

# 不同前体物对酱肉中 $\beta$ -咔啉 norharman 和 harman 的影响

潘晗, 王振宇, 倪娜, 刘金凯, 刘越, 张德权

(中国农业科学院农产品加工研究所, 农业部农产品加工重点实验室, 北京 100193)

**摘要:** 以羊肉为原料肉制作酱肉, 通过向原料肉中加入 norharman (9H-吡啶[3,4-b]吲哚) 和 harman (1-甲基-9H-吡啶[3,4-b]吲哚) 形成的潜在前体物 (色氨酸、苯丙氨酸、葡萄糖和肌酸), 研究前体物对酱肉中 norharman、harman 形成的影响。结果表明: 酱肉及肉汤中 norharman、harman 的含量随着色氨酸添加量的增加而增加, 当色氨酸添加量为 2.4 mmol 时, 酱肉及肉汤中总共形成的 norharman、harman 分别为空白对照组的 3.85 倍和 2.33 倍; 除 1.2 mmol 的苯丙氨酸显著增加肉汤中 harman 含量外 ( $P < 0.05$ ), 其余浓度的苯丙氨酸对酱肉及肉汤中 norharman、harman 的形成无显著影响 ( $P > 0.05$ ); 与高浓度的肌酸相比, 低浓度 (0.12 mmol) 的肌酸更易促进酱肉及肉汤中 norharman、harman 的形成; 随着葡萄糖含量的升高, 酱肉及肉汤中 norharman、harman 的含量呈先升高后降低的趋势, 当葡萄糖添加量为 1.2 mmol 时, 酱肉及肉汤中总共形成的 norharman、harman 分别比空白对照组升高 54%、66%。

**关键词:** 前体物; norharman; harman; 酱肉; 杂环胺

文章编号: 1673-9078(2014)1-81-86

## Effects of Different Precursors on the Formation of $\beta$ -Carboline

### Norharman and Harman in Braised Sauce Meat

PAN Han, WANG Zhen-yu, NI Na, LIU Jin-kai, LIU Yue, ZHANG De-quan

(Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

**Abstract:** Lamb was used to make braised sauce meat. The effects of possible precursors on the formation of norharman (9H-pyrido[4,3-b] indole) and harman (1-methyl-9H-pyrido-[4,3-b] indole) in braised sauce meat were studied by adding different concentrations of tryptophan, phenylalanine, creatine and glucose. The results showed that the amounts of norharman and harman in braised sauce meat and soup were enhanced with increasing the levels of tryptophan. With addition of 2.4 mmol tryptophan, the total amounts of norharman and harman in both sauced meat and soup were 3.85 times and 2.33 times more than that in the blank control groups. Except with the concentration of 1.2 mmol, phenylalanine did not show any consistent effect of concentration on  $\beta$ -carboline. Creatine with low levels (eg. 0.12 mmol) had a strong influence on the formation of  $\beta$ -carboline in braised sauce meat and soup rather than high levels. The contents of norharman and harman increased and then decreased with the increasing of glucose. When adding 1.2 mmol glucose, the total amounts of norharman and harman in sauced meat and soup increased by 54% and 66%, respectively.

**Key words:** precursors; norharman; harman; braised sauce meat; heterocyclic aromatic amines

杂环胺化合物 (Heterocyclic aromatic amines, HAAs) 是在肉品热加工过程中产生的一类具有致癌性、致突变性的多环芳香族化合物。从化学结构上,

收稿日期: 2013-08-22

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAD29B03-05); 公益性行业 (农业) 科研专项 (201203009); 国家现代肉羊产业技术体系项目 (CARS-39)

作者简介: 潘晗 (1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为肉品科学与技术研究

通讯作者: 张德权 (1972-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为肉品科学与技术研究

杂环胺分为氨基咪唑氮杂芳烃 (极性杂环胺) 和氨基咔啉 (非极性杂环胺)。氨基咪唑类杂环胺可分为  $\alpha$ -咔啉类、 $\beta$ -咔啉类、 $\gamma$ -咔啉类和  $\delta$ -咔啉类。norharman 和 harman 是两种重要的  $\beta$ -咔啉, 属于非极性杂环胺, 其结构如图 1 所示。Norharman 和 harman 是辅助致突变物、神经毒素和酶抑制因子<sup>[1]</sup>, 当其与苯胺、甲苯胺等非致突变化合物一起时, 能产生致突活性并形成 DNA 复合物<sup>[2]</sup>, 另一方面, 它们还会加强其他杂环胺的基因毒性<sup>[3]</sup>。因此, 加工肉制品中存在的 norharman 和 harman 不容忽视。酱肉是中国传统肉制品, 受到消

消费者的普遍欢迎,但其酱制过程中会产生大量的辅助致突物 norharman 和 harman,对消费者的健康造成潜在危害。研究不同前体物对酱肉中 norharman 和 harman 形成的影响,有利于人们了解低温加工条件下酱肉中 norharman 和 harman 的形成规律,从而抑制或阻断其生成渠道,提高酱肉的安全性。

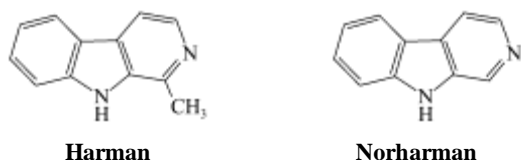


图1 norharman、harman 结构

Fig.1 Structures of norharman and Harman

注: Harman: 1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吲哚, Norharman: 9H-吡啶并[3,4-b]吲哚。

研究表明,前体物含量对 norharman 和 harman 的形成有重要影响。Sugimura 在模型体系中通过同位素追踪,确认色氨酸是 norharman 和 harman 形成的前体物<sup>[1]</sup>。Chen 等<sup>[4]</sup>在密闭体系中将苯丙氨酸、肌酸、葡萄糖在 100 °C 加热 120 min 或是在 150 °C、200 °C 加热 30 min,都形成一定含量的 norharman 和 harman。这些研究报道均证明色氨酸、苯丙氨酸、肌酸和葡萄糖是 norharman 和 harman 形成的潜在前体物。与其他高温加工肉制品相比,酱肉加工温度低、时间长,但在加工过程中却形成了大量的辅助致突物 norharman 和 harman,由于 norharman 和 harman 对人类健康存在潜在威胁,国外学者对其产生浓厚的研究兴趣。然而,国内对其研究尚在起步阶段,基于不同前体物浓度对酱肉中 norharman、harman 形成的影响未见报道。本研究以羊肉为原料肉制作酱肉,选取不同浓度的色氨酸、苯丙氨酸、肌酸和葡萄糖,研究这些潜在前体物对酱肉中 norharman、harman 形成的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

样品为 1 岁小尾寒羊后腿肉(霖肉和米龙),采集后于 -18 °C 贮存。酱油和调料为盐、丁香、大茴香、桂皮、砂仁,均购自北京超市。

Norharman 和 harman 标准品: 9H-吡啶并[3,4-b]吲哚 (Norharman)、1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吲哚 (Harman),购自加拿大 Toronto Research Chemicals 公司;色氨酸、苯丙氨酸、肌酸、葡萄糖,美国 Sigma 公司;二氯甲烷、甲醇,色谱纯,美国 Fisher 公司;乙腈(色谱纯),美国 MREDA 公司;磷酸、三乙胺(色谱纯),天津光复试剂公司;超纯水(Milli-Q 超

纯水仪);氨水、硅藻土(分析纯),国药试剂; Oasis<sup>®</sup>MCX 固相萃取小柱(3 cc/60 mg),美国 Waters 公司; Bond Elut 空柱,美国 VARIAN 公司。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 1200 高效液相色谱仪配备 G1315D 检测器、Agilent ChemStation 化学工作站,美国 Agilent 公司;固相萃取装置,美国 Mediwax 公司;EMS-19 磁力搅拌器,天津 Honour Instrument 公司;超声波发生器,中国美瑞泰克;电磁炉,Galanz。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 酱羊肉的制作

将羊肉切成 1 cm×2 cm×5 cm、重约 20 g 的肉条。100 g 羊肉放入 300 mL 水,用蒸煮锅加热,待羊肉在沸水浴中加热 1 h 后,加入 0.1 g 大茴香、0.1 g 桂皮、0.05 g 丁香、0.05 g 砂仁及 4 mL 酱油,70 °C 小火焖煮 2 h。按照表 1 的添加量,将不同含量的前体物注入到修整好的生鲜羊肉中,静置 0.5 h 后,入锅煮制。样品酱制后,冷却称重,并将肉样绞碎。分别称取 50 g 肉样、肉汤,在 -20 °C 贮存,1 周内进行分析。

表 1 潜在前体物的不同添加量

Table 1 The additive amounts of possible precursors

潜在前体物	添加量/mmol
色氨酸	0、0.06、0.6、1.2、2.4
苯丙氨酸	0、0.06、0.6、1.2
肌酸	0、0.12、0.6、2.4
葡萄糖	0.6、1.2、3.6

#### 1.3.2 Harman 和 norharman 含量的测定

按照郭海涛等<sup>[5]</sup>的方法。准确称取绞碎的肉样或肉汤 2.00 g,加入 10 mL 2 mol/L NaOH 溶液,均质 20 min,超声提取 30 min,将超声后的混合物与 12 g 硅藻土充分混合后填入 Bond Elut 柱中;用 80 mL 二氯甲烷进行洗脱,收集洗脱液,待洗脱液通过萃取柱后,在最大负压下抽真空 3 min;将洗脱液通过预先用 2 mL 二氯甲烷活化的 Oasis<sup>®</sup>MCX 小柱,待洗脱液完全通过小柱后依次用 2 mL 二氯甲烷、0.1 mol/L HCl-甲醇(V/V, 40:60)、2 mL 甲醇、2 mL 水淋洗小柱,将杂质洗脱;最后用 2 mL 15%氨水-甲醇(V/V, 15:85)将杂环胺洗脱,收集洗脱液,50 °C 氮吹,最后用 200 μL 甲醇复溶,通过 HPLC-DAD 进行检测。

#### 1.3.3 数据处理

所得数据采用 Excel 建立数据库,并用 SPSS19.0 统计软件进行方差分析,采用 Duncan's Multiple-rang test (P<0.05) 进行差异显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 色氨酸对酱肉中 norharman、harman 含量的影响

由于肉中前体物易渗到肉汤中，并且肉汤通常与肉一起被食用，因此很有必要检测肉汤中 norharman 和 harman 的含量。本试验检测了含有不同浓度前体物的羊肉酱制后肉及相应肉汤中 norharman、harman 含量，并计算肉及肉汤中总共形成的 norharman、harman 含量。

如图 2 所示，酱羊肉(空白对照组)中 norharman、harman 的含量分别为 645.55 ng、705.00 ng，其对应肉汤中 norharman、harman 的含量分别为 1066.85 ng、993.01 ng。比较图 2 和图 3 可以看出，肉汤中 norharman、harman 的含量都高于相应酱肉中的含量，该结果与文献报道一致<sup>[6]</sup>。向羊肉中注入不同含量的色氨酸，结果发现随着色氨酸添加量的升高，norharman、harman 的含量也升高。当色氨酸浓度为 0.6mmol 时，肉汤中 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 1.34 倍、1.45 倍；当色氨酸浓度为 1.2 mmol 时，肉中 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 1.76 倍、1.56 倍，肉汤中 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 3.41 倍、2.08 倍；当色氨酸浓度为 2.4 mmol 时，肉中 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 3.76 倍、2.31 倍，肉汤中 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 3.90 倍、2.34 倍，总 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 3.85 倍、2.33 倍。

本试验结果与 Skog 等<sup>[7]</sup>研究结果一致，其向肉汁模型中分别加入 2.5 倍、5 倍肉汁初始含量的色氨酸并在 200 °C 密闭条件下加热 30 min，结果发现，肉汁中 norharman、harman 含量约为空白对照组的 3~15 倍，这表明色氨酸是 norharman、harman 形成的重要前体物。

一般认为氨基咪唑类杂环胺是在温度大于 300 °C 时，蛋白质受热分解产生。虽然 Diem 等<sup>[8]</sup>在含有色氨酸和葡萄糖的干热模型中发现即使温度低于 100 °C 时，也能形成 norharman 和 harman，但国外烹调方式多为煎烤、油炸、烘烤等，因此国外学者多是建立高温模型研究 norharman 和 harman 的形成机制。Yaylayan 等<sup>[9]</sup>研究高温条件下色氨酸降解过程，其认为色氨酸的 Amadori 重排产物在脱水反应之后，在环氧孤对电子的辅助下进行  $\beta$ -消去反应形成共轭的氧鎓

离子，该中间体通过脱水作用和形成一个拓展的共轭体系稳定自己，或者是经过 C-C 键分裂产生一个中性的咪喃衍生物和一个亚胺鎓阳离子，最后，经过分子间取代反应形成  $\beta$ -咪啉。Herraz<sup>[10]</sup>认为食品中的 L-色氨酸与甲醛或乙醛通过皮克泰斯宾格勒反应形成四氢化  $\beta$ -咪啉 (TH $\beta$ C)，TH $\beta$ C 进一步氧化或脱羧或其他加工过程中的反应，最后形成 norharman 和 harman。

本试验中酱肉加工温度低于 100 °C，从试验结果可以看出，即使在较温和的低温条件下，不同浓度的色氨酸仍然促进酱肉中 norharman 和 harman 的形成，因此色氨酸是酱肉中 norharman、harman 形成的重要前体物。

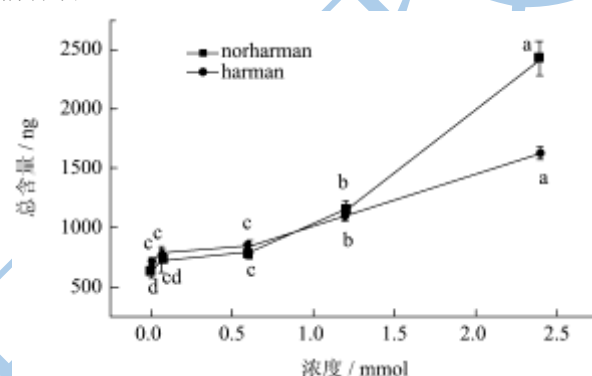


图 2 色氨酸对酱肉中 norharman 和 harman 含量的影响

Fig.2 The effect of tryptophan on the formation of norharman and harman in braised sauce meat

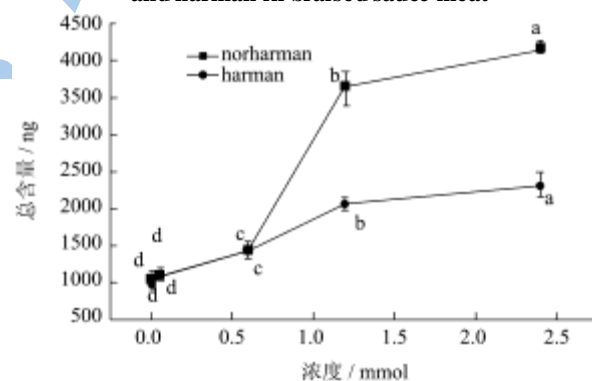


图 3 色氨酸对酱肉汤中 norharman 和 harman 含量的影响

Fig.3 The effect of tryptophan on the formation of norharman and harman in braised sauce meat soup

### 2.2 苯丙氨酸对酱肉中 norharman、harman 含量的影响

如表 1 所示，向羊肉中注射不同浓度的苯丙氨酸，肉中 norharman、harman 含量并无显著变化。肉汤中，不同浓度的苯丙氨酸对 norharman 含量无显著性影响 ( $P>0.05$ )，只有 1.2 mmol 的苯丙氨酸样品中总 harman 含量显著增多 ( $P<0.05$ )。1.2 mmol 的苯丙氨

酸样品中肉与肉汤中 norharman、harman 含量仅分别为空白对照组的 1.33 倍、1.14 倍。而加入 1.2 mmol 的色氨酸时, 酱肉与肉汤中总共形成的 norharman、harman 含量分别为空白对照组的 2.79 倍、1.86 倍。因此, 苯丙氨酸对酱肉中 norharman、harman 形成的影响小于色氨酸对其形成的影响。

Pais 等<sup>[11]</sup>将含有苯丙氨酸、丙氨酸、谷氨酸、丝氨酸等 16 种氨基酸(不含色氨酸)及葡萄糖和肌酸的模型体系在 225 °C 加热 30 min, 结果未检测到 norharman 和 harman, 他认为这是由于作为 norharman、harman 前体物的色氨酸没有添加在模型

中。Chen 等<sup>[4]</sup>实验证明, 在 100 °C 下单独加热苯丙氨酸 120 min 或是在 150 °C、200 °C 下加热 30 min, 均没有检测到 norharman 和 harman。这表明, 苯丙氨酸单独热裂解不能形成 norharman 和 harman。Bordas 等<sup>[12]</sup>在湿热条件下向肉风味模型中加入原料肉 50 倍含量的苯丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸的混合物, 结果发现 norharman、harman 含量分别由 2680 ng/g、2400 ng/g 降低到 1400 ng/g、1500 ng/g。这些研究同样说明肉中 norharman、harman 的形成与苯丙氨酸的含量并不存在显著相关性。

表 2 苯丙氨酸对酱肉中 norharman 和 harman 含量的影响

Table 2 The effect of phenylalanine on the formation of norharman and harman in braised sauce meat products

苯丙氨酸 /mmol	norharman 含量/ng		harman 含量/ng	
	酱肉中	酱肉汤中	酱肉中	酱肉汤中
0	645.55±44.65 <sup>ab</sup>	1066.85±63.85	705.00±5.03 <sup>ab</sup>	993.01±56.53 <sup>b</sup>
0.06	716.11±46.00 <sup>ab</sup>	1158.23±448.10	718.57±49.92 <sup>ab</sup>	1045.22±62.11 <sup>b</sup>
0.6	787.95±111.22 <sup>a</sup>	1432.55±105.00	737.49±62.84 <sup>a</sup>	979.42±29.25 <sup>b</sup>
1.2	568.88±43.80 <sup>b</sup>	1708.64±400.94	601.18±43.11 <sup>b</sup>	1335.94±139.04 <sup>a</sup>

注: 数值表示为平均值±标准差(n=3), 同一列中上标字母不同表示差异显著 (P<0.05)。

### 2.3 肌酸对酱肉中 norharman、harman 含量的影响

原料肉所含肌酸在加工过程中能与游离氨基酸和葡萄糖反应, 其与肉制品中形成的致突变性物质直接相关。从表 2 可知, 不同浓度的肌酸均促进酱肉及肉汤中 norharman、harman 的生成, 但低浓度(0.12 mmol)的肌酸对 norharman、harman 促进效果更显著 (P<0.05)。当肌酸浓度为 0.12 mmol 时, 酱肉中 norharman、harman 含量分别升高 34%、28%, 酱肉汤中 norharman、harman 含量分别升高 109%、57%; 而当肌酸浓度为 2.4 mmol 时, 肉中 norharman、harman 含量仅升高 16%、13%, 肉汤中 norharman、harman

含量分别升高 42%、51%, 其对 norharman、harman 的促进作用小于低浓度肌酸(0.12 mmol)。与苯丙氨酸比较, 肌酸对酱肉中 norharman、harman 的影响更大。

本试验所得趋势与 Bordas 等<sup>[12]</sup>相同, Bordas 等分别将 5 倍、25 倍原料肉初始含量的肌酸加到肉风味模型中并在 175 °C 下加热 2 h, 结果表明加入 5 倍肌酸含量的模型中 norharman、harman 含量分别为 2250 ng/g、1700 ng/g, 而加入 25 倍后含量降至 1580 ng/g、1200 ng/g。Skog 等<sup>[7]</sup>将肌酸加入到模型体系中, 发现虽然极性杂环胺含量升高, 但 norharman 的含量降低。Sun 等<sup>[13]</sup>却认为过量的肌酸能提高烤羊肉串中 norharman 和 harman 的含量。这些实验结果表明, 肌酸对酱肉中 norharman、harman 的形成有重要作用, 但这与肌酸的含量紧密相关。

表 3 肌酸对酱肉中 norharman 和 harman 含量的影响

Table 3 The effect of creatine on the formation of norharman and harman in braised sauce meat products

肌酸/mmol	norharman 含量/ng		harman 含量/ng	
	酱肉中	酱肉汤中	酱肉中	酱肉汤中
0	645.55±44.65 <sup>c</sup>	1066.85±63.85 <sup>c</sup>	705.00±5.03 <sup>b</sup>	993.01±56.53 <sup>b</sup>
0.12	864.16±31.14 <sup>a</sup>	2228.32±91.27 <sup>a</sup>	899.17±9.72 <sup>a</sup>	1562.59±123.4 <sup>a</sup>
0.6	814.45±5.72 <sup>ab</sup>	1189.18±57.37 <sup>c</sup>	757.32±12.65 <sup>b</sup>	1129.84±30.01 <sup>b</sup>
2.4	750.15±22.64 <sup>b</sup>	1517.15±117.14 <sup>b</sup>	797.83±64.94 <sup>b</sup>	1502.05±60.94 <sup>a</sup>

注: 数值表示为平均值±标准差(n=3), 同一列中上标字母不同表示差异显著 (P<0.05)。

### 2.4 葡萄糖对 norharman、harman 含量的影响

研究表明, 无论在干热模型还是湿热模型中, 葡萄糖对杂环胺的影响取决于它的浓度。单独加热葡萄

糖不能形成杂环胺,但葡萄糖对肉制品中杂环胺的影响却不容忽视。图4显示的是不同浓度葡萄糖对酱肉中 norharman、harman 含量的影响。当葡萄糖浓度从0上升到 1.2 mmol 时,酱肉中 norharman、harman 含量随之升高;当浓度从 1.2 mmol 升高到 3.6 mmol 时,酱肉中 norharman、harman 含量却呈下降趋势。从图5可以看出,酱肉汤中也出现了同样的趋势。当葡萄糖浓度为 0.6 mmol 时,酱肉及肉汤中总共形成的 norharman、harman 含量分别比空白对照组升高 18%、25%;当葡萄糖浓度为 1.2 mmol 时,酱肉及肉汤中总共形成的 norharman、harman 分别较空白对照组升高 54%、66%;当葡萄糖浓度为 3.6 mmol 时,与空白对照组比较,酱肉及肉汤中总共形成的 norharman、harman 含量分别下降 23%、16%。

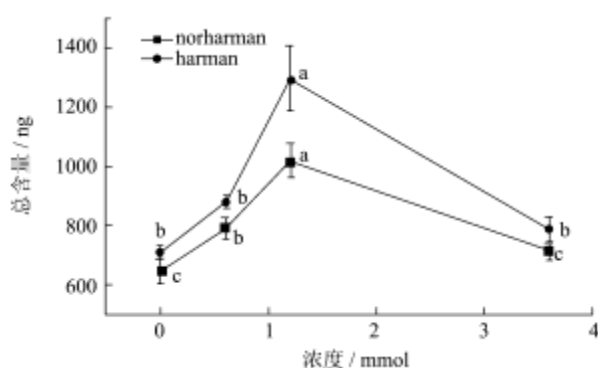


图4 葡萄糖对酱肉中 norharman 和 harman 含量的影响

Fig.4 The effect of glucose on the formation of norharman and harman in braised sauce meat

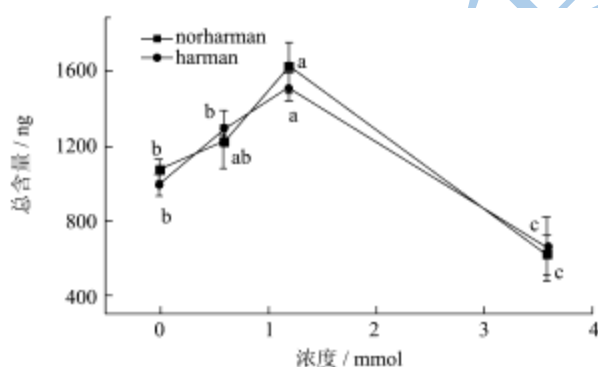


图5 葡萄糖对酱肉汤中 norharman 和 harman 含量的影响

Fig.5 The effect of glucose on the formation of norharman and harman in braised sauce meat soup

本试验结果表明,当葡萄糖浓度过高时,酱肉中 norharman、harman 的形成速度减缓或停止。该结果与 Tai 等<sup>[14]</sup>实验结果一致,其向鱼中加入不同浓度的葡萄糖(9%、14%、19%)并制成鱼松,当葡萄糖含量升至 19%时,norharman、harman 含量比空白对照组低。原因可能是当葡萄糖浓度低时,非酶反应迅速,形成大量的杂环胺;当葡萄糖浓度升高时,美拉德反

应产物反过来与肌酸/肌酸酐反应导致葡萄糖急剧降低,另一方面,美拉德反应产物可与致突变性物质反应使杂环胺含量降低。

Skog 等<sup>[1]</sup>向肉汁模型中分别加入肉汁初始含量 2.5 倍、5 倍含量的葡萄糖并在 200 °C 干燥条件下加热 30 min,然而其试验结果表明添加不同含量的葡萄糖并未对 norharman、harman 的含量造成显著影响,这可能是由于杂环胺形成过程涉及美拉德反应,当水分活度低时美拉德中间物反应速率低,因此干燥条件下加热并不适宜研究涉及美拉德反应的研究。

### 3 结论

色氨酸是酱肉中  $\beta$ -咔啉 norharman 和 harman 形成的重要前体物,随着色氨酸添加量增加,肉及肉汤中 norharman、harman 形成量增多;只有加入 1.2 mmol 的苯丙氨酸时,酱肉汤中 harman 的含量显著增加 ( $P < 0.05$ ),其余浓度的苯丙氨酸对酱肉及肉汤中 norharman、harman 的含量无显著影响 ( $P > 0.05$ );不同浓度的肌酸均促进酱肉及肉汤中 norharman、harman 的形成,但低浓度 (0.12 mol) 的肌酸促进效果更显著;随着葡萄糖含量的升高,酱肉及肉汤中 norharman、harman 含量增加,当葡萄糖浓度高于 1.2 mmol 时,酱肉及肉汤中 norharman、harman 含量却呈下降趋势,且 3.6 mmol 的葡萄糖对肉汤中 norharman、harman 有一定抑制作用。

### 参考文献

- [1] Sugimura T, Nagao M, Wakabayashi K. Metabolic aspects of the comutagenic action of norharman [J]. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 1981, 136b: 1011-1025
- [2] De Meester C. Genotoxic potential of beta-carbolines: a review [J]. *Mutation Research*, 1995, 339: 139-153
- [3] Boeira M, Viana F, Picada N, et al. Genotoxic and recombinogenic activities of the two  $\beta$ -carboline alkaloids harman and harmine in *Saccharomyces* [J]. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanism of Mutagenesis*, 2002, 500: 39-48
- [4] Chen B H, Meng C N. Formation of heterocyclic amines in a model system during heating [J]. *Journal of Food Protection*, 1999, 62(12): 1445-1450
- [5] 郭海涛,潘晗,王振宇,等.固相萃取-高效液相色谱法同时测定羊肉制品中 9 种杂环胺[J].*色谱*,2012,10(30):1074-1080
- Guo H T, Pan H, Wang Z Y, et al. Simultaneous determination of nine heterocyclic aromatic amines in mutton products by solid phase extraction-high performance liquid

- chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 10(30): 1074-1080
- [6] Skog K, Steineck G, Augustsson K, et al. Effect of cooking temperature on the formation of heterocyclic amines in fried meat-products and pan residues [J]. Carcinogenesis, 1995, 16: 861-867
- [7] Skog K, Solyakov A, Jagerstad M. Effects of heating conditions and additives on the formation of heterocyclic amines with reference to amino-carbolines in a meat juice model system [J]. Food Chemistry, 2000, 68(3): 299-308
- [8] Diem S, Herderich M. Reaction of tryptophan with carbohydrates: Identification and quantitative determination of novel  $\beta$ -carbolines alkaloids in food [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 2486-2492
- [9] Yaylayan V, Jocelyn Paré J R, Laing R, et al. Intramolecular nucleophilic substitution reactions of tryptophan and lysine Amadori rearrangement products. In The Maillard Reaction. Advances in Life Sciences, ed. Finot P A, Aeschbacher H U, Hurrell R F, Liardon R. Birkhäuser V, Basel, 1990: 115-120
- [10] Herraiz T. Analysis of the bioactive alkaloids tetrahydro-beta-carboline and beta-carboline in food [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 881(1-2): 483-499
- [11] Pais P, Salmon P, Knize G, et al. Formation of mutagenic/carcinogenic heterocyclic amines in dry-heated model systems, meats, and meat drippings [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 1098-1108
- [12] Bordas M, Moyano E, Puignou L, et al. Formation and stability of heterocyclic amines in a meat flavour model system: effects of temperature, time and precursors [J]. Journal of Chromatography B, 2004, 802: 11-17
- [13] Sun L, Zhang F, Yong W, et al. Potential sources of carcinogenic heterocyclic amines in Chinese mutton shashlik [J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 647-652
- [14] Tai C Y, Lee K H, Chen B H. Effects of various additives on the formation of heterocyclic amines in fried fish fibre [J]. Food Chemistry, 2001, 75: 309-316