

不同产地芝麻所制芝麻油中杂环胺的分析测定

张晨霞, 盛冰莹, 张 咪, 马宇翔, 汪学德

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:芝麻油可能含有杂环胺9H-吡啶并[3,4-b]吲哚(norharman)和1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吲哚(harman),为了有效检测芝麻油中杂环胺含量,建立了一种高效液相色谱-荧光检测法(HPLC-FLD),并对不同产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量进行对比。结果表明:所建立的HPLC-FLD能在15 min内实现对芝麻油中杂环胺的测定;在相同炒籽条件下,不同产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量有显著差异($p < 0.05$),非洲产地的芝麻所制的芝麻油中杂环胺含量(421.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$)相对高于亚洲产地的(329.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$),埃塞俄比亚产地的芝麻所制芝麻油中杂环胺含量最高,为720.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而苏丹和中国河南驻马店产地的芝麻所制芝麻油中杂环胺含量较低,分别为236.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和239.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。综上,芝麻油中杂环胺含量与芝麻原料的选择有关,选择合适的芝麻原料对减控芝麻油中杂环胺、保障芝麻油食用安全具有重要意义。

关键词:杂环胺;芝麻油;norharman;harman;测定

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)04-0087-07

Determination and analysis of heterocyclic aromatic amines in sesame oil extracted from sesame of different producing areas

ZHANG Chenxia, SHENG Bingying, ZHANG Mi, MA Yuxiang, WANG Xuede
(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Sesame oil may contain the heterocyclic aromatic amines (HAAs) 9H-pyrido[3,4-b]indole (norharman) and 1-methyl-9H-pyrido[3,4-b]indole (harman). A high performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FLD) method was established for effectively detecting HAAs content in sesame oil and used to compare the HAAs content difference among sesame oils extracted from sesame of different producing areas. The results showed that HPLC-FLD could complete determination for HAAs in sesame oils within 15 min. The content of HAAs in 14 sesame oils from different producing areas were significantly different ($p < 0.05$) and the HAAs in sesame oil from Africa (421.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was higher than that from Asia (329.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$) under the same roasting conditions. Among the 14 sesame oils, the highest HAAs (720.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was found in sesame oil from Ethiopia, and the lowest HAAs (236.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 239.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was found in sesame oil from Sudan and Zhumadian, Henan province, China, respectively. In conclusion, the content of HAAs in sesame oil is related to the sesame raw materials, and the selection of suitable sesame raw materials is important for the reduction and control of HAAs in sesame oil and for the safety of sesame oil consumption.

Key words: heterocyclic aromatic amines; sesame oil; norharman; harman; determination

收稿日期:2022-03-17;修回日期:2022-12-27

基金项目:河南省重大科技专项(201300110600);国家特色油料产业技术体系(CARS-14-1-29)

作者简介:张晨霞(1996),女,博士研究生,研究方向为油脂化学与油料精深加工(E-mail) zhangchenxia2017@163.com。

通信作者:汪学德,教授,博士(E-mail) wangxuede1962@126.com。

芝麻油作为一种营养丰富的植物油,有着悠久的食用历史,因其独特的风味深受我国人民喜爱^[1]。为赋予芝麻油诱人的色泽和独特的香气^[2-3],需对芝麻进行热加工,使其发生美拉德、脂质氧化和焦糖化等复杂反应,但同时这些反应也会产生多环芳烃^[4-6]和杂环胺^[7-10]等有害物质。

杂环胺是高蛋白食品在高温加工过程中产生的一类有害物质^[11-12],目前已鉴定出30多种杂环胺,其中 β -咪啉类杂环胺9H-吡啶并[3,4-b]咪啉(norharman)和1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]咪啉(harman)是由咪啉环和吡啶环组成的非极性物质(化学结构式见图1),其即使在较低温度下($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)也容易形成,是热加工过程中易生成且含量较高的一类杂环胺,存在于肉、鱼、咖啡、酒精和油脂等食品中^[7-8, 10-11],与人类患肝癌、直肠癌、结肠癌、特发性震颤和阿尔茨海默病等疾病的风险有关^[13-15]。

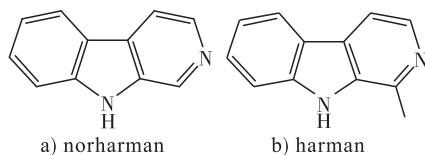


图1 杂环胺结构式

norharman和harman的产生与氨基酸的种类有关^[16],其结构中的咪啉环说明其主要通过色氨酸裂解生成。研究表明,色氨酸是杂环胺形成的重要氨基酸^[17-20],其与醛类物质通过皮克泰-斯宾格勒反应形成1,2,3,4-四氢- β -咪啉-3-羧酸及它的一甲基衍生物,之后通过氧化和脱羧等反应形成norharman和harman^[18, 20-23]。

芝麻富含色氨酸,在高温炒籽过程中色氨酸会与还原糖和脂质等组分发生复杂化学反应,伴随产生杂环胺norharman和harman,随制油工艺迁移至芝麻油中^[7, 24-25]。Chang等^[8]采用分散固相萃取-高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定芝麻油中20种杂环胺,检出norharman和harman的含量分别为966 pmol/g和920 pmol/g。杨钊宇^[9]报道市售芝麻油中norharman含量在403.60~1197.80 ng/g之间,harman含量在265.95~892.45 ng/g之间。可见,杂环胺norharman和harman已成为芝麻油中不可忽视的有害物质。

我国芝麻油消费量居世界第一,但国内芝麻供给不足^[26],需要大量进口,主要进口国为缅甸、苏丹、坦桑尼亚和埃塞俄比亚等亚洲、非洲国家^[27-28]。不同产地的芝麻原料中,杂环胺的前体物含量不同,从而导致芝麻油中杂环胺norharman和harman含量不同。对比不同产地芝麻原料所制芝麻油中杂环胺norharman和harman含量,有助于芝麻油企业在生产加工过程中选择合适的芝麻原料,对生产低含量有害物质(杂环胺)的芝麻油,保障芝麻油食用安全有重要意义。

对油脂加工企业来说,液相质谱仪和气相质谱仪价格昂贵,而高效液相色谱-荧光检测法(HPLC-FLD)成本较低,且用在煎炸、烧烤食品中杂环胺的检测报道较多^[29]。因此,采用HPLC-FLD实现芝麻油中杂环胺的检测具有现实意义。本文探讨了一种HPLC-FLD检测芝麻油中杂环胺norharman和harman的方法,选取了14个不同产地(亚洲和非洲各7种)的白芝麻为原料,以在相同炒籽条件下所得芝麻制备的芝麻油为研究对象,测定芝麻油中杂环胺norharman和harman含量,从芝麻油的加工过程中伴生物杂环胺生成角度,为芝麻油加工企业选择合适的芝麻原料提供数据和理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

白芝麻,来自国内外14个不同产地(亚洲和非洲各7种,非洲产地包括埃塞俄比亚、坦桑尼亚、莫桑比克、苏丹、多哥、尼日尔和马里,亚洲产地包括缅甸、中国安徽、中国湖南、中国湖北、中国黑龙江、中国河南平舆和中国河南驻马店),由国内主要的芝麻油生产商提供;8种市售芝麻油,购自当地超市。

9H-吡啶并[3,4-b]咪啉(norharman,纯度 $>99\%$)、1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]咪啉(harman,纯度 $>99\%$),上海源叶生物科技有限公司;乙腈、甲醇、正己烷,均为色谱纯,美国VBS公司;甲酸铵(LC-MS级),Thermo Fisher公司;氨水(体积分数25.0%~28.0%)、浓盐酸(体积分数36.0%~38.0%),均为分析纯,天津科密欧试剂有限公司;超纯水,实验室自制。

1.1.2 仪器与设备

Waters HPLC 2695 高效液相色谱仪、Waters 2475 荧光检测器,美国Waters公司;XPE26DR 电子天平(感量0.01 mg)、ME204E 电子天平(感量0.1 mg),瑞士Mettler-Toledo公司;Multipette E3x 电动移液器,德国Eppendorf公司;MTN-2800W 氮吹浓缩仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;Visiprep DL 真空固相萃取装置,美国Supelco公司;摩尔细胞型超纯水器(电阻 $18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}@25\text{ }^{\circ}\text{C}$),重庆Molecular水处理设备有限公司;YKY-6YL-550 型液压榨油机,中国八方机器有限公司;扬烟机,天津众品味食品有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准工作液的配制

分别称取2种杂环胺的标准品(精确至0.01 mg)于棕色瓶中,用甲醇配制质量浓度为100 mg/L

的单一标准储备液,于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 储存备用。用甲醇稀释得到质量浓度分别为1、2、6、8、10、20、40、60、80、100、200、400、600、800、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的norharman和harman系列混合标准工作液,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 棕色瓶中保存。

1.2.2 芝麻油的制备

取250 g白芝麻,在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下炒籽20 min。炒籽完毕后迅速扬烟冷却,用液压榨油机压榨制油,得到14个不同产地的芝麻油。

1.2.3 芝麻油中杂环胺含量的测定

1.2.3.1 样品处理

参考文献[30]的方法处理样品。称取1 g芝麻油样品(精确到0.01 g)于15 mL聚丙烯离心管中,用4 mL含1% (体积分数)氨水的乙腈溶液涡旋混合1 min,超声5 min,于4 000 r/min离心5 min,收集上清液于新的离心管中,再加入3 mL体积分数1%的氨水乙腈溶液重复提取2次,合并3次上清液,加入10 mL被乙腈饱和的正己烷脱脂,取脱脂后的提取液净化。

净化:将提取液上样于预先用3 mL甲醇、3 mL超纯水活化的PCX固相萃取柱,上样速度1 mL/min,接着用3 mL 0.1 mol/L的盐酸和3 mL甲醇淋洗小柱,淋洗后抽干1 min,用3 mL甲醇-氨水溶液(体积比95:5)洗脱,收集洗脱液, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至近干,用1 mL甲醇复溶,过0.22 μm 有机滤膜,待测。

1.2.3.2 HPLC-FLD分析杂环胺含量

色谱条件: Waters SunFire C18 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm);柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量10 μL ;流动相A为10 mmol/L甲酸铵甲酸溶液(pH 3.0),流动相B为乙腈;等度洗脱方式(85% A和15% B);流速0.8 mL/min。

荧光检测器条件:激发波长300 nm,发射波长440 nm。

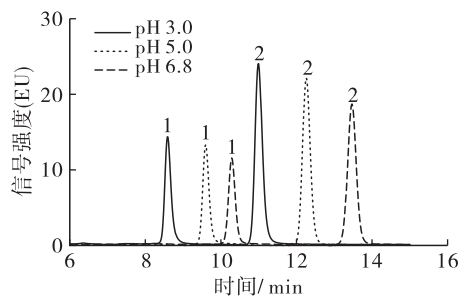
2 结果与分析

2.1 HPLC-FLD分析条件优化

流动相的pH会影响色谱柱对杂环胺的保留和吸附。流动相的pH越小,色谱柱填料对杂环胺保留能力减弱,使得出峰时间缩短,色谱峰峰形尖锐,灵敏度提高。在本研究中,通过添加甲酸改变流动相pH,考察了pH为6.8、5.0和3.0时对质量浓度100 $\mu\text{g/L}$ 的杂环胺混合标准工作液色谱图的影响,结果如图2所示。

由图2可见,甲酸的添加使norharman和harman出峰时间提前,在pH为3.0时,杂环胺出峰

时间最短。考虑到色谱柱pH耐受范围,最终选择10 mmol/L甲酸铵甲酸溶液(pH 3.0)和乙腈作为流动相,得到的色谱峰峰形尖锐,对称性好,在15 min内可实现杂环胺的快速分离。



注: 1. norharman; 2. harman

图2 不同pH流动相下混合标准工作液的HPLC谱图

2.2 基质效应、线性关系、检出限和定量限

为评估油脂基质对定量结果的影响,以冷榨芝麻油(由中国河南驻马店白芝麻为原料直接压榨制得)为原料,按1.2.3.1处理得到甲醇复溶液,再分别用甲醇复溶液和甲醇为溶剂配制系列混合标准工作液,分别以标准溶液中目标组分的峰面积(y)为纵坐标,对应质量浓度(x)为横坐标,建立工作曲线,对比两种溶剂对norharman和harman工作曲线的影响,结果见图3。

由图3可见,冷榨芝麻油处理得到的甲醇复溶液和甲醇为溶剂配制的混合杂环胺标准工作液均有较好的线性关系,其相关系数均大于或等于0.999 8。油脂基质中,在norharman质量浓度1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,工作曲线为 $y = 18\ 584x$ ($R^2 = 0.999\ 8$);在harman质量浓度1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,工作曲线为 $y = 31\ 000x$ ($R^2 = 0.999\ 8$)。甲醇溶剂中,在norharman质量浓度1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,工作曲线为 $y = 17\ 443x$ ($R^2 = 0.999\ 9$);在harman质量浓度1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,工作曲线为 $y = 30\ 718x$ ($R^2 = 0.999\ 9$)。评估样品基质效应对定量结果的影响时,一般认为,基质匹配校正曲线斜率与溶剂工作曲线斜率的比值在0.85~1.15之间则不存在基质效应^[31]。经过比较分析,norharman和harman的2种曲线间斜率比值分别为1.07和1.01。因此,为简化标准工作液配制过程,本文可以采用甲醇为溶剂进行配制。

以3倍和10倍信噪比(S/N)确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。norharman和harman的检出限分别为0.35 $\mu\text{g/kg}$ 和0.28 $\mu\text{g/kg}$,定量限分别为0.99 $\mu\text{g/kg}$ 和0.66 $\mu\text{g/kg}$ 。

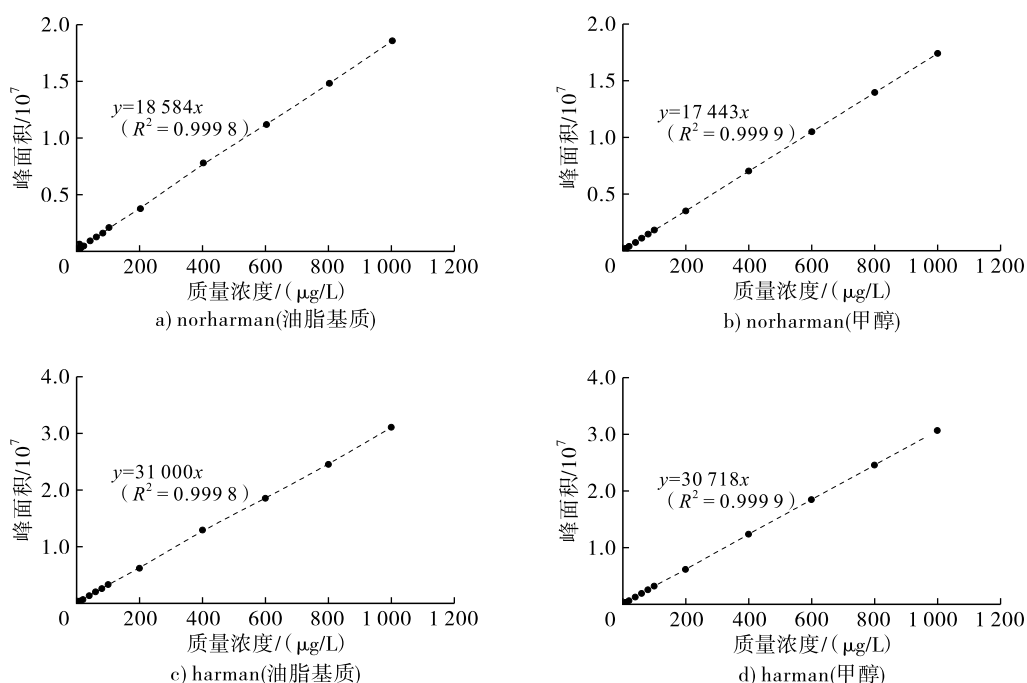


图3 norharman 和 harman 的工作曲线

2.3 重复性和加标回收率

选用不含 norharman 和 harman 的冷榨芝麻油(由河南驻马店白芝麻为原料直接压榨制得)为空白样品,进行 5、50、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 水平的加标回收实验,每个水平重复 5 次。按最优条件分析测定加标回收率,并计算相对标准偏差(RSD),结果见表 1。

由表 1 可知,norharman 的平均加标回收率为 90.28% ~ 93.35%,RSD 为 2.42% ~ 3.31%,harman 的平均加标回收率为 95.04% ~ 103.88%,RSD 为 1.12% ~ 2.15%。本研究采用碱性乙腈溶液提取,PCX 固相萃取柱净化的前处理方法,不用购买专门的前处理试剂盒,操作简单,且加标回收率均高于 90%,精密度也满足油脂中杂环胺含量的检测要求。

表 1 冷榨芝麻油中杂环胺的加标回收率和重复性 ($n=5$)

杂环胺	加标量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实测平均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均加标 回收率/%	RSD/%
norharman	5	4.67 ± 0.11	93.35	2.42
	50	45.14 ± 1.50	90.28	3.31
	500	456.77 ± 13.92	91.35	3.05
harman	5	5.19 ± 0.10	103.88	1.92
	50	48.40 ± 1.04	96.80	2.15
	500	475.22 ± 5.33	95.04	1.12

2.4 HPLC-FLD 和 UPLC-MS/MS 测定杂环胺含量的结果比较

选用 8 种市售芝麻油,对比了本研究所建立的 HPLC-FLD 与已发表的 UPLC-MS/MS^[29] 测定的杂环胺含量,结果见表 2。

表 2 HPLC-FLD 和 UPLC-MS/MS 测定芝麻油中杂环胺含量

样品	norharman		harman	
	HPLC-FLD	UPLC-MS/MS	HPLC-FLD	UPLC-MS/MS
芝麻油样 1	247.31 ± 7.55	245.72 ± 4.07	225.79 ± 5.88	223.09 ± 4.50
芝麻油样 2	255.28 ± 6.53	244.07 ± 2.05	152.69 ± 2.97	149.52 ± 1.49
芝麻油样 3	295.86 ± 5.94	287.02 ± 3.45	181.59 ± 6.02	172.97 ± 1.46
芝麻油样 4	359.94 ± 8.40	354.41 ± 6.18	212.14 ± 5.38	206.89 ± 2.35
芝麻油样 5	164.91 ± 4.25	161.09 ± 4.23	164.44 ± 5.30	162.56 ± 6.24
芝麻油样 6	283.16 ± 8.98	280.51 ± 8.03	167.90 ± 4.99	165.78 ± 4.66
芝麻油样 7	326.74 ± 12.73	315.06 ± 9.00	198.35 ± 7.47	190.88 ± 10.61
芝麻油样 8	391.79 ± 13.08	386.16 ± 11.74	228.01 ± 8.00	221.43 ± 7.30

由表2可知,HPLC-FLD测定的norharman含量最高的为芝麻油样8(391.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$),最低的为芝麻油样5(164.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$),通过UPLC-MS/MS测定的norharman含量最高的为芝麻油样8(386.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$),最低的为芝麻油样5(161.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$),这两种方法对harman含量的测定结果类似。由此可见,两种方法测定的杂环胺norharman和harman含量高和低的样品一致。但两种方法所测结果差异显著($p < 0.05$),并且HPLC-FLD检测结果均高于UPLC-MS/MS的测定结果,这可能是不同检测仪器间的系统误差导致的。综合本文方法学评价结果和油脂加工企业检测成本,HPLC-FLD相对于UPLC-MS/MS较易实现,且具有较高的准确度和灵敏度,可以作为芝麻油中杂环胺含量测定的有效方法。

2.5 14个产地芝麻所制芝麻油中杂环胺的含量

本研究选取的14个产地的芝麻所制芝麻油杂环胺含量测定结果见图4。

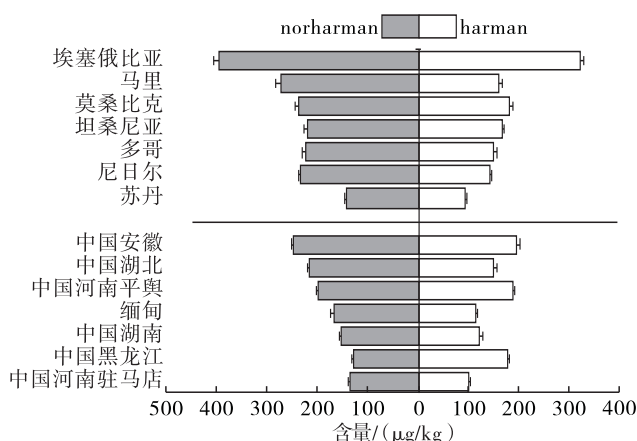


图4 14个产地的芝麻所制芝麻油中杂环胺的含量

由图4可见,14个产地芝麻所制的芝麻油中均含有norharman和harman两种杂环胺,除中国黑龙江产地芝麻所制的芝麻油外,其余芝麻油中norharman含量均高于harman含量。14个产地的芝麻所制芝麻油中总杂环胺含量在236.01~720.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,这比文献报道的杂环胺含量低,如杨钊宇^[9]测定市售芝麻油中总杂环胺含量在700.75~2090.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,造成这种差异的原因可能与芝麻油的加工工艺有关。加工温度、时间和水分含量等都会影响杂环胺的含量,研究表明,温度升高能显著促进杂环胺的生成^[10, 23, 32-33],未精炼的油脂中杂环胺含量显著高于精炼油脂($p < 0.05$)^[8]。

由图4可知,相同加工条件下,不同产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量有显著差异($p < 0.05$)。非洲

产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量(421.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$)总体高于亚洲产地的(329.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。在非洲产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量最高的为埃塞俄比亚产地的芝麻(720.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$),最低的为苏丹产地的(236.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。而在亚洲产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量最高的为中国安徽产地的(444.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$),最低为中国河南驻马店产地的(239.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。不同产地芝麻的差异是导致本研究芝麻油中杂环胺含量差异的主要原因。芝麻中富含色氨酸,但色氨酸含量易受芝麻品种和地区的影响,进一步影响芝麻油中norharman和harman含量。Skog等^[19]将原料中色氨酸含量增加至2.5~5倍,norharman和harman含量增加3~15倍。除了色氨酸,非前体氨基酸苯丙氨酸、丙氨酸等对norharman和harman的形成也有一定影响^[34-36]。在norharman和harman的生成过程中,葡萄糖对杂环胺生成的影响不容忽视。在存在葡萄糖等还原糖条件下,色氨酸稳定性降低^[37]。Diem等^[38]在低于100℃条件下加热色氨酸和葡萄糖,生成norharman和harman。潘晗^[35]、Tai^[39]等研究发现,低浓度葡萄糖能促进norharman和harman含量的增加,高浓度葡萄糖会减少norharman和harman的生成。芝麻中的脂质氧化产物和抗氧化物质,如维生素E,也会对norharman和harman的生成产生影响^[39-41]。不同产地芝麻的组分差异可能是由遗传结构、生长环境和农艺措施差异所引起,这些组分在炒籽过程中相互作用,影响芝麻油中杂环胺的含量。因此,选择合适的芝麻原料对减控芝麻油中杂环胺、保障芝麻油食用安全具有重要意义。

3 结论

本文建立了一种有效检测芝麻油中杂环胺norharman和harman的检测方法。以含1% (体积分数)氨水的乙腈溶液为提取液,被乙腈饱和的正己烷脱脂,以PCX固相萃取柱为净化柱,采用HPLC-FLD测定芝麻油中杂环胺norharman和harman含量。并对14个产地的芝麻所制芝麻油中杂环胺进行了定量分析。结果表明:相同加工条件下,不同产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量有显著差异($p < 0.05$),非洲产地芝麻所制芝麻油中杂环胺含量(421.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$)总体高于亚洲产地(329.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。埃塞俄比亚产地的芝麻所制芝麻油中杂环胺含量最高(720.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$),苏丹和中国河南驻马店产地的芝麻所制芝麻油中杂环胺含量较低,分别为236.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和239.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同产地芝麻的差异是导致芝麻油中杂环胺含量差异的主要原因。

参考文献:

- [1] NAMIKI M. Nutraceutical functions of sesame: a review [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2007, 47(7): 651 – 673.
- [2] BERK E, HAMZALIOGLU A, GOKMEN V. Investigations on the Maillard reaction in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds induced by roasting [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(17): 4923 – 4930.
- [3] LIU H M, HAN Y F, WANG N N, et al. Formation and antioxidant activity of Maillard reaction products derived from different sugar – amino acid aqueous model systems of sesame roasting [J]. *J Oleo Sci*, 2020, 69(4): 391 – 401.
- [4] JI J M, LIU Y L, SHI L K, et al. Effect of roasting treatment on the chemical composition of sesame oil [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2019, 101: 191 – 200.
- [5] SHI L K, ZHANG D D, LIU Y L. Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China [J]. *Food Control*, 2016, 62: 165 – 170.
- [6] 汪学德, 鞠阳, 马素换, 等. 芝麻油质量安全问题与控制技术 [J]. *食品科学技术学报*, 2015, 33(1): 13 – 17.
- [7] ZHANG C X, XI J, ZHAO T P, et al. β – carbolines norharman and harman in vegetable oils in China [J]. *Food Addit Contam B*, 2020, 13(3): 193 – 199.
- [8] CHANG C C, ZHANG D, WANG Z, et al. Simultaneous determination of twenty heterocyclic amines in cooking oil using dispersive solid phase extraction (QuEChERS) and high performance liquid chromatography – electrospray – tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1585: 82 – 91.
- [9] 杨钊宇. 油炸蛋白食品中杂环胺的形成规律及其与品质的相关性研究 [D]. 郑州:河南工业大学, 2021.
- [10] LIU W, YANG Z Y, SHI L L, et al. Bioactive β – carbolines harman and norharman in sesame seed oils in China [J/OL]. *Molecules*, 2022, 27(2): 402[2022 – 03 – 17]. <https://doi.org/10.3390/molecules.27020402>.
- [11] SANZ ALAEJOS M, AFONSO A M. Factors that affect the content of heterocyclic aromatic amines in foods [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2011, 10(2): 52 – 108.
- [12] DONG H, XIAN Y P, LI H X, et al. Potential carcinogenic heterocyclic aromatic amines (HAAs) in foodstuffs; formation, extraction, analytical methods, and mitigation strategies [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2020, 19(2): 365 – 404.
- [13] LAWANA V, UM S Y, ROCHET J C, et al. Neuromelanin modulates heterocyclic aromatic amine – induced dopaminergic neurotoxicity [J]. *Toxicol Sci*, 2020, 173(1): 171 – 188.
- [14] BARZEGAR F, KAMANKESH M, MOHAMMADI A. Heterocyclic aromatic amines in cooked food: a review on formation, health risk – toxicology and their analytical techniques [J]. *Food Chem*, 2019, 280: 240 – 254.
- [15] XIE Z J, CAO N, WANG C H. A review on β – carboline alkaloids and their distribution in foodstuffs: a class of potential functional components or not? [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 348: 129067[2022 – 03 – 17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129067>.
- [16] CHEN Y, XI J. Effects of the non – covalent interactions between polyphenols and proteins on the formations of the heterocyclic amines in dry heated soybean protein isolate [J/OL]. *Food Chem*, 2021: 131557[2022 – 03 – 17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131557>.
- [17] 赵天培, 马宇翔, 张晨霞, 等. β – 咪啉类杂环胺模型体系反应产物相关性质的研究 [J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(1): 27 – 34, 62.
- [18] 潘晗, 王振宇, 郭海涛, 等. 肉制品加工过程中 harman 和 norharman 形成机制研究进展 [J]. *肉类研究*, 2013, 27(8): 31 – 34.
- [19] SKOG K, SOLYAKOV A, JÄGERSTAD 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 Chem*, 2000, 68(3): 299 – 308.
- [20] SNYDER H R, HANSCH C H, KATZ L, et al. The synthesis of derivatives of β – carboline. II. Syntheses from *dl* – tryptophan and aldehydes [J]. *J Am Chem Soc*, 1948, 70(1): 219 – 221.
- [21] SNYDER H R, PARMETER S M, KATZ L. The synthesis of derivatives of β – carboline. III. The nitration of harman [J]. *J Am Chem Soc*, 1948, 70(1): 222 – 225.
- [22] HERRAIZ T. Tetrahydro – *beta* – carboline – 3 – carboxylic acid compounds in fish and meat: possible precursors of co – mutagenic *beta* – carbolines norharman and harman in cooked foods [J]. *Food Addit Contam*, 2000, 17(10): 859 – 866.
- [23] PFAU W, SKOG K. Exposure to β – carbolines norharman and harman [J]. *J Chromatogr B*, 2004, 802(1): 115 – 126.
- [24] RANDEL G, BALZER M, GRUPE S, et al. Degradation of heterocyclic aromatic amines in oil under storage and frying conditions and reduction of their mutagenic potential [J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(11): 2245 – 2253.
- [25] AHMED I A M, USLU N, OZCAN M M, et al. Effect of conventional oven roasting treatment on the physicochemical quality attributes of sesame seeds obtained from different locations [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 338: 128109[2022 – 03 – 17]. <https://doi.org/>

- 10.1016/j.foodchem.2020.128109.
- [26] 王瑞元. 中国为全球芝麻产业的发展作出了重要贡献[J]. 中国油脂, 2019, 44(12): 1-2.
- [27] 魏晓博, 汪学德, 任勇. 非洲芝麻及其芝麻油品质的研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(7): 73-76.
- [28] 马雪停. 芝麻油香气活性的分子组成与影响因素及储藏稳定性研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2021.
- [29] 万可慧, 彭增起, 邵斌, 等. 高效液相色谱法测定牛肉干制品中10种杂环胺[J]. 色谱, 2012, 30(3): 285-291.
- [30] 张晨霞, 马宇翔, 赵天培, 等. 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法检测油脂和油炸食品中7种杂环胺类物质[J]. 色谱, 2020, 38(2): 224-231.
- [31] MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Matrix effect in quantitative LC/MS/MS analyses of biological fluids: a method for determination of finasteride in human plasma at picogram per milliliter concentrations[J]. Anal Chem, 1998, 70(5): 882-889.
- [32] ZHAO T, XI J, ZHANG C, et al. Using *Adinandra nitida* leaf extract to prevent heterocyclic amine formation in fried chicken patties[J]. RSC Adv, 2021, 11(12): 6831-6841.
- [33] 潘晗, 张春晖, 王振宇, 等. 畜禽产品加工过程中有害物质的形成机制及抑制措施:以杂环胺为例[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(1): 24-29.
- [34] BORDAS M, MOYANO E, PUIGNOU L, et al. Formation and stability of heterocyclic amines in a meat flavour model system; effect of temperature, time and precursors[J]. J Chromatogr B, 2004, 802(1): 11-17.
- [35] 潘晗, 王振宇, 倪娜, 等. 不同前体物对酱肉中 β -咔啉 norharman 和 harman 的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(1): 81-86.
- [36] XUE C Y, CHEN Q C, HE Z Y, et al. Non-precursors amino acids can inhibit β -carbolines through free radical scavenging pathways and competitive inhibition in roast beef patties and model food systems[J/OL]. Meat Sci, 2020, 169: 108203[2022-03-17]. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2020.108203>.
- [37] LEAHY M M, WARTHESEN J J. The influence of Maillard browning and other factors on the stability of free tryptophan[J]. J Food Process Pres, 1983, 7(1): 25-39.
- [38] DIEM S, HERDERICH M. Reaction of tryptophan with carbohydrates: mechanistic studies on the formation of carbohydrate-derived β -carbolines[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(11): 5473-5478.
- [39] 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 Chem, 2001, 75(3): 309-316.
- [40] LIU W, YANG Z, SHI L, et al. Degradation of β -carbolines harman and norharman in edible oils during heating[J/OL]. Molecules, 2021, 26(22): 7018[2022-03-17]. <https://doi.org/10.3390/molecules26227018>.
- [41] WANG S T, ZHUO W L, DAN Y Q, et al. Inhibitory effects of Chinese quince fruit proanthocyanidins with different polymerisation degrees on the formation of heterocyclic aromatic amines in chemical model systems[J]. Int J Food Sci Tech, 2022, 57(1): 330-341.
-
- (上接第86页)
- [12] LIU R, XU Y, CHANG M, et al. Antioxidant interaction of α -tocopherol, γ -oryzanol and phytosterol in rice bran oil[J/OL]. Food Chem, 2021, 343: 128431 [2022-02-27]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128431>.
- [13] CIEMNIEWSKA-ŻYTKIEWICZ H, RATUSZ K, BRYŚJ, et al. Determination of the oxidative stability of hazelnut oils by PDSC and Rancimat methods[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 118(2): 875-881.
- [14] MALCOLMSON L J, VAISEY - GENSER M, PRZYBYLSKI R, et al. Sensory stability of canola oil: present status of shelf life studies[J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71(4): 435-440.
- [15] SWAIN T, HILLIS W E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents[J]. J Sci Food Agric, 1959, 10(1): 63-68.
- [16] 唐川惠. α -生育酚在四种植物油中的抗氧化规律研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2020.
- [17] HERNÁNDEZ-CENTENO F, HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ M, LÓPEZ-DELAPEÑA H Y, et al. Changes in oxidative stability, composition and physical characteristics of oil from a non-conventional source before and after processing[J]. Rev Mex Ing Quim, 2020, 19(3): 1389-1400.
- [18] ZHENG C, YANG M, ZHOU Q, et al. Changes in the content of canolol and total phenolics, oxidative stability of rapeseed oil during accelerated storage[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2014, 116(12): 1675-1684.