

L-半胱氨酸盐对饼干中MCPDEs和GEs的抑制及产品品质提升

赵利平¹, 苗保军¹, 胡文娜², 张甜甜², 刘国琴^{2*}

(1. 广州酒家集团利口福食品有限公司, 广东广州 511442)

(2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 酥性饼干是一种备受广大消费者喜爱的焙烤食品, 但近年来的研究发现酥性饼干中广泛存在热加工伴生化学危害物氯丙醇酯 (MCPDEs) 和缩水甘油酯 (GEs), 其在人体中分解后产生的氯丙醇和缩水甘油分别是 2B 级和 2A 级致癌物, 对人体健康存在极大潜在威胁。该研究选择食品中常用的面包改良营养剂 L-半胱氨酸盐作为抑制酥性饼干中 MCPDEs 和 GEs 形成的添加剂。研究表明, L-半胱氨酸盐的添加可以有效降低酥性饼干中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的含量, 其抑制效率随着添加量的增加而增大, 当质量分数为 0.08% 时, 对酥性饼干中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的抑制效率分别为 35.89%、33.97% 和 30.98%, 表现出比 TBHQ 更高的抑制效率。同时发现, 添加 L-半胱氨酸盐后, 酥性饼干的抗氧化活性增强、表面亮度提高、酥脆性增加。此外, L-半胱氨酸盐的添加可以降低酥性饼干中不良挥发性风味物质醛类、酮类、酸类、烷烃类、烯烃类的含量, 而可以提高酯类、芳香烃类、吡嗪类风味物质的含量。该研究为开发热加工低伴生化学危害物的烘焙类食品提供了新思路。

关键词: 酥性饼干; L-半胱氨酸盐; MCPDEs; GEs; 品质变化

文章编号: 1673-9078(2025)01-292-299

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1535

Inhibition of Monochloropropanediol Esters and Glycidyl Esters in Biscuits by L-cysteine and Improvement of Product Quality

ZHAO Liping¹, MIAO Baojun¹, HU Wenna², ZHANG Tiantian², LIU Guoqin^{2*}

(1. Guangzhou Restaurant Group Likofu Food Company, Ltd, Guangzhou 511442, China)

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

Abstract: Biscuits are a type of baked food popular among consumers. However, recent studies have found that the associated hazards of monochloropropanediol esters (MCPDEs) and glycidyl esters (GEs) are widely present in biscuits, potentially threatening human health. In this study, L-cysteine, a bread quality improver used in food, was selected as an additive to inhibit the formation of MCPDEs and GEs in biscuits. Its addition effectively reduced the contents of 3-MCPDEs, 2-MCPDEs, and GEs in biscuits, and its inhibition efficiency increased with the its amount. The inhibition efficiencies of

引文格式:

赵利平, 苗保军, 胡文娜, 等. L-半胱氨酸盐对饼干中MCPDEs和GEs的抑制及产品品质提升[J]. 现代食品科技, 2025, 41(1): 292-299.

ZHAO Liping, MIAO Baojun, HU Wenna, et al. Inhibition of monochloropropanediol esters and glycidyl esters in biscuits by L-cysteine and improvement of product quality [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 292-299.

收稿日期: 2023-12-21

基金项目: 广东省重点研发计划项目 (2019B020212001); 国家自然科学基金面上项目 (31972002)

作者简介: 赵利平 (1971-), 男, 硕士, 经济师, 研究方向: 食品科学, E-mail: lkfkjxm@126.com

通讯作者: 刘国琴 (1962-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 油脂营养与安全研究, E-mail: guoqin@scut.edu.cn

3-MCPDEs, 2-MCPDEs, and GEs in biscuits when the mass fraction was 0.08% were 35.89, 33.97, and 30.98%, showing higher inhibition efficiency than that of TBHQ. The addition of L-cysteine enhanced the antioxidant activity, improved surface brightness, and increased crispiness of the biscuit. Furthermore, its addition affected the flavors of biscuits, wherein the contents of volatile aldehydes, ketones, acids, alkanes, and olefins decreased, but the contents of esters, aromatic hydrocarbons, and pyrazines increased. This study provides new ideas for the development of new low-hazardous substance biscuits.

Key words: biscuits; L-cysteine; MCPDEs; GEs; quality improvement

烘焙食品以其独特的口感、风味和便于携带的特性,赢得了广大消费者的喜爱,成为了日常饮食中不可或缺的一部分。然而,近年来,研究发现热加工伴生危害物氯丙醇酯(Monochloropropanediol Esters, MCPDEs)和缩水甘油酯(Glycidyl Esters, GEs)在烘焙类食品中广泛存在,尤其是富含脂肪的烘焙食品中含量较高^[1]。毒理学数据表明, MCPDEs 和 GEs 在体内脂肪酶的作用下会水解成游离 3-氯丙醇(3-Monochloropropane-1,2-diol, 3-MCPD)和缩水甘油,而这两种水解物分别具有肾脏毒性和基因遗传毒性,已被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)列为“2B”级和“2A”级致癌物^[2,3]。长期摄入含有这类有害物质的烘焙食品,对消费者的健康构成了严重威胁,这引发了人们对烘焙食品安全性的深切关注。目前,欧盟委员会规定在直接食用的油脂中 3-MCPDEs 的最大限量为 1.25 mg/kg(大部分植物油)、2.5 mg/kg(部分植物油、鱼油和海洋生物油);GEs 的最大限量为 1 mg/kg。而对于婴儿食品要求更为严格,其中用于婴儿食品生产的油脂中 3-MCPDEs 和 GEs 分别为 0.75 mg/kg 和 0.5 mg/kg,婴儿食品则为 0.125 mg/kg 和 0.05 mg/kg(粉末),0.015 mg/kg 和 0.006 mg/kg(液体)^[4,5]。因此,解决烘焙类食品在制备过程中 MCPDEs 和 GEs 等热加工伴生危害物的问题,已成为目前迫切需要开展研究的食品安全问题。

目前,研究发现抗氧化剂如叔丁基对苯二酚(TBHQ)、丁基羟基茴香醚(BHA)、迷迭香、鼠尾草提取物和芝麻酚等,可以有效抑制高温脱臭及煎炸过程中 MCPDEs 和 GEs 的形成,其中 TBHQ 表现出较高的抑制作用^[6,7]。然而,关于人工合成抗氧化剂 TBHQ 的安全性问题仍存在争议,天然抗氧化剂的稳定性较差,极大限制了其抑制效果。L-半胱氨酸盐是一种常见的面包改良剂,在生物体分解后并具有抗氧化应激、改善人体脂质代谢和益生元效应等生理功能,在制药、化妆品和食品工业等领

域有着广泛的应用^[8]。近年来,研究发现 L-半胱氨酸和 L-半胱氨酸盐酸盐均可以有效抑制食品热加工过程中伴生危害物的形成^[9,10]。Zou 等^[11]发现将 L-半胱氨酸盐添加到饼干中可以通过分子中的氨基与羟甲基糠醛的羰基反应或通过分子中的巯基与羟甲基糠醛的不饱和双键发生迈克尔加成反应,从而减少羟甲基糠醛的形成。郭鸿阳等^[12]在油炸前使用 L-半胱氨酸盐浸泡处理马铃薯片,发现其可以有效降低油炸薯片中有害醛、晚期糖基化产物含量,改善产品品质。作为食品工业常用的改良剂和营养成分,L-半胱氨酸盐的添加不仅可以抑制多种伴生化学危害物的形成,而且还可以促进食品风味的形成改善烘焙食品品质。然而,关于 L-半胱氨酸盐酸盐对酥性饼干产品中 MCPDEs 和 GEs 的抑制作用鲜有报道。

因此,本研究选择食品中常用的 L-半胱氨酸盐作为酥性饼干产品中 MCPDEs 和 GEs 的抑制剂,并以抑制效果较好的合成抗氧化剂 TBHQ 作为实验效果对照,拟探究其对酥性饼干中 MCPDEs 和 GEs 的抑制作用及对酥性饼干风味、色泽、质构等感官品质的改良。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦粉、糖粉、稻米油、碳酸氢钠、碳酸氢铵、食用盐、纯净水、L-半胱氨酸盐酸盐等均购买于当地超市。3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(98%)、2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸二酯(98%)、缩水甘油棕榈酸酯(95%),加拿大 Toronto Research Chemicals 公司;D5-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(98.6%),加拿大 CDN Isotopes 公司;D5-缩水甘油-棕榈酸酯(98.2%),德国柏林 WITEGA 公司。苯基硼酸(分析纯),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;四氢呋喃、正庚烷、甲醇均为色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硫酸($\geq 95\%$)、甲苯(色谱

纯)、丙酮(色谱纯),广州化学试剂厂;碳酸氢钠、硫酸钠、溴化钠均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;水溶性维生素E(Trolox, 98%)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH, 96%)、2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS, 98%),上海源叶生物科技有限公司。

1.2 仪器设备

Agilent 7890B-7000C 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;IKA RV10DS25 旋转蒸发仪,艾卡(广州)仪器设备有限公司;MTN-2800D 氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;THZ-82A 水浴恒温振荡器,常州澳华仪器有限公司;QL-866 旋涡混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;C5M 多功能酶标仪,美国伯腾仪器有限公司;Ci60-XR 色差分析仪,爱色丽(上海)色彩科技有限公司;TA-XT2i 质构分析仪,英国 Stable Micro System 公司;CRWF321ML 烤箱,佛山市伟仕达电器实业有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 酥性饼干的制备

酥性饼干的基础配方及制备过程参考 Mogol 等^[13]的方法。首先将 40.0 g 油脂、32.0 g 糖粉、1.0 g 氯化钠、0.6 g 碳酸氢钠在搅拌盆中搅拌打发,随后将 0.4 g 碳酸氢铵溶于 16.0 g 水后搅打混匀,然后加入 80.0 g 面粉揉成面团,借助厚度尺将面团擀压成厚度均匀的面片,再通过模具制成直径为 5.5 cm、厚度为 3 mm 的饼坯,于 180 °C 焙烤 11 min。样品冷却至室温后,一部分饼干使用粉碎机磨碎成粉末后用密封袋包装,储存于 -20 °C 备用。

为探究 L-半胱氨酸盐对酥性饼干中 MCPDEs 和 GEs 含量的影响,在基础配方的基础上添加一系列质量分数(0%、0.02%、0.05%、0.08%、0.11%、0.14%,以面粉计)的 L-半胱氨酸盐(以 L-半胱氨酸量为对照),并以不添加(饼干基础配方)作为空白对照组,以添加相同量的 TBHQ 作为实验效果对照组。

1.3.2 酥性饼干中 MCPDEs 和 GEs 的测定

酥性饼干中的 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的测定参照 AOCS cd 29a 标准方法^[14]。准确称取 100 mg(精确至 0.001 mg)酥性饼干的脂肪提取物于 10 mL 试管中,加入 50 μL 内标工作液。然

后,加入 30 μL NaBr 酸性水溶液(3.3 mg/mL, 5% H₂SO₄)使样品中的 GEs 转化为 3-溴丙醇酯(3-MBPDEs)。最后,样品中的待测物于 40 °C 恒温水浴反应 16 h 后,释放游离 MCPD 和 MBPD,经苯基硼酸衍生后进 GC-MS 分析。

GC-MS 分析条件:GC 条件:色谱柱:HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:80 °C 保持 1 min,以 10 °C/min 升至 170 °C,再以 3 °C/min 升至 200 °C,然后以 15 °C/min 的速率升温至 300 °C,保持 5 min;载气:高纯氮气(纯度 ≥ 99.999%),恒流模式,流速为 0.8 mL/min;进样口温度:250 °C;进样量:1.0 μL,脉冲不分流进样。MS 条件:离子源:电子轰击源(EI);电离能量:70 eV;传输线温度:300 °C;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;扫描方式:选择离子监测模式(SIM)。

$$W = \frac{Q-q}{Q} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

W—抑制率, %;

Q—空白组污染物含量, mg/kg;

q—添加组污染物含量, mg/kg。

1.3.3 酥性饼干化学提取物的抗氧化活性测定

酥性饼干化学提取物的抗氧化活性参考 Delgado-Andrade 等^[15]建立的 DPPH 和 ABTS 方法进行测定,以 Trolox 标准工作液(10、100、150、200、300 和 500 μmol/L)绘制标准曲线,结果以每 100 g 样品的 Trolox 等价抗氧化能力来表示,以 μmol Trolox/100 g sample 为单位。

(1) 样品前处理:精确称取样品粉末 1 g(精确至 0.001 g)于 10 mL 离心管中,加入 3 mL 甲醇/丙酮/水(1:1:1, V/V/V)混合溶液,放置于 25 °C 水浴恒温振荡器中充分提取 1 h,然后离心 10 min(4 °C, 6 000 r/min),收集上层提取液,储存在 -20 °C 冰箱中待测。

(2) DPPH 法:移取 200 μL 提取液于 10 mL 离心管,加入 1 mL 74 mg/L DPPH 甲醇溶液混合均匀,置于 30 °C 水浴恒温摇床反应 60 min,取出立即加入 96 孔酶标板,测定 517 nm 处的吸光值。

(3) ABTS 法:移取提取液 10 μL 加入到 4 mL ABTS 工作液中,放置于 30 °C 水浴恒温摇床避光反应 20 min 后,立即移取 200 μL 加入 96 孔酶标板,用酶标仪测定 734 nm 处的吸光值。

1.3.4 酥性饼干风味物质的测定

酥性饼干中风味物质的测定参考钟京等^[16]的方法,称取3g饼干粉末于20mL固相微萃取顶空瓶中,密封后于50℃恒温加热器上平衡10min,使用250℃活化20min的DVB/CAR/PDMS萃取头顶空吸附40min,然后将吸附平衡的萃取头插入GC-MS进样口,在250℃下解吸5min。

GC-MS分析条件:GC条件:DB-WAX毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm);升温程序:40℃保留5min,5℃/min升温至120℃,10℃/min升温至240℃,保留5min;载气:高纯度(≥99%)氦气;载气流量:1.0mL/min;分流比:60:1;检测器进样口温度:250℃。MS条件:电子轰击电离模式,离子源温度230℃,电子能量70eV,发射电流200μA,全扫描采集,采集 m/z 范围为35~550。经NIST谱库匹配检索定性,取匹配度不低于80%的化学成分作为结果,以峰面积归一化法计算每种风味物质的相对百分含量。

1.3.5 酥性饼干表面颜色的测定

酥性饼干表面颜色的测定参考Takeungwong-trakul等^[17]的方法,使用Ci60-XR型色差计,测定酥性饼干的 L (亮度)、 a (红绿)和 b (黄蓝)值,每组酥性饼干测定6次,取平均值。

1.3.6 酥性饼干质构的测定

酥性饼干硬度和酥脆性的测定参考姚晓丹^[18]的方法,并做适当修改。质构仪的测定参数设置为:P/2圆柱形探头;测前速度10mm/s;测试中速度1mm/s;测后速度10mm/s;测试距离:4mm;触发力5g,结果取6次测定的平均值。

1.3.7 酥性饼干感官品质指标的测定

邀请20名经过培训的食品专业志愿者组成评定小组,对酥性饼干的外观、颜色、气味、口感、组织和整体接受度进行评分,采用9分制量表(1分表示极不喜欢,5分表示既不喜欢也不讨厌,9分表示非常喜欢),样品用随机的三位数编码,随机呈现,感官得分以所有评估人员的平均值表示^[19]。

1.4 数据统计分析

所有实验平行进行三次,实验数据用Excel统计计算,表示为三次数据的平均值±标准偏差。数据显著性分析利用SPSS软件中的Duncan's分析法, $P<0.05$ 表示差异显著,图形绘制采用Origin Pro 9.8.0.200。

2 结果与讨论

2.1 L-半胱氨酸盐对酥性饼干中MCPDEs和GEs含量的影响

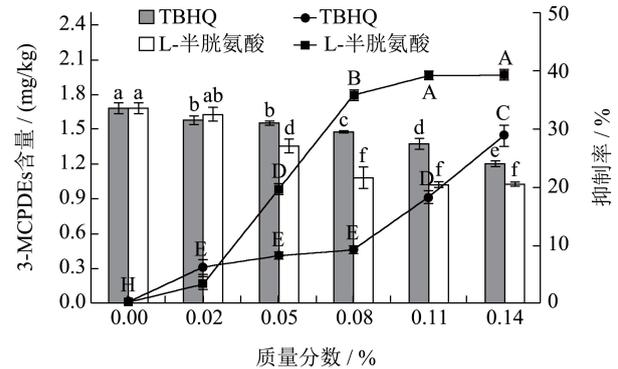


图1 L-半胱氨酸盐添加量对酥性饼干中3-MCPDEs含量及抑制率的影响

Fig.1 Effects of L-cysteine addition on contents and inhibition rate of 3-MCPDEs in biscuits

注:不同大写字母表示不同添加量下3-MCPDEs抑制率的显著差异($P<0.05$);小写字母表示不同添加量下3-MCPDEs含量的显著差异($P<0.05$)。

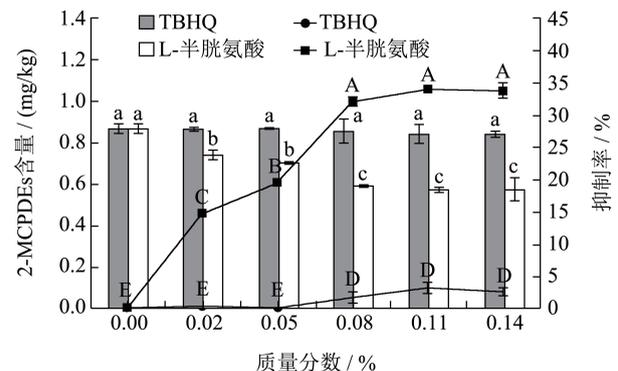


图2 L-半胱氨酸盐添加量对酥性饼干中2-MCPDEs含量及抑制率的影响

Fig.2 Effects of L-cysteine addition on contents and inhibition rate of 2-MCPDEs in biscuits

注:不同大写字母表示不同添加量下2-MCPDEs抑制率的显著差异($P<0.05$);小写字母表示不同添加量下2-MCPDEs含量的显著差异($P<0.05$)。

本研究以TBHQ作为效果对照,探究了L-半胱氨酸盐对酥性饼干中3-MCPDEs和2-MCPDEs的影响,结果如图1和图2所示。由图可知,不添加L-半胱氨酸盐的酥性饼干中3-MCPDEs和2-MCPDEs含量最高,而随着L-半胱氨酸盐的添加量的增加3-MCPDEs和2-MCPDEs含量逐渐减

少,说明 L-半胱氨酸盐的添加能够降低酥性饼干中 3-MCPDEs 和 2-MCPDEs 含量。同时, TBHQ 的添加也可以降低酥性饼干中 3-MCPDEs 和 2-MCPDEs 的含量,但在相同浓度下, L-半胱氨酸盐表现出更高的抑制效率。当 L-半胱氨酸盐质量分数为 0.08% 时,其对酥性饼干中 3-MCPDEs 和 2-MCPDEs 的抑制率分别达 35.89% 和 33.97%,比 TBHQ 抑制率分别高 26.75% 和 30.3%。此外,随着 L-半胱氨酸盐添加量的继续增大,酥性饼干中 3-MCPDEs 和 2-MCPDEs 含量下降趋势减慢,抑制效率趋于平缓。这与 Belkova 等^[20]的研究结果一致,他们将 L-半胱氨酸盐添加到面包中,发现其可以降低焙烤面包中 6 倍以上 3-MCPDEs 的形成。这可能是由于 L-半胱氨酸盐分子中的活性巯基可以亲核取代 MCPDEs 分子中的氯,从而降低食品中 MCPDEs 含量^[21]。

L-半胱氨酸盐添加量对酥性饼干中 GEs 的影响如图 3 所示,酥性饼干中 GEs 含量随着 L-半胱氨酸盐添加量的增加逐渐降低,说明 L-半胱氨酸盐也能够有效降低酥性饼干中 GEs 含量。其中, L-半胱氨酸盐的抑制作用表现出浓度依赖性,随着添加量的增加,抑制效率几乎呈线性增加。当 L-半胱氨酸盐质量分数为 0.08%、0.11%、0.14% 时,对 GEs 的抑制率分别达 30.98%、37.31%、43.31%,相同添加量下,比 TBHQ 抑制率分别高出 25.79%、31.50%、31.22%。研究报道 L-半胱氨酸盐分子中的巯基具有强亲核性,可以亲核进攻环氧化合物^[22]。因此,推测其对 GEs 的抑制作用可能是通过其分子中活性巯基破坏 GEs 分子中的环氧环,从而发挥作用的。

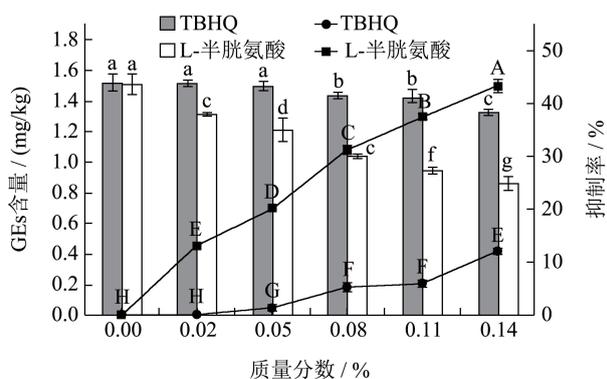


图 3 L-半胱氨酸盐添加量对酥性饼干中 GEs 含量及抑制率的影响

Fig.3 Effects of L-cysteine addition on contents and inhibition rate of GEs in biscuits

注:不同大写字母表示不同添加量下 GEs 抑制率的显著差异 ($P < 0.05$);小写字母表示不同添加量下 GEs 含量的显著差异 ($P < 0.05$)。

2.2 L-半胱氨酸盐对酥性饼干化学提取物抗氧化活性的影响

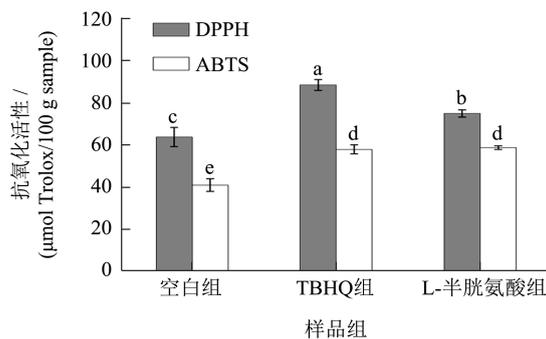


图 4 L-半胱氨酸盐对酥性饼干提取物抗氧化活性的影响

Fig.4 Effects of L-cysteine on antioxidant activity of extracts from biscuits measured by DPPH and ABTS methods

注:不同小写字母表示数据之间差异性显著 ($P < 0.05$)。

酥性饼干中的糖、油脂、蛋白质等食品成分在高温焙烤过程中会发生一系列物理化学变化,如糖和蛋白质发生的美拉德反应会产生一些具有抗氧化活性的产物(类黑精、还原酮等),有助于提高产品贮藏稳定性。因此,本研究通过 DPPH 和 ABTS 两种抗氧化活性评价方法测定了酥性饼干化学提取物的抗氧化活性,探究 L-半胱氨酸盐的添加对酥性饼干化学提取物抗氧化活性的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,与空白组相比, L-半胱氨酸盐的添加显著增强了酥性饼干化学提取物的 DPPH 自由基清除活性与 ABTS⁺ 自由基清除活性;同时,与添加 TBHQ 的样品相比,添加 L-半胱氨酸盐的样品在 DPPH 自由基清除活性方面略显不足,但在 ABTS⁺ 自由基清除活性方面表现出了与 TBHQ 相当的效果;这说明 L-半胱氨酸盐的添加可能促进了焙烤过程中具有抗氧化活性产物的形成。这是由于 L-半胱氨酸盐作为一种氨基化合物可以参与美拉德反应,进而影响美拉德反应产物的抗氧化活性。

2.3 L-半胱氨酸盐对酥性饼干挥发性风味物质的影响

L-半胱氨酸盐可以参与美拉德反应,对食品风味的形成起到十分重要的作用。因此,本研究采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术检测了添加 L-半胱氨酸盐酥性饼干的挥发性风味物质的相对含量,得到的总离子色谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出, L-半胱氨酸盐的添加会影响酥性饼干挥发性风味成分的形成。

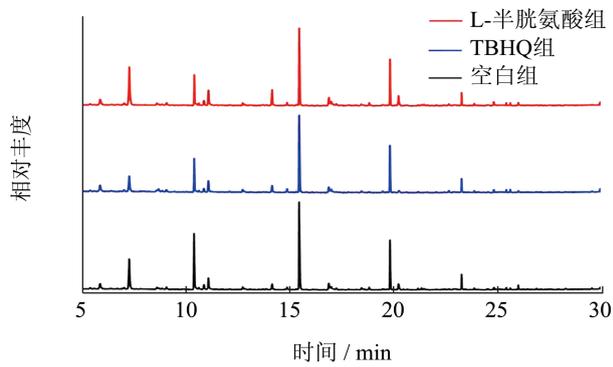


图5 空白组、TBHQ组和L-半胱氨酸组酥性饼干挥发性化合物的GC-MS色谱图

Fig.5 GC-MS chromatogram of volatile flavor compounds in biscuits of blank group, TBHQ group and L-cysteine group

表1 空白组、TBHQ组和L-半胱氨酸组酥性饼干的挥发性风味物质分析

Table 1 Analysis of volatile flavor compounds in biscuits of blank group, TBHQ group and L-cysteine group

物质类别	相对含量/%		
	空白组	TBHQ组	L-半胱氨酸组
醛类	54.15	38.88	49.16
酮类	8.63	11.24	8.20
酯类	7.84	6.03	13.28
酸类	2.84	1.26	1.56
醇类	2.05	17.49	1.98
烷烃类	12.16	15.34	10.08
烯烃类	5.07	5.04	4.08
芳香烃类	5.10	10.92	8.19
呋喃类	2.16	1.72	2.77
含硫化合物	—	—	0.70

注：—表示未检出。

进一步通过谱库检索对每种物质进行鉴定，得到酥性饼干中各类挥发性风味成分，具体分析见表1。由表可知，酥性饼干主要挥发性物质有醛类、酮类、酯类、酸类、醇类、烷烃类、烯烃类、芳香烃类和呋喃类，其中醛类占总挥发性风味物质的

表2 空白组、TBHQ组和L-半胱氨酸组酥性饼干的色泽、硬度和酥脆性

Table 2 Color, hardness and fracturability of biscuits in blank group, TBHQ group and L-cysteine group

样品	L	a	b	硬度/g	酥脆性
空白组	62.7 ± 0.2 ^d	11.0 ± 0.5 ⁱ	34.8 ± 0.5 ^g	990 ± 6 ^b	33.8 ± 1.9 ^g
TBHQ组	60.3 ± 1.5 ^e	15.4 ± 0.4 ^h	36.7 ± 0.3 ^f	1008 ± 9 ^a	36.3 ± 1.5 ^f
L-半胱氨酸组	66.6 ± 0.4 ^c	10.2 ± 0.1 ^j	34.2 ± 0.1 ^g	986 ± 10 ^b	37.7 ± 2.5 ^f

注：不同小写字母代表数据之间差异性显著 ($P < 0.05$)。

50%以上。研究表明，这些风味物质是酥性饼干中的原料成分在焙烤过程中发生一系列化学反应（美拉德反应、脂质氧化等）形成的^[23]。而在添加L-半胱氨酸的酥性饼干中，酯类、芳香烃类、呋喃类以及含硫化合物相对含量增加，醛类含量相对降低。其中酯类、呋喃类通常可以赋予产品果香、坚果或咖啡等焙烤香气。L-半胱氨酸对酥性饼干风味成分相对含量的影响与其活泼的化学性质有关，作为一种含巯基的 α -氨基酸，L-半胱氨酸的氨基和巯基均可以与二羰基类化合物反应，减少其氧化分解形成的醛类、酮类化合物，而二羰基类化合物作为在美拉德反应和焦糖化反应过程中形成的活性中间体，对风味的形成有着重要作用^[24-26]。然而，食品的香气是体系中所有挥发性物质协同作用于嗅觉细胞产生的综合感官效应，挥发性成分的改变会形成不同的香气效果，需要进一步对其形成的风味进行评定。

2.4 L-半胱氨酸对酥性饼干色泽、质构和感官的影响

表面颜色、硬度和酥脆性是酥性饼干重要的感官品质，不仅影响消费者接受度还与其包装、贮存和运输等紧密相关。L-半胱氨酸的添加对酥性饼干这些品质指标的影响见表2所示。从表中数据可以看出，与空白组和TBHQ组相比，L-半胱氨酸的添加提高了酥性饼干的表面亮度(L值)，这可能是由于L-半胱氨酸的添加影响了美拉德反应呈色物质的形成。有研究表明，L-半胱氨酸可以通过抑制氨基化合物和还原糖缩合重排产物的形成，进而减少产物分解产生的呈色物质，抑制美拉德反应产物色泽的形成。此外，L-半胱氨酸的添加对酥性饼干的硬度和酥脆性也有一定程度的影响。L-半胱氨酸的添加降低了酥性饼干的硬度，增加了其酥脆性，这可能是由于L-半胱氨酸的巯基可以还原面团中蛋白质间的二硫键，减少面团中蛋白交联结构的形成，使得产品质地更加酥脆^[25]。

进一步对添加 L-半胱氨酸盐酥性饼干的外观、色泽、风味、质构和整体接受度五个属性进行感官评定,结果如图 6 所示。由图 6 可知,与空白组和 TBHQ 组相比, L-半胱氨酸盐的添加,提高了产品色泽、风味属性的得分,且不会显著影响其他属性的接受度。由此可以看出, L-半胱氨酸盐的添加可以改善酥性饼干的品质,使产品更满足消费者的需求。

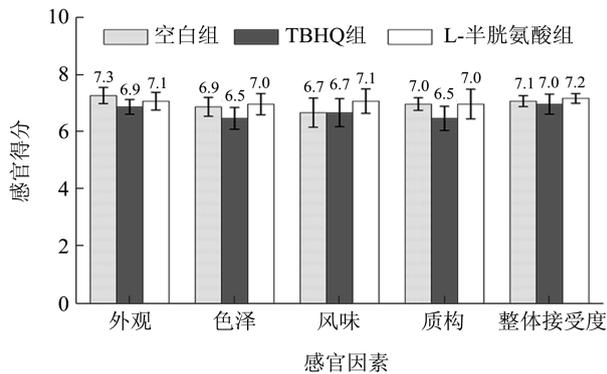


图 6 空白组、TBHQ 组和 L-半胱氨酸盐组酥性饼干的感官得分

Fig.6 Sensory scores of biscuits in blank group, TBHQ group and L-cysteine group

3 结论

本研究结果表明 L-半胱氨酸盐的添加可以有效降低酥性饼干中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的含量,其抑制效率随着添加量的增加而增大,随着 L-半胱氨酸盐添加量的继续增大,酥性饼干中 3-MCPDEs 和 2-MCPDEs 含量下降趋势减慢,抑制效率趋于平缓。0.08% 质量分数下,对酥性饼干中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 抑制效率分别达 35.89%、33.97% 和 30.98%,表现出比抗氧化剂 TBHQ 更高的抑制效率。同时,通过对酥性饼干体系的抗氧化活性以及色泽、硬度、酥脆性、风味等感官品质指标进行监测发现, L-半胱氨酸盐的添加可以增强酥性饼干体系的抗氧化活性,赋予酥性饼干新风味,提高酥性饼干的表面亮度,增加酥性饼干的酥脆性。因此, L-半胱氨酸盐作为一种食品中常用的安全营养成分不仅提升了产品的营养感官品质,而且有效降低了酥性饼干中危害物的含量,这为高品质低危害物酥性饼干的生产提供了新思路。

参考文献

- [1] STAUFF A, SCHNEIDER E, HECKEL F. 2-MCPD, 3-MCPD and fatty acid esters of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidol in fine bakery wares [J]. European Food Research and Technology, 2020, 5: 1-9.
- [2] GROSSE Y, BAAN R, SECRETAN-LAUBY B, et al. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water [J]. Iarc Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2013, 101: 9.
- [3] CANCER I. Some Industrial Chemicals [M]. Some Industrial Chemicals, 2000.
- [4] EU. Commission Regulation (EU) 2020/1322 of 23 September 2020, Amending Regulation (EC) No1881/2006 as Regards Maximum Levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters in Certain Foods [S]. 2020.
- [5] EU. Commission Regulation (EU) 2018/290 of 26 February 2018 Amending Regulation (EC) No1881/2006 as Regards Maximum Levels of Glycidyl Fatty Acid Esters in Vegetable Oils and Fats, Infant Formula, Follow-on Formula and Foods for Special Medical Purposes Intended for Infants and Young Children [S]. 2018.
- [6] HAN L, LI J, WANG S, et al. The inhibitory effects of sesamol and sesamolin on the glycidyl esters formation during deodorization of vegetables oils [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 101(9): 3605-3612.
- [7] YU H, KMG A, KLN B, et al. Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in 3-MCPD esters and glycidyl ester in palm olein during deep-fat frying [J]. Food Control, 2019, 96: 488-493.
- [8] YIN J, REN W, YANG G, et al. L-Cysteine metabolism and its nutritional implications [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2016, 60(1): 134-146.
- [9] 胡文娜.酥性饼干中氯丙醇酯和缩水甘油酯的控制及品质变化研究[D].广州:华南理工大学,2021
- [10] 刘百里,郑洁,黄才欢,等.L-半胱氨酸盐对曲奇中4种有害醛类形成的抑制作用及其品质的改善效果[J].现代食品科技,2022,38(6):198-205.
- [11] ZOU Y, HUANG C, PEI K, et al. Cysteine alone or in combination with glycine simultaneously reduced the contents of acrylamide and hydroxymethylfurfural [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1): 275-280.
- [12] 郭鸿阳,李瑞阳,刘启辉,等.L-半胱氨酸对油炸薯片中有害醛、晚期糖基化终产物的抑制作用及其品质的改善效果[J].食品科学,2022,43(4):60-68.
- [13] MOGOL B A, PEY C, ANDERSON W, et al. Formation of monochloropropane-1,2-diol and its esters in biscuits during baking [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(29): 7297-7301.
- [14] ISO. ISO 18363-3:2017(E), Animal and Vegetable Fats and Oils. Determination of Fatty-Acid-Bound Chloropropanediols (MCPDs) and Glycidol by GC/MS. Part 3: Method Using Acid Transesterification and Measurement for 2-MCPD, 3-MCPD

- And Glycidol [S]. 2017.
- [15] DELGADO-ANDRADE C, RUFÍAN-HENARES J A, MORALES F J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(20): 7832-7836.
- [16] 钟京,吴超,ABDEL-SHAFI ABDEL SAMIE MOHAMED,等.固相微萃取和气相色谱-质谱联用分析添加孜然粉的甜菊苷低糖曲奇食品的风味物质[J].*食品科学*,2012, 33(12):149-153.
- [17] TAKEUNGWONGTRAKUL S, BENJAKUL S, H-KITTIKUN A. Characteristics and oxidative stability of bread fortified with encapsulated shrimp oil [J]. *Italian Journal of Food Science*, 2015, 27(4): 476-486.
- [18] 姚晓丹.酶制剂改良韧性饼干品质的研究[D].无锡:江南大学,2018.
- [19] SOOTTAWAT B, SUPATRA K. Characteristics and nutritional value of whole wheat cracker fortified with tuna bone bio-calcium powder [J]. *Food Chemistry*, 2018, 259: 181-187.
- [20] BEVERLY B, LUCIE C, VLADIMIR K, et al. Influence of dough composition on the formation of processing contaminants in yeast-leavened wheat toasted bread-Science Direct [J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 127715.
- [21] VELISEK J, CALTA P, CREWS C, et al. 3-Chloropropane-1,2-diol in models simulating processed foods: Precursors and agents causing its decomposition [J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2003, 21(5): 153-161.
- [22] HATTON F L, DERRY M J, ARMES S P. Rational synthesis of epoxy-functional spheres, worms and vesicles by RAFT aqueous emulsion polymerisation of glycidyl methacrylate [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 6343-6355.
- [23] HOFMANN T, MÜNCH P, SCHIEBERLE P. Quantitative model studies on the formation of aroma-active aldehydes and acids by strecker-type reactions [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, 48(2): 434-440.
- [24] HOFMANN T, SCHIEBERLE P. Formation of aroma-active strecker-aldehydes by a direct oxidative degradation of Amadori compounds [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, 48(9): 4301-4305.
- [25] BAILEY R G, AMES J M, MANN J. Identification of new heterocyclic nitrogen compounds from glucose-lysine and xylose-lysine maillard model systems [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, 48(12): 6240-6246.
- [26] SHABBIR AHMAD A N M U. Impediment effect of chemical agents (additives) on gluten development in cookie dough [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 59(4): 1396-1406.