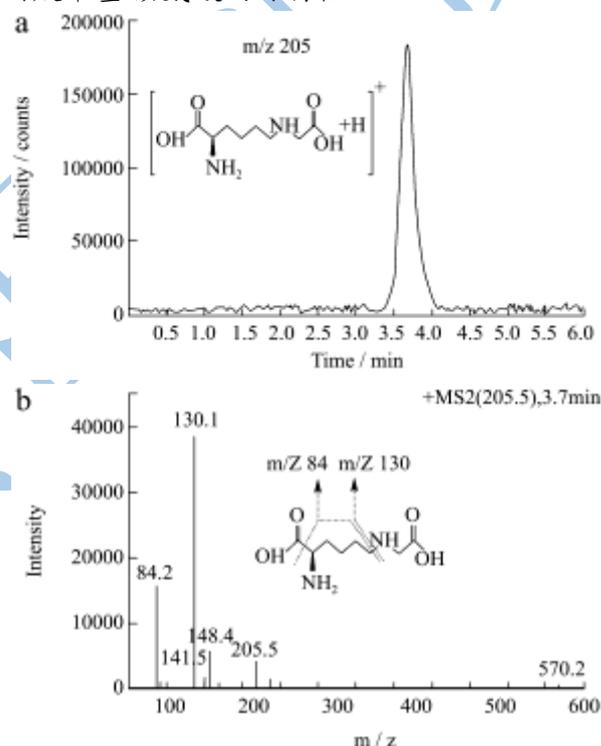


图 2 CML 的 HPLC-MS/MS 色谱图和质谱图

Fig.2 Chromatogram and mass spectrum of CML determined using LC-MS/MS

注: (a) 色谱图 (m/z 205); (b) 质谱解离方式。

由于本文采用的 Micromass ZQ 2000 型串联质谱仪为单四级杆的质谱, 仅能检测一级质谱的准分子离子峰, 很难排除分子量相同的同分异构体的干扰, 因此, 实验采用 HPLC-MS/MS 检测方法验证 HPLC-MS 检测方法的准确性。在 HPLC-MS/MS 检测 CML 的过程中 (图 2), 从样品 HPLC-MS/MS 检测中总离子流 TIC 图中抽出 m/z=205 的准分子离子峰 (一级质谱), 通过二级质谱解析, 得到标志性的定性和定量离子碎片 m/z=84.2 和 130.1, 确定检测标样中准分子离子峰

m/z=205 的物质是 CML, 同时排除了在相同保留时间上有 CML 同分异构体的干扰。通过 HPLC-MS/MS 检测 CML, 进一步确定了实验中的色谱柱的类型, 流动相配比和出峰时间等重要信息, 同时验证了 HPLC-MS 检测 CML 方法的准确性。

2.2 国内常见食品中 CML 含量普查

蛋白质和碳水化合物是各体系生成 AGEs 的前体物质, 因此富含蛋白质及碳水化合物的食品是 AGEs 的主要来源, 本研究所选食品样品为国内常见富含蛋白质、碳水化合物的食品。

2.2.1 国内常见液体食品中 CML 的含量

国内常见富含蛋白质、碳水化合物的液体食品为乳制品和植物蛋白饮料, 这两类为液态食品中较易富含 AGEs 的食品, 而汽水、维生素饮料等液体食品由于体系中缺少蛋白质, 故基本不含 AGEs。各植物蛋白饮料中结合态 CML 含量分别为: 玉米浓浆 2.80 ± 0.08 g/mL 食品, 黑芝麻浓浆 3.51 ± 0.04 g/mL 食品, 豆奶 4.20 ± 0.11 g/mL 食品, 红豆浓浆 4.38 ± 0.08 g/mL 食品。因为植物蛋白饮料中蛋白含量较乳制品低, 故其结合态 CML 含量也较低, 红豆由于富含赖氨酸因而其结合态 CML 含量较高, 豆奶由于生产过程添加了糖及奶粉, 故其结合态 CML 含量也相对较高。

乳制品中, 低乳糖牛奶中 AGEs 的含量最高, 其次为牛奶和脱脂奶。低乳糖牛奶是利用水解技术将牛奶中所含乳糖水解为更易吸收的葡萄糖和半乳糖而制成的, 此过程增加了该体系中还原糖的水平, 因而促进了 AGEs 的产生。脱脂牛奶, 由于去除了牛奶中的脂肪, 因此减少了由脂质过氧化物生成 AGEs 的可能性^[3]。

上述液体食品中, 其结合态 CML 含量均高于其游离态 CML 含量, 这是由于上述食品体系中所含游离态氨基酸较少, 因此形成的游离态 CML 也较少。

表 1 国内常见液体食品中 CML 的含量

Table 1 CML content of liquid foods commonly used in China

液体食品名称	结合态 CML /($\mu\text{g/mL}$ 食品)	游离态 CML /($\mu\text{g/mL}$ 食品)
低乳糖牛奶	5.02 ± 0.16	0.45 ± 0.01
红豆浓浆	4.38 ± 0.08	0.07 ± 0.01
豆奶	4.20 ± 0.11	0.29 ± 0.01
牛奶	4.10 ± 0.03	0.16 ± 0.01
脱脂奶	3.58 ± 0.08	0.06 ± 0.01
黑芝麻浓浆	3.51 ± 0.04	0.86 ± 0.02
玉米浓浆	2.80 ± 0.08	1.74 ± 0.04

2.2.2 国内常见粉状食品中 CML 的含量

实验中所选用粉状食品为国内销量最高的几类

产品, 囊括植物蛋白、动物蛋白制品, 其 CML 含量水平可以反映国内粉状食品中 CML 含量的大体水平。由产品说明可知所选粉状食品样本均采用喷雾干燥法制得。豆奶五谷粉中所含 CML 最多, 由于其富含赖氨酸, 而后期加工过程引入了大量糖, 且其粉末状态增大了反应面积, 因此在喷雾干燥或长期储存过程中, 其产生了大量的 CML。纯豆粉虽然富含赖氨酸, 但由于其加工过程未添加外源糖类, 其 CML 含量明显比豆奶五谷粉低。由于生姜中含有姜黄素^[8], 而姜黄素可抑制 AGEs 的形成^[9], 故姜汁撞奶中 CML 含量较低。而绿豆爽、莲子羹由于其蛋白质含量低(由凯氏定氮测定, 数据未给出), 故 CML 也很低。由该组食品 CML 含量分析可知, 蛋白质含量特别是赖氨酸含量高的食品, 其 CML 一般含量相对较高, 当食品体系中存在 AGEs 生成抑制剂时, 其 CML 含量相应减低。

表 2 国内常见粉状食品中 CML 的含量

Table 2 CML content of instant powders commonly used in

China

粉状食品名称	结合态 CML /($\mu\text{g CML/g}$ 食品)	游离态 CML /($\mu\text{g CML/g}$ 食品)
豆奶五谷粉	61.03 ± 1.97	6.46 ± 0.10
豆浆粉	51.44 ± 0.74	3.56 ± 0.15
纯豆粉	33.12 ± 0.96	7.56 ± 0.02
黑芝麻糊	20.37 ± 0.34	13.90 ± 0.47
姜汁撞奶	17.52 ± 0.71	1.02 ± 0.07
核桃粉	5.29 ± 0.09	1.92 ± 0.09
绿豆爽	4.31 ± 0.05	0.75 ± 0.02
莲子羹	0.86 ± 0.02	2.95 ± 0.13

2.2.3 国内常见调味品中 CML 的含量

实验所选调味品包括了发酵类调味品、复合调味品等, 基本涵盖国内居民常用富含蛋白质及碳水化合物的调味品, 其 CML 含量可以反映各类国内常见调味品中 CML 的普遍含量。

表 3 国内常见调味品中 CML 的含量

Table 3 CML content of seasonings commonly used in China

调味品名称	结合态 CML /($\mu\text{g/mL(g)}$ 食品)	游离态 CML /($\mu\text{g/mL(g)}$ 食品)
老抽豉油(酿造酱油)	0.97 ± 0.11	796.35 ± 24.67
鲜味生抽(酿造酱油)	1.22 ± 0.11	635.03 ± 14.33
腐乳固体	41.96 ± 0.84	82.96 ± 1.55
腐乳液体	15.85 ± 0.43	65.17 ± 0.81
豆豉香辣酱	2.20 ± 0.05	36.32 ± 0.35
拌面酱	1.15 ± 0.05	32.33 ± 0.51
红烧牛肉酱	22.68 ± 0.81	7.84 ± 0.15

老抽豉油、鲜味生抽是以蛋白质、淀粉、水等原

材料混合经微生物长期发酵制得的, 红烧牛肉酱是由牛肉、油及其它原料炒至而成的。在发酵过程中, 蛋白质会逐渐水解为氨基酸, 而多糖会逐渐水解为寡糖和单糖^[10], 这都将促进体系中 CML 的产生, 老抽豉油生产过程由于焦糖化色素的添加, 其 CML 含量明显高于鲜味生抽。有报道称酱油中 45% 的氮存在于短肽中, 45% 的氮存在于氨基酸中^[11], 通常情况下氨基酸与糖类发生美拉德反应的速率比多肽更快, 因而酱油体系中游离态 CML 较多。所测酱油中结合态 CML 的含量范围为 0.86~1.33 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 食品, 与 Chao 等^[4]所测酱油中结合态 CML 的范围相近(1.72~3.92 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

腐乳酿制是以大豆为原料, 经过浸豆、磨浆、滤浆、煮浆、点浆、压榨、成型等物理化学变化, 再依次完成接种、培菌、腌坯、拌坯、后酵等生物化学变化制成的发酵豆制品^[12], 含有大量水解蛋白质、游离氨基酸、游离脂肪、碳水化合物, 故其 CML 含量也相对较高。豆豉是以黑豆或黄豆为主要原料, 利用毛霉、曲霉或者细菌蛋白酶的作用制得的发酵豆制品^[13], 因而也具有相对较高的 CML。由该组食品 CML 含量分析可知, 食品体系中游离态氨基酸、还原糖含量越高, 其 CML 含量越高。

2.2.4 国内常见固体、半固体食品中 CML 的含量

实验所选固体、半固体食品包含油炸食品、速冻食品、干制食品、发酵食品等, 涵盖了我国居民日常食用的绝大多数方便固体、半固体食品, 其 CML 含量可以反映该类食品中 CML 的普遍水平。

猪肉饺子馅在该组中 CML 含量最高, 因为猪肉饺子馅中富含猪肉、酱油及其它一些配料, 而猪肉、酱油及陈醋均富含 AGEs, 所以猪肉馅中所含 CML 含量较高。黑芝麻汤圆馅料所含 CML 含量也相对较高。

速冻馒头、挂面、水饺皮、汤圆皮所含的 CML 水平相对较低(如表 4 所示)。小麦粉是馒头的主要原材料, 其赖氨酸含量较低(0.023%)^[14], 当馒头加工好后立即采用速冻工艺制成并在冻结条件下进行运输储存及销售; 研究所选水饺皮及汤圆皮也是采用速冻工艺加工并在冻结条件下储存; 上述各条件是抑制速冻馒头、水饺皮、汤圆皮中 AGES 产生的主要原因。挂面是采用小麦面粉在中温下制得的, 因而其 CML 含量也相对较低。沙琪玛、方便面、油条属于油炸食品, 油炸过程会促进 CML 的形成。方便面、油条是以小麦面粉为原料经油炸加工制成; 萨琪玛由小麦面粉、鸡蛋经油炸加工, 而后再由白糖、蜂蜜、奶油等制成的糖浆进行上浆处理而成, 因而萨琪玛中所含 CML 较高。与其它乳制品相比(如表 1 所示), 酸奶

中 CML 含量较低。

表 4 国内常见固体、半固体食品中 CML 的含量

Table 4 CML content of solid or semi-solid foods commonly used in China

名称	结合态 CML ($\mu\text{g CML}/\text{g}$ 食品)	游离态 CML ($\mu\text{g CML}/\text{g}$ 食品)
速冻灌汤水饺 馅	58.69±2.53	4.39±0.09
(猪肉馅) 皮	7.50±0.33	0.84±0.02
沙琪玛(鸡蛋香酥味)	43.17±0.83	8.94±0.35
速冻汤圆 馅	34.40±1.03	0.84±0.04
(浓香黑芝麻馅) 皮	3.21±0.10	0.25±0.01
方便面	33.72±0.68	5.05±0.17
油条	25.72±0.53	6.97±0.18
鸡蛋挂面	3.60±0.10	0.53±0.02
老酸奶	3.39±0.05	0.47±0.01
速冻馒头	0.66±0.03	0.42±0.02

3 结论

AGEs 的过量摄入会加速糖尿病、肾病、慢性心脏病、动脉粥样硬化和老年痴呆症的进程。本研究利用高效液相色谱-质谱联用技术建立了一种操作简单、稳定性好的检测食品体系中 CML 的方法, 并对国内 29 种常见食品中 CML 含量进行了分析。结果表明: 经长期发酵制成的酱油中 CML 含量最高; 经喷雾干燥制得的速溶粉状食品 CML 含量也相对较高; 由于制作过程中添加了酱油和陈醋, 部分中国常见固体、半固体食品其 CML 含量高; 所选中国常见液体食品其 CML 含量相对较低。本研究丰富了食品中 AGEs 含量数据库, 对指导人们特别是中国人减少食源性 AGEs 的摄入有指导性作用。

参考文献

- [1] Van Nguyen C. Toxicity of the AGEs generated from the Maillard reaction: On the relationship of food-AGEs and biological-AGEs [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2006, 50(12): 1140-1149
- [2] Uribarri J, Woodruff S, Goodman S, et al. Advanced glycation end products in foods and a practical guide to their reduction in the diet [J]. *Journal of the American Dietetic Association*, 2010, 110(6): 911-916. e12
- [3] Ahmed N, Mirshekar-Syahkal B, Kennish L, et al. Assay of advanced glycation endproducts in selected beverages and food by liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2005, 49(7): 691-699

- [4] Chao P, Hsu C, Yin M. Analysis of glycative products in sauces and sauce-treated foods [J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 262-266
- [5] Zhang G, Huang G, Xiao L, et al. Determination of advanced glycation endproducts by LC-MSMS in raw and roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(22): 12037-12046
- [6] Assar S H, Moloney C, Lima M, et al. Determination of N ϵ -(carboxymethyl) lysine in food systems by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Amino Acids, 2009, 36(2): 317-326
- [7] Charissou A, Ait-Ameur L, Birlouez-Aragon I. Evaluation of a gas chromatography/mass spectrometry method for the quantification of carboxymethyllysine in food samples[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1140(1): 189-194
- [8] 刘春叶,张剑,尤静,等.生姜中姜黄素的高效液相色谱-质谱法检测[J].时珍国医国药,2011,22(7):1637-1639
LIU Chun-ye, ZHANG Jian, YOU Jing, et al. Analysis of curcumin by HPLC-MS in ginger [J]. Lishizhen Medicine and Material Medica Research, 2011, 22(7): 1637-1639
- [9] Wu C H, Huang S M, Lin J A, et al. Inhibition of advanced glycation endproduct formation by foodstuffs [J]. Food & Function, 2011, 2(5): 224-234
- [10] 高献礼.高盐稀态酱油在发酵和巴氏杀菌过程中风味物质形成和变化的研究[D].广州:华南理工大学,2010
GAO Xian-li. Study on the formation and changes of flavor compounds in high-salt and diluted-state soy sauce during fermentation and pasteurization [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010
- [11] Luh B S. Industrial production of soy sauce [J]. J. Ind. Microbiol., 1995, 14: 467-471
- [12] 李幼筠.中国腐乳的现代研究[J].中国酿造,2006,25(1): 4-7
LI You-jun. Modern research on Chinese sufu [J]. China Brewing, 2006, 25(1): 4-7
- [13] 黎金兰,冯一森,曹峻松,等.两步固态发酵生产豆豉纤溶酶的研究[J].现代食品科技,2009,24(12):1304-1307
LI Jin-lan, FENG Yi-sen, CAO Jun-song, GUO Yong. Douchi fibrinolytic enzyme production by a two-phase solid-state fermentation [J]. Modern Food Science and Technology. 2009, 24(12): 1304-1307
- [14] 李桂玲,李欢庆,刘从彬.谷物中赖氨酸含量测定方法的探析[J].河南工业大学学报(自然科学版),2006,5:17
LI Gui-lin, LI Huan-qing, LIU Cong-bin. Methods of lysine level analysis in grain [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 5: 17