

花生红衣中B型二聚体原花青素对丙烯酰胺的抑制效果

周婷, 雷润梅, 赵晓丹, 杨婧, 陈洋, 刘睿

(华中农业大学食品科技学院环境食品学教育部重点实验室, 湖北武汉 430070)

摘要: 丙烯酰胺是一种公认的神经毒素和致癌物, 近年来植物多酚抑制高淀粉食物热加工过程中丙烯酰胺形成的研究是食品安全领域研究工作的一个热点。为了研究低聚体原花青素对丙烯酰胺形成的抑制效果, 以花生红衣原花青素 (Peanut Skin Procyanidins, PSPc) 混合物经过凝胶色谱分离后得到的第二个级分PSPc-2为原料, 通过反相高效液相色谱-二极管阵列检测器 (RP-HPLC-DAD) 分析比较其在化学模拟体系和炸薯条食品体系中对丙烯酰胺的抑制效果, 并通过反相高效液相色谱-质谱联用技术 (RP-HPLC-ESI-MS/MS) 对PSPc-2进行鉴定。结果表明: PSPc-2在化学模拟体系和炸薯条食品体系中对丙烯酰胺的抑制均呈非线性的浓度-抑制率关系, 在化学模拟体系中, PSPc-2添加浓度为0.05 mg/mL时抑制率可达 $66.47 \pm 1.15\%$, 在炸薯条食品体系中PSPc-2浸渍浓度为0.1 mg/mL时抑制率可达 $70.59 \pm 2.34\%$; PSPc-2由两种B型原花青素二聚体组成。

关键词: 花生红衣; B型原花青素; 丙烯酰胺; 抑制

文章编号: 1673-9078(2016)10-66-71

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.111

The Inhibitory Effect of B-type Procyanidin Dimers from Peanut Skins on the Formation of Acrylamide

ZHOU Ting, LEI Run-mei, ZHAO Xiao-dan, YANG Jing, CHEN Yang, LIU Rui

(Key Laboratory of the Ministry of Education of Food Science and Environment, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Acrylamide is a neurotoxin and carcinogen. Plant polyphenols have attracted increasing attention for their use in developing effective inhibitors against acrylamide formation during food processing. In order to study the inhibitory effect of oligomeric procyanidins on acrylamide formation, peanut-skin procyanidin (PSPc) mixtures were subjected to chromatography using Toyopearl HW-40 (S) resin to yield PSPc-2 fractions identified using reversed-phase high-performance liquid chromatography combined mass spectrometry (RP-HPLC-ESI-MS). The inhibitory effect of the PSPc-2 fraction on acrylamide formation in an asparagine/glucose and French fry model food systems was evaluated and compared. The maximum-inhibition rate for acrylamide formation was $66.47 \pm 1.15\%$ and $70.59 \pm 2.34\%$ when 0.05 mg/mL and 0.1 mg/mL of PSPc-2-fraction solutions were added in asparagine/glucose model system and French fry model system, respectively. Furthermore, the PSPc-2 fraction primarily contained two kinds of B-type procyanidin dimers.

Key words: peanut skin; b-type procyanidins; acrylamide; inhibition

食品在热加工过程产生新生污染物, 如呋喃、丙烯酰胺和杂环胺等, 是目前食品安全研究的热点, 其中高碳水化合物食品在热加工中易产生高含量的丙烯酰胺, 其具有神经系统毒性、生殖毒性、致畸性和致癌性^[1]而引起人们高度关注。天冬酰胺与还原糖在高温条件下发生美拉德反应是食品中丙烯酰胺产生的重要途径, 国内外许多研究者致力于在天冬酰胺模拟体系和食品体系中如何抑制丙烯酰胺产生的研究^[2]。

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271939); 国家大学生创新创业训练计划 (201410504057)

作者简介: 周婷 (1990-), 女, 硕士, 研究方向: 农产品加工及贮藏工程

通讯作者: 刘睿 (1969-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 天然产物化学

在食品体系中, VB1、VB3、VB7、VC、VB6 (Pyridoxamine, PM) 都能降低大约40%丙烯酰胺的生成^[3]; 黄烷醇类化合物相对于其他生物黄酮而言, 对化学体系中丙烯酰胺的抑制效果最佳, 抑制率达50.1~91.9%^[4]; Oral^[5]等研究了7种多酚和植物提取物对丙烯酰胺的抑制作用, 发现表儿茶素 (Epicatechin, EC) 和石榴多酚在化学模拟体系中对丙烯酰胺的抑制效果较好, 抑制率分别为74%和85%。其中黄烷醇类化合物因具有较好的丙烯酰胺抑制效果而成为研究的热点。

原花青素 (Procyanidins, Pc) 是一种黄烷醇类化合物, 由不同数量的儿茶素或/和表儿茶素结合而成, 其单体仅以C₄-C₈或C₄-C₆位相连接而形成的原花青素称

为B型原花青素；单体间除了C₄-C₈或C₄-C₆位连接外，还存在C₂-O-C₇或C₂-O-C₅位相连接的原花青素称为A型原花青素^[6]。由于原花青素结构与聚合度的不同，甚至单体间碳碳键连接方式（C₄-C₈或C₄-C₆）不同，其活性也有差异^[7]。近年来，原花青素抑制丙烯酰胺的形成不断被报道，Zhu等^[8]发现原花青素在食品基质模式中对丙烯酰胺抑制率达到62.2%。Corke^[9]等研究发现葡萄籽原花青素在化学模拟体系中能显著抑制丙烯酰胺的形成，添加浓度为0.5%时抑制率可达58.4%。现有研究表明，黄烷醇多酚原花青素可能是一种更值得关注的丙烯酰胺抑制剂，然而重点关注低聚体原花青素的组成、结构与其对丙烯酰胺抑制效果影响的研究却鲜见文献报道。

花生是我国重要的油料作物，产量位居世界首位，其加工副产物花生红衣的利用率低下，我们前期研究结果和相关文献表明：花生红衣中含有不同构型（A型和B型）、聚合度和空间结构的原花青素^[10]，是一种研究原花青素及其抑制丙烯酰胺的量效和构效关系的理想材料。

本研究以从花生红衣中提取、纯化并经过Toyopearl HW-40(S)凝胶色谱分离得到的级分PSPc-2为研究材料，重点研究其在化学模拟体系和食品体系中抑制丙烯酰胺的量效关系，并通过RP-HPLC-ESI-MS/MS对其进行分离鉴定，期望为后续开发一种高效抑制丙烯酰胺的食品添加剂奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验原料

花生产于辽宁地区，品种为白沙；速冻薯条，山东绿润食品有限公司；花生油，山东鲁花集团有限公司。

1.2 主要试剂

95%乙醇为食品级，乙腈、乙酸、甲醇为HPLC级，购于Fisher公司；亚硫酸氢钠、盐酸、正丁醇、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、亚铁氰化钾、硫酸锌均为分析级，购于国药集团化学试剂有限公司；L-天门冬酰胺、无水葡萄糖均为分析级，购于美国Amresco公司；丙烯酰胺为HPLC级，购于德国Merck公司；PM为HPLC级，购于BIOSHARP公司；原花青素B1、原花青素B2和EC为HPLC级，购于上海源叶生物科技有限公司；AB-8大孔树脂购于天津南开和成科技有限公司；Toyopearl凝胶HW-40(S)购于日本TOSOH公司。实验用水均为超纯水。

Carrez I试剂：称取15 g K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O溶于100 mL水中混匀配制而成；Carrez II试剂：称取30 g ZnSO₄·7H₂O溶于100 mL水中混匀配制而成。

1.3 主要仪器设备

UV-1750岛津紫外-可见分光光度计，日本岛津公司；HH-WO智控油浴锅，上海一凯仪器设备有限公司；YZ-1531-8友田多功能油炸锅，广东容声电器股份有限公司；Waters e2695液相色谱仪，美国Waters公司；Hypercarb色谱柱（100×4.6 mm i.d., 3 μm），Thermo中国有限公司；Waters Symmetry C₁₈（4.6 mm×250 mm, 5 μm），Oasis HLB(200 mg)固相萃取小柱，Waters中国有限公司；液相色谱-质谱联用仪（Agilent 1100, LC/MSD Trap），安捷伦科技有限公司。

1.4 研究方法

1.4.1 PSPc-2的分离制备

以花生红衣为原料，采用70%乙醇溶液进行提取，通过AB-8大孔树脂以40%乙醇进行纯化得到高纯度的PSPc粉末，然后将PSPc粉末通过Toyopearl HW-40凝胶色谱柱进行分离，流动相为甲醇，流速为1.0 mL/min，得到预实验中抑制丙烯酰胺活性较高的目标级分PSPc-2^[10]。

1.4.2 丙烯酰胺的RP-HPLC-DAD分析方法

参考陈洋建立的分析方法^[10]，色谱柱：Hypercarb色谱柱（100×4.6 mm i.d., 3 μm）和Hypercarb保护柱（10 mm×2 mm i.d.），检测波长：205 nm，进样量：10 μL，流动相为超纯水，柱温为40 °C，流速：0.6 mL/min，运行时间：15 min。

1.4.3 PSPc-2在化学体系和食品体系中对丙烯酰胺的抑制效果比较

1.4.3.1 样品的预处理方法

在化学模拟体系中，参考Bortolomeazzi^[11]的方法，样品的预处理步骤：

(a) 离心：取1.5 mL天冬酰胺/葡萄糖反应后的样液于10 mL离心管，分别加入150 μL carrez I和carrez II，混匀；4500 r/min离心15 min；

(b) 纯化：吸取上清液通过SPE柱，弃去柱下流出液，然后加入3 mL的纯水洗脱，收集洗脱液并过0.22 μm的滤膜，最后采用1.4.2的方法进行HPLC分析。

在炸薯条食品体系中，样品的预处理步骤参照Zeng^[3]的方法并加以改进：

(1) 称取：称取50±5 g炸薯条样品研磨粉碎，置于烧杯中；

(2) 脱脂: 加入 100 mL 正己烷, 静置 15 min, 弃去油层, 重复脱脂过程一次;

(3) 提取: 将脱脂后的样品置于烧杯中, 加 100 mL 纯水及 5 g NaCl, 60 °C 加热超声 30 min;

(4) 萃取与除杂: 取 10 mL NaCl 水溶液提取物、10 mL 乙腈、4 mL 己烷、4 g 无水 MgSO₄, 加入至 50 mL 离心管中, 混匀 1 min、5000 r/min 离心 5 min, 弃去正己烷层, 取乙腈层; 再次向离心管中加 10 mL 乙腈, 混匀 1 min、5000 r/min 离心 5 min, 取乙腈层, 将两次乙腈层液体混合;

(5) 纯化: 将乙腈层萃取液旋蒸除去乙腈后的样品加 2 mL 纯水混匀, 上样至 SPE 柱, 弃去流出液, 然后加 3 mL 纯水洗脱, 收集洗脱液, 并用 0.22 μm 的水相滤膜过滤, 最后采用 1.4.2 的方法进行 HPLC 分析。

1.4.3.2 PSPc-2 在模拟化学体系中对丙烯酰胺的抑制效果

(1) 用 pH=6.8, 浓度为 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (PBS) 配成浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5 mg/mL 的 PSPc-2 溶液。准确称量 4.404 g 天冬酰胺和 6.006 g 葡萄糖, 用 PBS 定容至 100 mL 的容量瓶中, 配制成丙烯酰胺反应液。

(2) 移取 1.0 mL 反应液加入 10 mL 耐高温、高压的螺口试管中, 试验组中分别添加 100 μL 的配制好的各浓度的 PSPc-2 溶液, 空白对照添加 PBS 溶液, 阳性对照组分别添加浓度为 0.1 mg/mL 的 PM 溶液和 EC 溶液, 拧紧盖子。175 °C 油浴加热 40 min, 反应完成后加入 PBS 溶液定容至 3 mL, 即为样品溶液。

(3) 对样品进行预处理及 HPLC 分析, 与丙烯酰胺标准曲线对照计算丙烯酰胺含量, 并按以下公式计算丙烯酰胺的抑制率。每组实验重复进行 4 次。

$$\text{抑制率} = \frac{(AA_0 - AAn)}{AA_0} \times 100\%$$

式中 AA₀ 为空白对照组丙烯酰胺的含量, AAn 为实验组丙烯酰胺的含量。

1.4.3.3 PSPc-2 在食品体系中对丙烯酰胺的抑制效果

采用超纯水配制的 0.1 mg/mL 的 PSPc-2 水溶液为浸渍液, 设定浸渍时间分别为 10、30、60、90、120、300、600 s; 设置阳性对照组 (0.1 mg/mL 的 PM 水溶液和 EC 水溶液) 和空白组 (水溶液), 浸渍 90 s。每组实验重复 4 次。

(1) 浸渍: 温水洗去薯条上的油脂, 沥干。取 50±5 g 薯条为一组, 置于 100 mL PSPc-2 水溶液中浸渍一定时间, 取出后放入 60 °C 的烘箱中干燥 30 min;

(2) 油炸: 170 °C 温度下油炸 5 min 后, 沥干薯条残余的油分, 冷却;

(3) 对样品进行预处理及 HPLC 分析, 与丙烯酰胺标准曲线对照计算丙烯酰胺含量, 并按 1.4.3.2 中公式计算丙烯酰胺的抑制率。

以超纯水配置的浓度分别为 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/mL 的 PSPc-2 水溶液作为实验组的浸渍液, 同时设置阳性对照组 (0.1 mg/mL 的 PM 水溶液和 EC 水溶液浸渍) 以及空白组 (水溶液浸渍), 在优化的浸渍时间条件下按上述步骤 (1)~(3) 进行实验。每组实验重复 4 次。

1.4.4 PSPc-2 级分的 RP-HPLC-ESI-MS/MS 分析

用甲醇分别配置浓度为 1.0 mg/mL 的 PSPc-2 溶液和浓度均为 0.2 mg/mL 的原花青素 B1 和 B2 混合液, 分别通过 0.22 μm 滤膜过滤得到样液, 进样。

RP-HPLC-ESI-MS/MS 分析条件: 色谱柱为 Waters Symmetry C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 负离子模式; 离子化方式: ESI⁻; 扫描范围: m/z 50~700; 干燥气温度 325 °C; 干燥气流速: 10 L/min; 喷雾压力: 40 psi; 毛细管电压: 3500 V; 流动相 A: 1.5% 冰乙酸; B: 甲醇: 乙腈: 0.5% 冰乙酸=1:1:2; 进样量: 10 μL; 流速: 0.6 mL/min; PDA 检测波长: 280 nm; 柱温: 25 °C; 梯度洗脱: 0 min、15% B; 10 min、25% B; 25 min、27% B; 30 min、30% B; 32 min、15% B; 35 min、15% B。

1.4.5 数据统计分析方法

采用 SPSS 17.0 和 Origin 8.0 进行数据处理, 结果采用“平均值±标准差”形式表示, 采用 Duncan's 多重比较法进行显著性检验 (p<0.05)。

2 结果与讨论

2.1 PSPc-2 级分在化学体系和食品体系中对丙烯酰胺的抑制效果

有研究表明丙烯酰胺抑制率与添加的多酚物质的浓度和浸渍时间皆呈非线性关系^[4], 而且在化学模拟体系和食品体系中 PM 和 EC 对丙烯酰胺具有较好的抑制作用^[3,5]。通过预实验筛选, 在天冬酰胺/葡萄糖化学模拟体系和炸薯条食品体系中, PM 和 EC 的浓度为 0.1 mg/mL 时对丙烯酰胺的抑制率达到最大, 且在炸薯条食品体系中 PM 和 EC 溶液的优化的最佳浸渍时间均为 90 s。因此, 在以上两种体系中, PSPc-2 对丙烯酰胺的抑制作用采用浓度-抑制率关系进行评价, 并设置 0.1 mg/mL 的 PM 和 EC 水溶液为阳性对照。

在天冬酰胺/葡萄糖化学模拟体系中, 选定范围

内,随着 PSPc-2 的添加浓度的升高,丙烯酰胺抑制率呈先升高后降低的趋势,且当 PSPc-2 的添加浓度为 0.05 mg/mL 时达到最大抑制率 66.47±1.15%,结果优于阳性对照 PM 和 EC 的抑制效果 ($p<0.05$),如图 1。有研究表明表没食子酸儿茶素和 EC 在化学体系中对丙烯酰胺的最大抑制率分别为 58.4%和 50.1%^[4],与之相比较, PSPc-2 对丙烯酰胺的抑制效果较好。

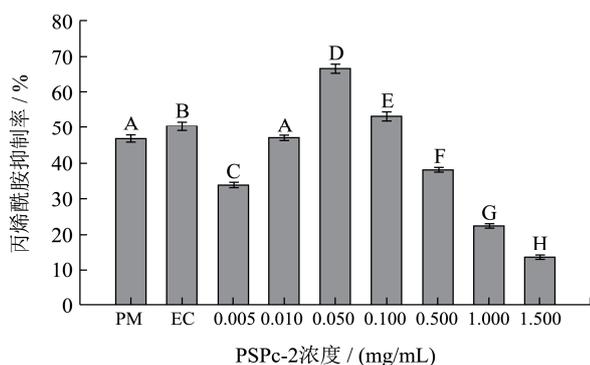


图 1 化学体系中丙烯酰胺抑制率与 PSPc-2 添加浓度间的关系 (n=4)

Fig.1 Relationship between acrylamide-inhibition rate and the concentrations of PSPc-2 in the chemical system (n=4)

注:采用 Duncan's 多重比较法进行显著性检验,不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

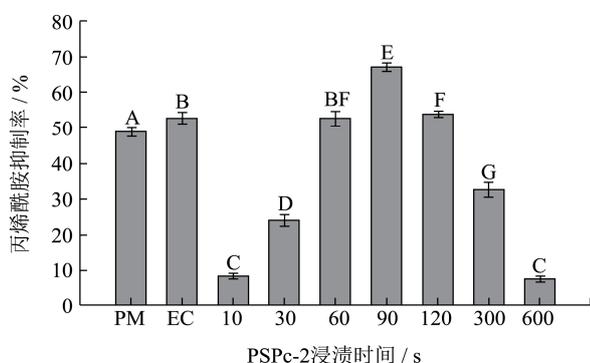


图 2 炸薯条食品体系中丙烯酰胺抑制率与浸渍处理时间的关系 (n=4)

Fig.2 Relationship between acrylamide-inhibition rate and PSPc-2-immersion-treatment time in the French fry food system (n=4)

注:采用 Duncan's 多重比较法进行显著性检验,不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

在炸薯条食品体系中,为明确 PSPc-2 的最佳浸渍时间,以 0.1 mg/mL 的 PSPc-2 水溶液为浸渍液,设置一定的浸渍时间梯度,比较丙烯酰胺抑制效果,如图 2。当 PSPc-2 浸渍时间为 90 s 时,丙烯酰胺抑制率为 66.79±1.35%,达到最大抑制率。因此,选择浸渍 90 s 作为最优条件应用于炸薯条加工工艺。在此基础上,用一定浓度梯度的 PSPc-2 水溶液浸渍薯条,比较

PSPc-2 浓度-丙烯酰胺抑制率关系,如图 3。炸薯条食品体系中,在选定范围内,随着 PSPc-2 的浸渍浓度的升高,丙烯酰胺抑制率呈先上升后下降的趋势,且当 PSPc-2 的浸渍浓度为 0.1 mg/mL 时达到最大抑制率 70.59±2.34%,并优于阳性对照 PM 和 EC 的抑制效果 ($p<0.05$)。Zeng^[3]等研究了 VB1、VB3、VB7、Vc 在食品体系中对丙烯酰胺的抑制效果,抑制率约 40%,与之相比较, PSPc-2 对丙烯酰胺具有更有效的抑制作用。有研究表明多酚类物质所含的芳环羟基的数目与其抑制丙烯酰胺的作用效果密切相关^[4], PSPc-2 浓度-丙烯酰胺抑制率量效关系实验充分证明了这一点。

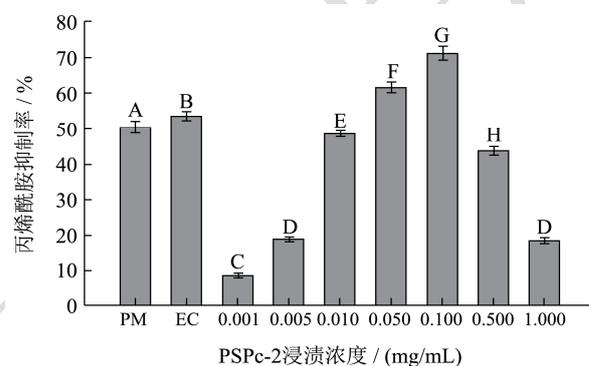


图 3 炸薯条食品体系中丙烯酰胺抑制率与 PSPc-2 浸渍浓度间的关系 (n=4)

Fig.3 Relationship between acrylamide-inhibition rate and the concentrations of PSPc-2-immersion treatment in the French fry food system

注:采用 Duncan's 多重比较法进行显著性检验,不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

研究者认为 PM 和一些多酚类物质可能通过与活性羰基中间体形成稳定加合物从而抑制丙烯酰胺的形成^[12,13]。如表儿茶素在 A 环上的 C-6 和 C-8 位与含羰基的 C₂、C₃ 和 C₄ 碎片发生芳香取代反应形成共价键;柚皮素的 A 环上的 C-6 和 C-8 位可与美拉德反应羰基中间体结合生成新的衍生物 8-C-(E-propenamide)naringenin 和 6-C-(E-propenamide)naringenin;苹果提取物中的根皮素和根皮甙通过捕获活性二羰基中间体,关键活性位点是 A 环上的 C-3 和 C-5。此外,食品体系中脂质氧化对丙烯酰胺的形成较为重要,在炸薯条食品体系中,多酚类物质可通过与脂质自由基反应生成稳定的苯氧基自由基,防止脂质氧化,从而抑制丙烯酰胺的形成^[14]。如橄榄多酚通过 C-3 位的 C-H 结构清除自由基而显示抑制丙烯酰胺效果^[13]。推测 PSPc-2 抑制丙烯酰胺的形成的可能途径主要有两种:第一, PSPc-2 通过与活性羰基中间体形成稳定加合物抑制丙烯酰胺的形成^[13];第二, PSPc-2 通过与脂质自由基反应生成稳定的苯氧基自由基,从而抑制丙烯酰

胺的形成^[14]。

根据目前已有的研究,多酚类物质的浓度和结构不同,其对丙烯酰胺的形成的作用效果也各不相同,且抑制效果与其A环上活性位点的数目和位置密切相关^[13],这也可能是PSPc-2对丙烯酰胺的抑制效果优于PM和EC的原因。为进一步探讨PSPc-2的组成和结构与其抑制丙烯酰胺的作用效果之间的关系,有必要对PSPc-2中原花青素的数量、聚合度、构型等进行分析。

2.2 PSPc-2级分的RP-HPLC-ESI-MS/MS鉴定

结果分析

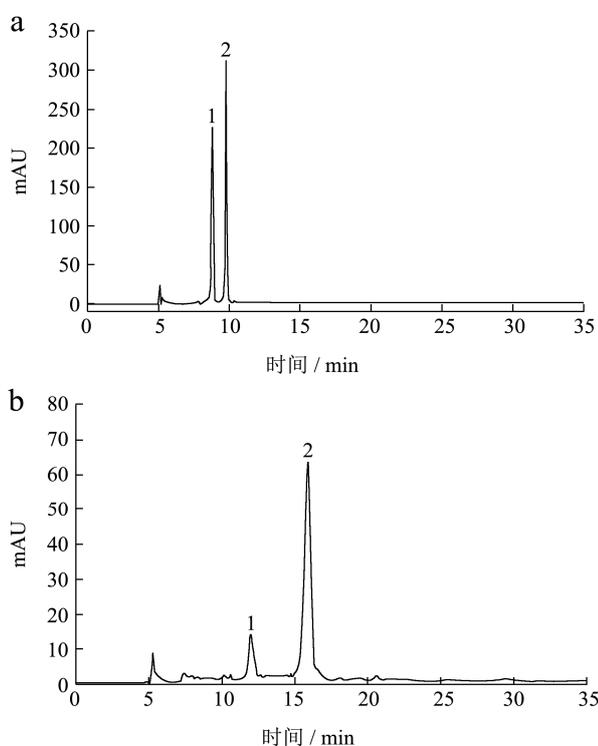


图4 以原花青素B1和B2(a)为对照的PSPc-2(b)的RP-HPLC-ESI-MS/MS分析色谱图

Fig.4 RP-HPLC-ESI-MS/MS chromatograms of (a) control group of procyanidins B1 and B2 as compared with (b) PSPc-2

为了明确PSPc-2的组成成分,采用RP-HPLC-ESI-MS/MS对PSPc-2进行分析,并结合对照品进行鉴定。

表1 原花青素B1和B2及PSPc-2的组成成分分析(LC-MS法)

Table 1 Composition of PSPc-2 according to LC-MS analysis as compared with control group of procyanidins B1 and B2

对照品(a)及 PSPc-2(b)组分	保留时间/min	一级碎片/(m/z)	二级碎片/(m/z)	原花青素类型
a-1	9.09	577.38	558.87, 450.85, 424.87, 406.91, 288.91	B1
a-2	10.13	577.38	558.88, 450.86, 424.90, 407.04, 289.00	B2
b-1	11.62	577.28	558.86, 450.86, 424.85, 406.85, 288.85	B型
b-2	16.24	577.17	558.89, 450.86, 424.85, 406.87, 288.86	B型

B型原花青素二聚体B1和B2对照品与PSPc-2的RP-HPLC-ESI-MS/MS分析的液相色谱图如图4。图4a中峰1和峰2分别为原花青素B1和B2的色谱峰,保留时间分别为9.09 min和10.13 min;图4b中峰1和峰2分别为PSPc-2的两个色谱峰,保留时间分别为11.62 min和16.24 min。

对图4a中B型原花青素二聚体B1和B2的色谱峰及图4b中峰1和峰2进行一级质谱和二级质谱分析,结果如表1。保留时间依次为9.09 min和10.13 min时(图4a)出现的分子离子(M)均为m/z 577.38,保留时间依次为11.62 min和16.24 min时(图4b)出现的分子离子(M)为m/z 577.28、577.17,而m/z 577是在ESI的条件下失去一个H形成的典型分子离子质荷比,且其是由儿茶素或/和表儿茶素单体以C₄-C₈或C₄-C₆位相连接而形成的B型原花青素二聚体,常见结构如图5^[6]。对B型原花青素二聚体的二级质谱进行解析,其主要的碎片离子为m/z 558.87、450.85、424.87、406.91、288.91。其中m/z 558.87是分子离子失去一分子水产生的;m/z 450.85是分子离子发生Heterocyclic ring fission (HRF)反应失去一分子间苯三酚得到的;m/z 424.87为分子离子发生Retro-diels-alder reaction (RDA)反应产生的;m/z 406.91是分子离子发生RDA反应并失去一分子水得到的;m/z 288.91是QM cleavage分子间断裂一个单位产生的^[10]。尽管图4b中峰1和峰2的保留时间与B型原花青素二聚体B1和B2不同,但是其一级质谱和二级质谱信息与B1和B2基本相同,因此可推测PSPc-2主要由非B1和B2的2种B型原花青素二聚体组成,但其具体结构的鉴定还需要进一步采用制备色谱并结合NMR和CD等技术进行或通过与其他B型二聚体对照品比较进行鉴定。文献报道即使同为B型原花青素,其单体间碳碳键连接方式(C₄-C₈或C₄-C₆)不同,其清除自由基能力也有差异^[7],而多酚类物质清除自由基能力与其在食品体系中对丙烯酰胺的抑制效果密切相关^[14]。不同空间结构的B型原花青素二聚体是否具有协同效应,及不同构型、聚合度的原花青素中活性位点的数目和位置与其抑制丙烯酰胺的作用效果之间的关系,尚需进一步研究。

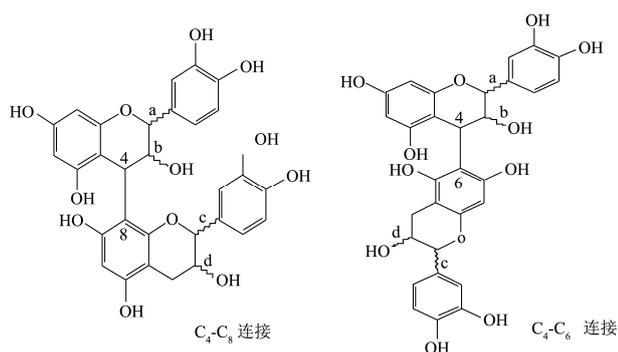


图5 B型原花青素二聚体结构

Fig.5 The structures of B-type procyanidin dimers

3 结论

花生红衣原花青素经凝胶色谱分离的级分PSPc-2由非B1和B2的2种B型原花青素二聚体组成。在选定浓度范围内,丙烯酰胺抑制率与添加的B型原花青素二聚体(PSPc-2)的浓度和浸渍时间皆呈非线性关系。在天冬酰胺/葡萄糖模拟化学体系中,B型原花青素二聚体(PSPc-2)在浓度为0.05 mg/mL时对丙烯酰胺的抑制率达最大,为66.47±1.15%;在油炸薯条的食品体系中,B型原花青素二聚体(PSPc-2)在浸渍时间为90 s,浓度为0.1 mg/mL时,对丙烯酰胺的抑制率达最大,为70.59±2.34%。预示B型原花青素二聚体可能是一种值得关注的高效抑制丙烯酰胺的食品添加剂。

参考文献

- [1] Thonning Olesen P, Olsen A, Frandsen H, et al. Acrylamide exposure and incidence of breast cancer among postmenopausal women in the Danish diet, cancer and health study [J]. *International Journal of Cancer*, 2008, 122(9): 2094-2100
- [2] 龙小涛,何嘉锐,叶雪丽,等.食品中丙烯酰胺的抑制方法研究进展[J].*现代食品科技*,2012,28(6):688-691
LONG Xiao-tao, HE Jia-rui, YE Xue-li, Study on inhibition methods of acrylamide in food [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 28(6): 688-691
- [3] Zeng X, Cheng K W, Jiang Y, et al. Inhibition of acrylamide formation by vitamins in model reactions and fried potato strips [J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(1): 34-39
- [4] 章宇.生物黄酮抑制食品中丙烯酰胺形成的机理及其构效关系研究[D].杭州:浙江大学,2008
ZHANG Yu. Studies on reduction mechanism and structure-activity relationship of acrylamide in foods by bio-flavonoids [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
- [5] Oral R A, Dogan M, Sarioglu K. Effects of certain polyphenols and extracts on furans and acrylamide formation in model system, and total furans during storage [J]. *Food Chemistry*, 2014, 142(1): 423-429
- [6] Appeldoorn M M, Sanders M, Vincken J P, et al. Efficient isolation of major procyanidin A-type dimers from peanut skins and B-type dimers from grape seeds [J]. *Food Chemistry*, 2009, 117(4): 713-720
- [7] Tian F, Li B, Ji B, et al. Identification and structure-activity relationship of gallotannins separated from *Galla chinensis* [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(7): 1289-1295
- [8] Zhu F, Cai Y Z, Ke J, et al. Dietary plant materials reduce acrylamide formation in cookie and starch-based model systems [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(13): 2477-2483
- [9] Corke H, Cai Y Z, Zhu F, et al. Inhibitory effect and primary mechanism of proanthocyanidins from grape seeds against acrylamide formation in a Maillard reaction model system [J]. *Scientific Bulletin Series F. Biotechnologies*, 2014, 18: 207-210
- [10] 陈洋.花生红衣原花青素的分离鉴定及其对丙烯酰胺抑制作用的研究[D].武汉:华中农业大学,2014
CHEN Yang. Study on solation and identification of procyanidins from peanut skins and reduction of acrylamide [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014
- [11] Bortolomeazzi R, Munari M, Anese M, et al. Rapid mixed mode solid phase extraction method for the determination of acrylamide in roasted coffee by HPLC-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(4): 2687-2693
- [12] Arribas-Lorenzo G, Morales F J. Effect of pyridoxamine on acrylamide formation in a glucose/asparagine model system [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(3): 901-909
- [13] Liu Y, Wang P, Chen F, et al. Role of plant polyphenols in acrylamide formation and elimination [J]. *Food Chemistry*, 2015, 186: 46-53
- [14] Tichonov I, Roginsky V, Pliss E. Natural polyphenols as chain-breaking antioxidants during methyl linoleate peroxidation [J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2010, 112(8): 887-893