

麻花加工与贮藏过程中晚期糖基化末端产物 (AGEs) 的形成及抑制研究

刘荟萃, 李巨秀

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 油炸食品加工与贮藏过程中易发生美拉德反应、脂肪氧化反应而形成晚期糖基化产物 (advanced glycation end products, AGEs)。AGEs 与人类诸多慢性疾病的发生密切相关。本文研究了油炸麻花加工与贮藏过程中荧光性 AGEs 和羧甲基赖氨酸 (N^ε-(Carboxymethyl)lysine, CML) 的变化规律及 AGEs 抑制剂 (槲皮素、阿魏酸和硫胺素) 对荧光性 AGEs 和 CML 的抑制特性。结果表明, 荧光性 AGEs 和 CML 均随着油炸温度升高和油炸时间的延长呈上升趋势, 荧光性 AGEs 含量为 258.34~1068.90 AU/g 样品, CML 为 1036.56~1603.72 mg/kg 蛋白质; 较高贮藏温度和氧气对荧光性 AGEs 的变化有显著 ($P < 0.05$) 影响, 光照对荧光性 AGEs 的影响较小。随着温度升高和贮藏时间延长 CML 显著 ($P < 0.05$) 升高, 氧气和光照对 CML 的形成无影响; AGEs 抑制剂 (槲皮素、阿魏酸和硫胺素) 能够有效的抑制麻花加工过程中荧光性 AGEs 和 CML 的形成, 硫胺素的抑制效果最好。因此, 在麻花的加工和贮藏过程中, 通过部分条件的改变如油炸温度、油炸时间、贮藏条件和加入适量的 AGEs 抑制剂, 在一定程度上调控 AGEs 的形成是可行的。

关键词: 麻花; 加工; 贮藏; 晚期糖基化末端产物; 形成; 抑制

文章编号: 1673-9078(2014)12-30-36

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.006

Formation and Inhibition of Advanced Glycation End Products in Fried Dough Twist During Frying and Storage

LIU Hui-cui, LI Ju-xiu

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Fried foods are susceptible to Maillard reaction and lipid oxidation during processing and storage to form advanced glycation end products (AGEs), shown to be closely associated with several chronic diseases. In this study, changes in fluorescent AGE and N^ε-(carboxymethyl) lysine (CML) content in fried dough twist and the inhibitory effect of AGE inhibitors (quercetin, ferulic acid, and thiamin) on fluorescent AGE and CML formation during frying and storage were evaluated. The results suggested that the fluorescent AGE and CML levels increased with increasing frying temperature and frying time. Fluorescent AGE and CML content in fried dough twist ranged from 258.34 to 1068.90 AU/g of food and from 1036.56 to 1603.72 mg/kg protein, respectively. High storage temperature and ambient oxygen showed a significant ($p < 0.05$) effect on the fluorescent AGE level, while illumination had a limited impact. CML level increased significantly ($p < 0.05$) with increasing temperature and storage time, while oxygen and illumination showed no effect. AGE inhibitors (quercetin, ferulic acid, and thiamin) effectively inhibited the formation of fluorescent AGE and CML, where the highest inhibition was observed with thiamin. Thus, the results from this study show that control of AGE formation is possible to some extent during frying and storage of fried dough twist, by altering conditions of these processes (frying time and temperature, storage conditions) and adding AGE inhibitors.

Key words: fried dough twist; processing; storage; advanced glycation end products; formation; inhibition

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31101217); 西北农林科技大学科技创新专项 (QN 2012034)

作者简介: 刘荟萃 (1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品功能化学与营养

通讯作者: 李巨秀 (1972-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品功能化学与营养

晚期糖基化末端产物 (advanced glycation end products, AGEs) 主要是通过美拉德反应、脂肪氧化反应或多元醇降解途径生成^[1]。研究表明, AGEs 与多种慢性疾病如糖尿病、动脉粥样硬化、肾衰竭等的发病机理密切相关, 在体内的大量积累对人体健康有潜在危害作用^[2-3]。AGEs 种类繁多, 结构复杂, 只有少数产物的性质和结构比较明确, 根据 AGEs 是否具有

荧光特性,可将其分为具有荧光性的交联物和不具有荧光性的非交联物。在食品加工和贮藏过程中,美拉德反应会产生荧光性 AGEs,其可用来衡量赖氨酸损失和蛋白质糖基化的程度^[4-5]。另外,羧甲基赖氨酸(N^ε-Carboxymethyl) lysine, CML)是最主要的 AGEs 组分之一,与食品中的总 AGEs 含量有直接的相关性^[6],常被看做是检测食品中非荧光性 AGEs 含量的主要目标产物。因此,本研究通过检测油炸麻花中荧光性 AGEs 和 CML 的含量,从而反映总的 AGEs 含量。

目前,对于食品中 AGEs 的研究越来越多,如 Sery et al^[7]研究了食品成分和 AGEs 抑制剂对曲奇饼干模型中 CML 形成的影响。付全意^[8]研究了食品模拟体系糖化过程中 CML 生成的动力学变化规律、形成路径以及维生素类、黄酮类和还原剂对体系中 CML 形成的抑制效果。另外,房红娟^[9]通过高蛋白食品模拟体系和蛋白质-脂肪-淀粉加工模拟体系,研究了加工工艺和抗氧化剂对食品中总的 AGEs 和 CML 的影响。然而,目前鲜见关于油炸食品中 AGEs 的研究。因此,本研究以油炸麻花为研究材料,探索不同加工与贮藏条件下荧光性 AGEs 和 CML 的变化规律,同时研究常见 AGEs 抑制剂(槲皮素、阿魏酸和硫胺素)对油炸麻花中荧光性 AGEs 和 CML 的抑制作用,得到麻花在加工和贮藏过程中 AGEs 形成的控制措施。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦面粉、食盐、酵母粉和菜籽油购自当地市场;陕西杨凌;硼氢化钠、CML、赖氨酸、亮氨酸、OPA(ortho-phthalaldehyde)、β-巯基乙醇、槲皮素、阿魏酸、硫胺素均为色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司;甲醇为色谱纯:美国 Tedia 公司;磷酸氢二钠、磷酸二氢钠等均为分析纯:天津市博迪化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

荧光分光光度计, F-4500, 日本;生化恒温培养箱, BSP-250, 上海;低速台式离心机, SC-3610, 安徽;电子天平, BT25S, 北京;全自动凯氏定氮仪, KJELTEC2300, 瑞典;旋涡混合器, Vortex-5, 江苏;高速冷冻离心机, HC-3018R, 安徽;高效液相色谱仪, LC-20A, 日本;色谱柱 C₁₈, 日本;固相微萃取柱, C₁₈, 美国。

1.3 方法

1.3.1 油炸麻花的制备

麻花制作的配方:面粉 100%, 水 47%, 菜籽油 5%, 酵母 0.25%。

(1) 油炸温度的设定:取 5 份大小质量相当的生麻花,分别在 160、170、180、190、200 °C 条件下炸制 5 min。

(2) 油炸时间的设定:取 5 份大小质量相当的生麻花,在 170 °C 条件下分别炸制 4, 5, 6, 7 min。

1.3.2 油炸麻花贮藏条件的设定

(1) 贮藏温度的影响

根据文献报道^[5, 10],避光密闭条件下将分装好的麻花贮藏于温度分别为 37 °C, 20 °C 的恒温培养箱中和 4 °C 的冰箱中。

(2) 氧气的影响

根据文献报道^[6],将麻花在室温自然光下充氮气密闭贮藏或敞口贮藏,分析氧气对荧光性 AGEs、CML 的影响。

(3) 光照的影响

油炸麻花在自然光下或避光密闭室温贮藏。油炸麻花在上述设定贮藏条件下分别贮藏 60 d, 每 10 d 取一次样,研究贮藏过程中荧光性 AGEs、CML 的变化规律。

1.3.3 AGEs 抑制剂对麻花的抑制作用

根据前期试验结果,选择了抑制效果较强的槲皮素、阿魏酸和硫胺素,研究三者对麻花在加工过程中的抑制作用。麻花的制备方法在方法 1.3.1 配方的基础上添加一定比例 AGEs 抑制剂,即通过测定面粉中的赖氨酸含量,按照赖氨酸:抑制剂为 1:1、1:3 和 1:5 的比例进行添加,以不加抑制剂的麻花作为空白对照^[7]。油炸条件为 170 °C 下炸制 5 min,粉碎后测定其中荧光性 AGEs 和 CML,各抑制剂对糖基化产物的抑制率(%)按公式(1)进行计算。

$$\text{抑制率}\% = \left(1 - \frac{\text{试验组}}{\text{空白对照组}}\right) \times 100 \quad (1)$$

1.3.4 指标测定方法

1.3.4.1 荧光法测定荧光性 AGEs

样品中荧光性 AGEs 的提取:麻花充分粉碎后过 40 目筛,称取样品 1 g(精确到 0.0001 g),加入 50 mL 磷酸盐缓冲液(50 mM, pH 7.4),控温 37 °C 搅拌提取 1 h^[2], 3000 r/min 离心 5 min,过滤,弃去初滤液后收集滤液,并采用荧光分光光度计测定其荧光值。平行试验三次。

根据文献报道^[4],一般荧光性 AGEs 在激发波长为(λ_{ex}) 370 nm,发射波长(λ_{em})为 440 nm 处测定,为了更准确的测定油炸麻花中的荧光性 AGEs,分别固定激发波长 370 nm、发射波长 440 nm,扫描上述

提取液的发射波长和激发波长, 波长扫描图谱如图 1。经过扫描得知当激发波长在 345 nm, 发射波长在 425 nm 处, 油炸麻花提取液具有最大吸收, 因此, 本研究在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 345 \text{ nm}/425 \text{ nm}$ 波长处测定油炸麻花样品的荧光值(荧光值以任意单位 AU 表达), 表示样品中荧光性 AGEs 的含量, 即每克油炸麻花中荧光性 AGEs 的含量以 AU/g 样品计。

仪器参数设定: 激发波长 345 nm, 发射波长 425 nm, 狭缝宽度 Ex/Em=5 nm/5 nm, 光电倍增管电压 700 v, 响应时间: 0.5 s, 扫描方式为时间扫描 20 s。

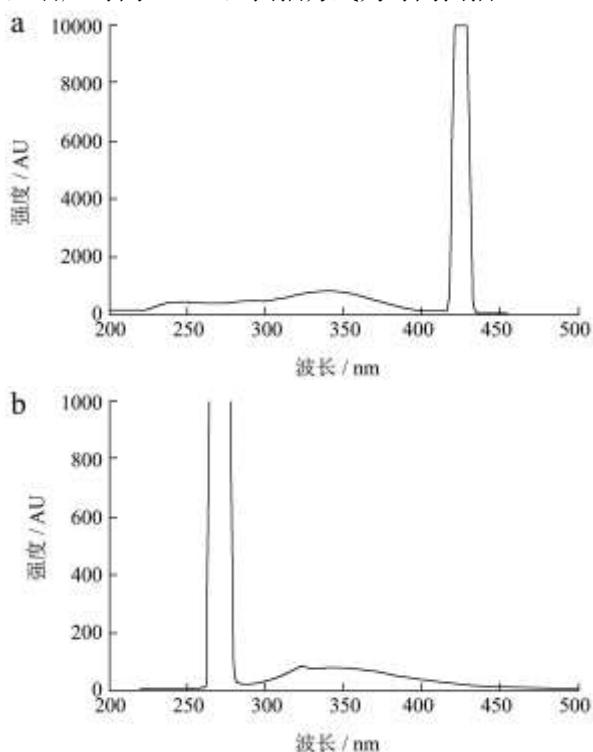


图 1 激发波长 (a) 和发射波长 (b) 扫描图谱

Fig.1 Fluorescence excitation (a) and emission (b) spectra of AGEs

1.3.4.2 CML 的测定

CML 的测定根据 Drusch et al.^[10] 的方法稍作修改。

(1) 标准曲线制作

将 CML 标准品用超纯水配制成浓度为 0、1.25、2.50、5.00、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 采用采用反相高效液相色谱 (RP-HPLC), 荧光检测器进行分析。

RP-HPLC 分析条件: C_{18} 反相色谱柱, 泵最大压力为 25 MPa, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相: A 为 0.048 M, pH 6.50 的醋酸钠甲醇 (96:4, V/V) 溶液、B 为甲醇, 流速为 1 mL/min, 总时间为 60 min; 进样量为 20 μL ; 低压梯度洗脱程序: 0~35 min (15~70% B); 36~40 min (70% B); 41~55 min (70~15% B), 采用荧光检测器在 Ex/Em=340 nm/455 nm 条件下测定各浓度 CML 对应的峰面积。以 CML 的浓度为横坐标, 对应的峰面

积为纵坐标, 绘制标准曲线如图 2 所示。

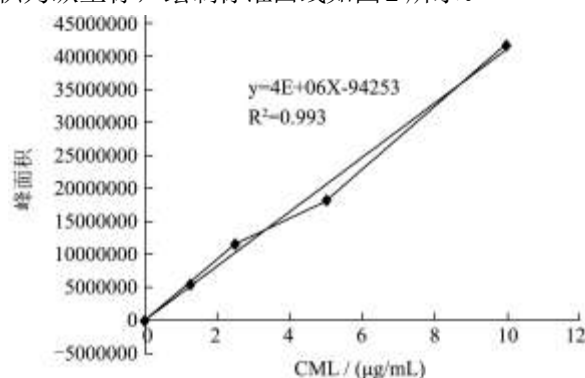


图 2 测定 CML 的标准曲线

Fig.2 Standard curve for CML levels

(2) 麻花样品中 CML 的测定

样品水解: 采用凯氏定氮法测定麻花中的蛋白质含量。称取约含 5 mg 蛋白当量的样品, 加入 pH 9.20 硼酸钠-硼酸缓冲液 1 mL, 静置 30 min, 再加入 53 μL 硼氢化钠溶液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 过夜或室温静置 4 h。取出置于冰上, 60% 三氯乙酸 (TCA) 和无水乙醇亦置于冰上, 于各管中加入 0.5 mL TCA 静置 20 min 后 3000 r/min 离心 7 min, 弃去上清液, 以 1 mL 无水乙醇洗涤沉淀, 3000 r/min 离心 7 min, 重复洗涤 2 次。加入 3 mL 提前脱气的 6 M HCL, 充氮气后盖紧放入 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中水解 20 h。取出冷却至室温于真空干燥箱 (0.08 MPa, 60 $^{\circ}\text{C}$) 中干燥至干, 加入 500 μL 超纯水, 混匀, 采用过滤离心管离心 (12000 r/min, 5 min)。采用茚三酮法测定水解液中蛋白含量。取 1 Leu 当量的样品加入 50.4 mL 内标含有 20 pmol CML, 1 nmol (N₂)-赖氨酸和 1 nmol 精氨酸, 真空干燥 (0.08 MPa, 60 $^{\circ}\text{C}$) 后将残留物重溶于 1 mL 1% TFA (三氟乙酸) 水溶液。

样品纯化: 将水解液加至预先活化 (先用 1 mL 1% TFA 甲醇液洗脱, 再用 1 mL TFA 1% 水溶液洗脱) 的 SPE 柱, 待样品流出后, 用 2 \times 1 mL 1% TFA 水溶液洗脱。将洗脱液真空干燥 (0.08 MPa, 60 $^{\circ}\text{C}$) 至干, 取出后重溶于 100 μL 0.1% 的甲酸铵溶液 (pH 3.60) 中。

衍生化: 取 50 μL 洗脱液与 250 μL OPA 试剂 (0.4 mmol OPA 溶于甲醇, 再加 50 μL β -巯基乙醇, 最后用硼酸钠缓冲液 (0.4 M, pH 9.5) 定容至 10 mL。) 混合, 反应 90 s 后, 上样, 进行 RP-HPLC 分析。

RP-HPLC 分析条件: C_{18} 反相色谱柱, 泵最大压力为 25 MPa, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相: A 为 0.048 M, pH 6.50 的醋酸钠甲醇 (96:4, V/V) 溶液、B 为甲醇, 流速为 1 mL/min, 总时间为 60 min; 进样量为 20 μL ; 低压梯度洗脱程序: 0~35 min (15~70% B); 36~40 min (70% B); 41~55 min (70~15% B), 采用荧光检测器在 Ex/Em=340 nm/455 nm 条件下检测 CML 含量。

2 结果与讨论

2.1 油炸麻花加工过程中荧光性 AGEs、CML 的变化规律

的变化规律

2.1.1 油炸麻花加工过程中荧光性 AGEs 的变化规律

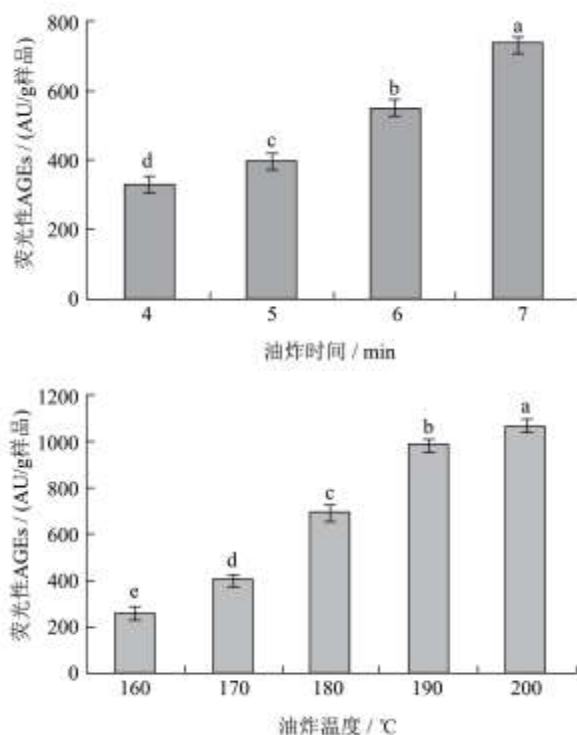


图3 油炸麻花加工过程中荧光性 AGEs 的变化规律

Fig.3 Changes in fluorescent AGE levels in fried dough twist during frying

油炸温度和时间是油炸食品加工过程中的主要工艺参数。经 170 °C 油炸不同时间 (4、5、6、7 min) 和不同油炸温度 (160、170、180、190、200 °C) 分别油炸 5 min 的麻花中荧光性 AGEs 含量的变化趋势如图 3 所示。随着油炸温度的升高和油炸时间的延长, 麻花中荧光性 AGEs 都呈直线上升趋势, 并且在不同的试验温度和时间都具有显著性差异 ($P < 0.05$)。本研究结果表明油炸麻花中的荧光性 AGEs 的形成剂量依赖于油炸时间和温度。这是因为食品加工温度和时间的对美拉德反应和脂质过氧化反应的影响最为直接, 温度越高, 时间越长, 生成的美拉德产物和脂质过氧化产物的种类和总量越多, 相应的 AGEs 总量越高。

2.1.2 油炸麻花加工过程中 CML 的变化规律

CML 的来源既可以是碳水化合物, 也可以是脂类, 与食品中总 AGEs 含量有直接相关性, 因此 CML 常被看做是检测食品中 AGEs 含量的主要目标产物。

经 170 °C 油炸不同时间 (4、5、6、7 min) 和不同油炸温度 (160、170、180、190、200 °C) 分别油炸 5 min 的麻花中 CML 含量的变化趋势如图 4 所示。当油炸温度为 170 °C 时, 随着有油炸时间的延长, 麻花中的 CML 含量逐渐上升, 但只有炸制 7 min 的麻花中 CML 与炸制 4 min 的麻花中 CML 之间出现显著性差异 ($P < 0.05$)。当油炸时间为 5 min, 不同油炸温度下麻花中 CML 含量没有显著性变化 ($P > 0.05$), 这可能是因为温度较高时 (> 100 °C), CML 的生成规律是一个动态变化的过程, 即在生成 CML 的同时 CML 又发生自降解和交联^[8]。在本研究中, 随着油炸温度升高和油炸时间延长, 麻花中的 CML 由 981.98 ± 138.49 mg/kg 蛋白质升至 1873.27 ± 367.34 mg/kg 蛋白质, 表明油炸工艺能明显能促进 CML 的生成。Hull et al.^[12] 对不同加工条件制备的西方日常食品中的 CML 进行了定量分析, 发现 CML 的形成受加工条件和食品成分影响。Niquet-Léridon et al.^[13] 也报道了巧克力饮品混合物中 CML 含量 (95~3527 mg/kg 蛋白质) 受加工条件和其成分的影响。因此, 油炸麻花在达到可接受的感官品质和微生物安全性的前提下, 应尽可能采取低的油炸温度和时间, 以降低 CML 的形成。

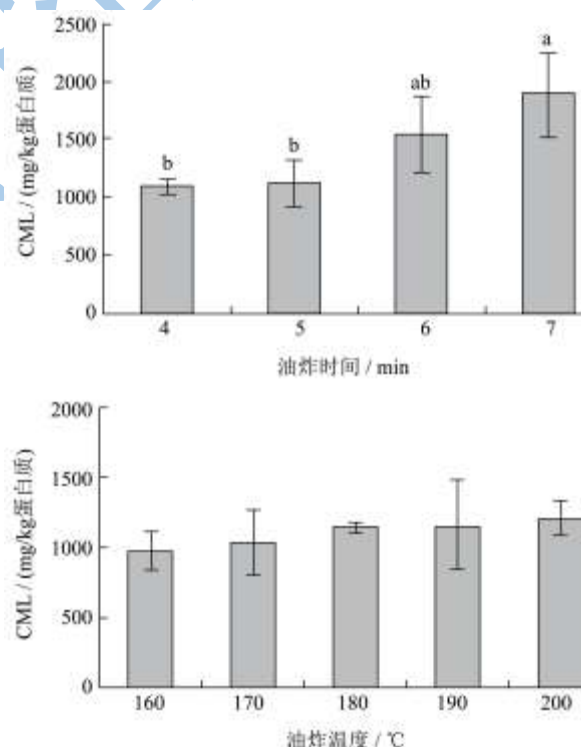


图4 油炸麻花加工过程中 CML 的变化规律

Fig.4 Changes in CML levels in fried dough twist during frying

2.2 贮藏过程中荧光性 AGEs、CML 的变化规律

2.2.1 贮藏温度对荧光性 AGEs、CML 形成的影响

2.2.1.1 贮藏温度对荧光性 AGEs 形成的影响

将充氮气密封包装的麻花分别贮藏于 37、20、4 °C 环境下，其中荧光性 AGEs 含量的变化趋势如图 5 所示，37 °C 下，麻花中荧光性 AGEs 呈显著增加趋势，从第 0 d 的 421.61±3.92 AU/g 样品增至第 60 d 的 556.50±8.01 AU/g 样品。20 °C 下，麻花中荧光性 AGEs 明显低于 37 °C 的，4 °C 下，麻花中荧光性 AGEs 没有显著性的变化 (P>0.05)。Bosch et al.^[14]表明贮藏于 37 °C、30 °C 和 25 °C 的婴儿食品中荧光性 AGEs 之间存在显著性的差异。较高的贮藏温度能够加速糖基化和脂质过氧化物的进行，进而产生更多的荧光性 AGEs。另外，温度是脂肪氧化的最主要因素，温度越高，氧化酸败速率越快。温度 20~25 °C 即可发生美拉德反应，一般温度每相差 10 °C，反应速度相差 3~5 倍，30 °C 以上速度明显加快。因此，当麻花的贮藏温度较高时加快了油脂的氧化酸败和美拉德反应的进程，生成了一些活性羰基化合物，从而促进了荧光性 AGEs 的形成。

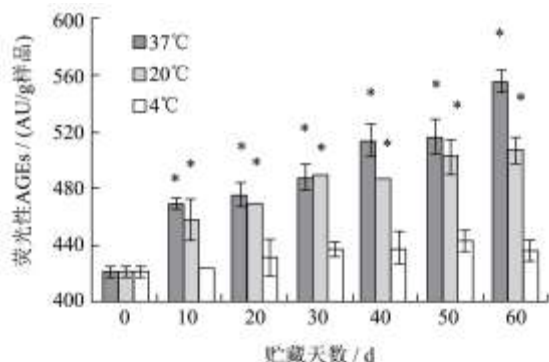


图 5 油炸麻花贮藏过程中温度对荧光性 AGEs 变化的影响

Fig.5 Effect of storage temperature and time on changes in fluorescent AGE levels in fried dough twist

2.2.1.2 贮藏温度对油炸麻花中 CML 的变化的影响

麻花分别于 37、20、4 °C 环境下贮藏 60 d，其中 CML 含量的变化趋势如图 6 所示。37 °C 下的麻花中 CML 随着贮藏时间的延长，从 1036.56±102.97 mg/kg 蛋白质逐渐增至 1603.72±82.83 mg/kg 蛋白质，在第 50 d 和 60 d 出现显著性差异 (P<0.05)。20 °C 下，麻花中 CML 含量低于 37 °C 下的，在整个贮藏过程中其变化趋势与 37 °C 相似，在第 60 d 显著升高 (P<0.05)。4 °C 的低温对麻花中 CML 形成没有显著性 (P>0.05) 影响。因此，为了减产 CML 的形成，油炸麻花贮藏时应严格控制贮藏温度和贮藏时间。贮藏后期 CML 升高的原因可能是乙二醛 (Glyoxal, GO) 转化成 CML 所致^[15]。

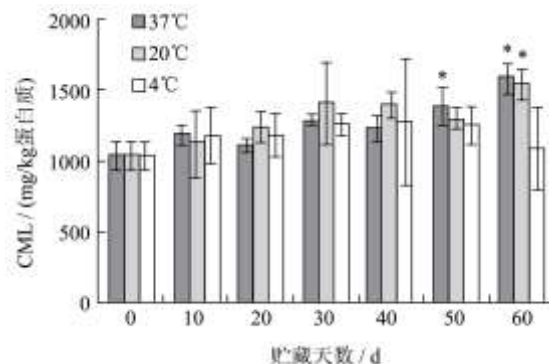


图 6 油炸麻花贮藏过程中温度对 CML 变化的影响

Fig.6 Effect of storage temperature and time on changes in CML levels in fried dough twist

2.2.2 氧气对荧光性 AGEs、CML 变化的影响

2.2.2.1 氧气对荧光性 AGEs 的变化的影响

室温自然光下，将麻花分别置于敞口和充氮气密封的包装中，图 7 表明了敞口和充氮气密封贮藏的麻花中荧光性 AGEs 的变化规律。当有氧气存在时，麻花中的荧光性 AGEs 在前 50 d 的贮藏过程中，从 421.61±3.92 AU/g 样品上升至 529.20±9.08 AU/g 样品，在第 60 d 下降为 500.28±17.16 AU/g 样品。在第 50 d，敞口和充氮气密封贮藏的麻花之间存在显著性差异 (P<0.05)。试验结果表明氧气含量的多少与贮藏过程中麻花的荧光值变化有一定的关系。含有脂肪的食品在有氧存在的条件下会发生氧化酸败产生醛类等活性物质，进而参与糖基化反应，造成荧光性 AGEs 含量的升高。因此，油炸麻花贮藏应采用真空包装或充气包装。

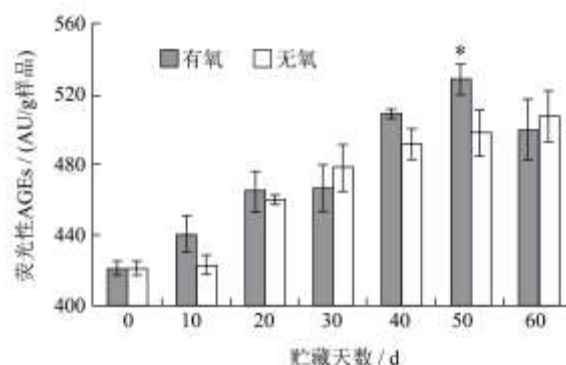


图 7 油炸麻花贮藏过程中氧气对荧光性 AGEs 变化的影响

Fig.7 Effect of oxygen on changes in fluorescent AGE formation during storage of fried dough twist

2.2.2.2 氧气对油炸麻花中 CML 的变化的影响

室温自然光下，将麻花分别置于敞口和充氮气密封的包装中，分析了氧气对 CML 变化的影响，结果如图 8 所示。贮藏 60 d 后敞口和充氮气密封的麻花中 CML 没有显著性的变化 (P>0.05)。氧气水平不仅可促进脂质过氧化反应的进行，也与非酶褐变之间具有

显著的相关性。因此，油炸麻花应储存于无氧密闭环境中。

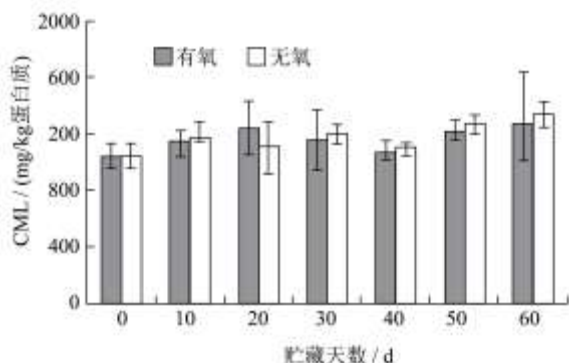


图8 油炸麻花贮藏过程中氧气对 CML 变化的影响

Fig.8 Effect of oxygen on changes in CML formation during storage of fried dough twist

2.2.3 光照对麻花中荧光性 AGEs、CML 变化的影响

2.2.3.1 光照对荧光性 AGEs 变化的影响

室温充氮气条件下，油炸麻花于自然光或避光环境下分别贮藏 60 d，图 9 显示了光照对荧光性 AGEs 变化的影响。由图 9 可以看出，光照条件和遮光条件下，室温密闭贮藏 60 d 的麻花在光照条件下荧光性 AGEs 含量高于避光条件下的，贮藏 60 d 后，光照条件显著 ($P < 0.05$) 促进了荧光性 AGEs 的形成。但从整体上看，光照条件下的荧光值总是高于避光条件的，这也能反映光照促进了油脂氧化劣变，可以加速荧光性 AGEs 的形成。光氧化是脂质氧化变质的主要原因之一，任何一种光线都可能导致光氧化的发生^[16]。因此，麻花宜采用深颜色的不透明薄膜包装。

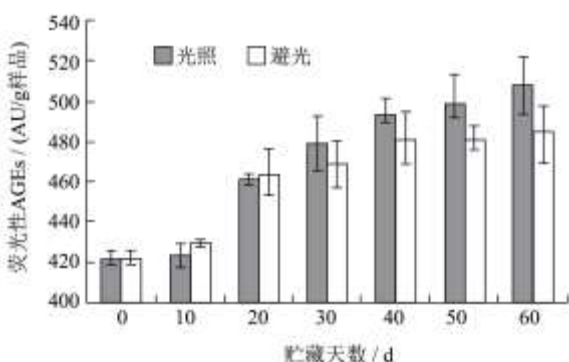


图9 油炸麻花贮藏过程中氧气对荧光性 AGEs 变化的影响

Fig.9 Effect of illumination on changes in fluorescent AGE formation during storage of fried dough twist

2.2.3.2 光照对油炸食品中 CML 的变化的影响

室温充氮气条件下，油炸麻花于自然光或避光环境中分别贮藏 60 d，不同光照条件下的麻花中 CML 含量如图 10 所示。光照和遮光条件下，室温密闭贮藏 60 d 的麻花中 CML 基本没有变化。光照不仅能促进

氢过氧化物的降解，还能诱发自由基，这些自由基会促使油脂氧化的活性中间产物如羰基赖氨酸和乙二醛向 CML 的转化^[17]。光氧化是脂质氧化变质的主要原因之一，任何一种光线都可能导致光氧化的发生^[16]。因此，本研究中虽然光照对 CML 没有显著的影响，麻花也宜采用深颜色的不透明薄膜包装。

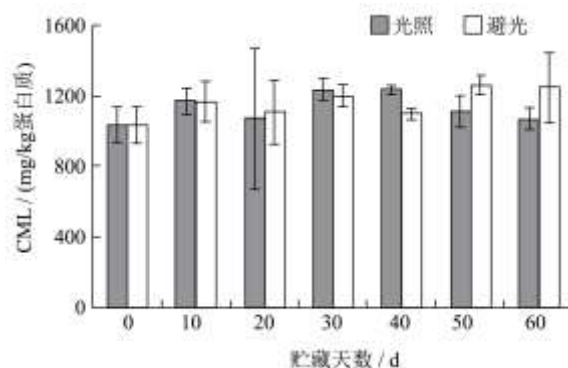


图10 油炸麻花贮藏过程中氧气对 CML 变化的影响

Fig.10 Effect of illumination on changes in CML formation during storage of fried dough twist

2.3 AGEs 抑制剂对麻花中荧光性 AGEs、CML 的抑制作用

向麻花中添加不同比例的 AGEs 抑制剂，比较槲皮素、阿魏酸和硫胺素对麻花中荧光性 AGEs 和 CML 形成的抑制效果如表 1 所示。从表 1 中可看出，随着三种抑制剂浓度的增加，它们对荧光性 AGEs 的抑制率显著 ($P < 0.05$) 升高。当赖氨酸:抑制剂=1:5 时，槲皮素、阿魏酸和硫胺素对 CML 的抑制率分别为 39.82%、75.17%和 77.40%。硫胺素对荧光性 AGEs 形成的抑制作用最强，阿魏酸次之，槲皮素最差。槲皮素、阿魏酸和硫胺素在试验浓度范围内，虽然对麻花中 CML 的抑制作用较小，但也存在剂量-浓度依赖关系，相比之下硫胺素的抑制效果最好，当赖氨酸:抑制剂=1:5 时，硫胺素对 CML 的抑制率可达到 59.58%，显著 ($P < 0.05$) 高于阿魏酸和槲皮素。硫胺素具有抑制晚期糖基化作用是因为其含有活性氨基，会与蛋白质残基或者氨基酸中的赖氨酸竞争与还原糖的羰基发生反应，发生糖基化反应^[8]。槲皮素的 B-环有二个相邻的羟基，使其具有强抗氧化的特性，由抗氧化活性与抗糖基化之间的相关性可知槲皮素也具有抗糖基化作用。阿魏酸的抗氧化特性、可与氨基酸交联、抑制糖自动氧化和早期美拉德产物的降解使其具有阻止 AGEs 形成的作用。Srey et al.^[7]报道了硫胺素、阿魏酸和芦丁对 CML 的抑制效果，它们的抑制能力为：硫胺素>阿魏酸>芦丁，本研究结果与其结果相符。

抑制剂的添加可能会影响食品的感官品质, 未来的研究也应该进行相关考虑。

表 1 AGEs 抑制剂对麻花中荧光性 AGEs 和 CML 形成的抑制作用

Table 1 Effect of AGE inhibitors on the formation of fluorescent AGEs and CML ($\bar{x} \pm SD$)

抑制剂	荧光性 AGEs 抑制率/%			CML 抑制率/%		
	1:01	1:03	1:05	1:01	1:03	1:05
槲皮素	20.39±4.17 ^{cB}	34.71±1.49 ^{cA}	39.82±3.26 ^{ba}	4.90±4.78 ^{bb}	42.67±3.68 ^{ba}	45.31±10.38 ^{ba}
阿魏酸	49.91±1.92 ^{abC}	57.49±3.52 ^{abBC}	75.17±0.95 ^{aA}	27.42±5.57 ^{ab}	38.68±3.78 ^{abAB}	43.58±1.27 ^{abA}
硫胺素	57.88±0.80 ^{abC}	64.47±12.76 ^{ab}	77.40±2.03 ^{aA}	30.51±1.04 ^{ab}	41.97±5.98 ^{aAB}	59.58±9.58 ^{aA}

3 结论

3.1 油炸麻花加工过程中, 荧光性 AGEs 和 CML 均随着油炸温度升高和油炸时间的延长呈现上升的趋势, 其中荧光性 AGEs 与油炸温度和油炸时间之间存在显著的线性关系。

3.2 油炸麻花在整个贮藏期内, 较高温度和有氧条件下, 随着贮藏时间的延长荧光性 AGEs 呈现上升趋势, 光照对荧光性 AGEs 的影响较小。贮藏温度对其中 CML 的形成有显著性的影响, 随着温度升高和贮藏时间延长, CML 含量呈上升趋势; 氧气和光照对 CML 的产生没有显著性的影响。

3.3 AGEs 抑制剂能够有效的抑制麻花加工过程中荧光性 AGEs 和 CML 的形成。其中, 硫胺素的抑制效果较好。

3.4 总之, 为了减少荧光性 AGEs、CML 的形成, 在可行条件下应可能的选择适宜的加工和贮藏条件。如采用低温短时油炸条件, 低温、密封、避光条件贮藏, 以保证油炸麻花的营养品质。

参考文献

[1] Luevano-Contreras C, Chapman-Novakofski K. Dietary advanced glycation end products and aging [J]. *Nutrients*, 2010, 2(12): 1247-1265

[2] 冯建勋. 食物中晚期糖基化终产物对 5-6 肾切除大鼠的肾脏损害作用及其机制[D]. 广州: 第一军医大学, 2003

FENG Jian-xun. Accelerated renal rorgerssion in the remnant kidney model: role of a diet rich in advanecd glyaction end porducts [D]. Guangzhou: The First Military Medical University, 2003

[3] Miyazawa T, Nakagawa K, Shimasaki S, et al. Lipid glycation and protein glycation in diabetes and atherosclerosis [J]. *Amino Acids*, 2012, 42(4): 1163-1170

[4] Leclère J, Birlouez-Aragon I. The fluorescence of advanced Maillard products is a good indicator of lysine damage during the Maillard reaction [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(10):

4682-4687

[5] Matiacevich S B, Pilar Buera M. A critical evaluation of fluorescence as a potential marker for the Maillard reaction[J]. *Food Chemistry*, 2006, 95(3): 423-430

[6] 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

[7] Srey C, Hull G L, Connolly L, et al. Effect of inhibitor compounds on Nε-(carboxymethyl) lysine (CML) and Nε-(carboxyethyl) lysine (CEL) formation in model foods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(22): 12036-12041

[8] 付全意. 食品模拟体系糖化反应过程中羧甲基赖氨酸的形成和抑制[D]. 广州: 华南理工大学, 2012

FU Quan-yi. Formation and inhibition of nε-carboxymethyllysine during glycation reaction in food model systems [D]. Guangzhou, South China University of Technology, 2012

[9] 房红娟. 食品加工过程中晚期糖基化末端产物形成及控制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013

FANG Hong-juan. Study on advanced glycation end products (AGEs) formation and control in food processing [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2013

[10] 孙小凡, 孟凡冰, 朱明霞, 等. 贮藏条件对方便面过氧化值的影响[J]. *中国食物与营养*, 2010, 5: 40-43

[11] Drusch S, Faist V, Erbersdobler H F. Determination of Nε-carboxymethyllysine in milk products by a modified reversed-phase HPLC method [J]. *Food Chemistry*, 1999, 65(4): 547-553

[12] Hull G L, Woodside J V, Ames J M, et al. Nε-(carboxymethyl)lysine content of foods commonly consumed in a Western style diet [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(1): 170-174

[13] Niquet-Léridon C, Tessier F J. Quantification of Nε-carboxymethyl-lysine in selected chocolate-flavoured drink mixes using high-performance liquid

- chromatography-linear ion trap tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 655-663
- [14] Bosch L, Alegría A, Farré R, et al. Fluorescence and color as markers for the Maillard reaction in milk-cereal based infant foods during storage [J]. Food Chemistry, 2007, 105(3): 1135-1143
- [15] Liu H C, Li J X. Changes in glyoxal and methylglyoxal content in the fried dough twist during frying and storage [J]. European Food Research and Technology, 2014, 238: 323-331
- [16] 霍晓娜,李红,刘毅,等.光源和光照度对猪肉脂肪氧化程度和色泽变化的影响[J].中国农业大学学报,2006,11(4): 47-50
- HUO Xiao-na, LI Hong, LIU Yi, et al. Influence of light sources and intensity on lipid oxidation and color changes in pork [J]. Journal of China Agricultural University, 2006, 11(4): 47-50
- [17] 韩立鹏.脂类食品体系中羧甲基赖氨酸生成机理的研究 [D].广州:华南理工大学,2013
- HAN Li-peng. A study on mechanism of carboxymethyllysine formation in lipids food system [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013