

综述

肉制品中杂环胺的研究进展

陈敬敬, 韩金花, 张永胜, 师希雄

(甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 杂环胺是富含蛋白质的食品在热加工和风味形成过程中产生的有毒化合物, 这些有毒化合物对人体健康产生不利的影响, 并且可能具有致突变性和致癌性。随着科技的发展及人们对食品安全的重视, 肉制品中杂环胺越来越受到人们广泛的关注。本文主要对肉制品中杂环胺的形成、影响因素、危害、检测方法与控制等方面进行了综述, 并对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 肉制品; 杂环胺; 形成; 影响因素; 危害; 检测; 控制

中图分类号: R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2022)01-0168-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2022.01.032

Research progress of heterocyclic amines in meat products

CHEN Jingjing, HAN Jinhua, ZHANG Yongsheng, SHI Xixiong

(College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Gansu Lanzhou 730070, China)

Abstract: Heterocyclic amines are toxic compounds formed in the process of thermal processing and flavor formation of protein-rich foods. These toxic compounds have adverse effects on the human health and may be mutagenic and carcinogenic. With the development of science and technology and people's attention to food safety, heterocyclic amines in meat products have attracted more and more attention. This article mainly describes the formation, influencing factors, hazards, detection method and control of heterocyclic amines in meat products, and prospects for future research directions.

Key words: Meat products; heterocyclic amine; form; influencing factors; hazards; detection; control

肉制品可为人们提供优质蛋白质、脂肪、矿物质及维生素等营养素, 在居民膳食结构中具有重要地位。近些年随着人们生活水平的提高, 我国肉制品的消费量不断上升。同时, 消费者对于肉制品的安全越来越重视^[1]。肉制品在煎、炸、蒸、煮、熏、烤等高温熟制过程中易形成杂环胺(Heterocyclic amines)、亚硝胺、多环芳烃类等有害物质, 这些有害物质能增加人体疾病的发生风险^[2]。有研究表明, 杂环胺会对人体健康产生不良影响^[3-5], 如引发胃癌、乳腺癌、结肠癌和胰腺癌等。因此, 肉制品中杂环胺的形成、检测及控制是当前消费者及研究人员关注的热点问题。

本文主要从杂环胺的概念、种类、形成机制、影响因素、危害、检测及控制等方面进行综述, 为进一

步控制肉制品中杂环胺提供理论依据。

1 杂环胺的概念与种类

1.1 杂环胺的概念

早在1939年, WIDMARK发现了杂环胺的存在, 但这一重要发现在当时并没有引起人们的重视^[6]。近年来, 杂环胺对人类健康的危害已成为一个备受关注的问题^[7]。杂环胺是以肌酸、氨基酸和糖类为前体物质, 通过美拉德反应形成, 主要存在于富含蛋白质和氨基酸的食品中^[8-10]。

1.2 杂环胺的种类

根据生成条件杂环胺分为两类: 一类是氨基咪唑氮类杂环胺, 是在加热温度为100℃~250℃之间由碳水化合物、氨基酸和肌酐生成, 氨基咪唑氮类杂环胺均有一个N-甲基-氨基咪唑主体, 称为IQ型杂环胺^[11], 这类杂环胺按结构分为喹啉类、喹啉类和吡啶类, 结构如图1所示; 另一类是氨基咪唑类杂环胺, 是在加热温度为250℃以上通过谷氨酸或色氨酸直接热裂解形成的, 又称为非IQ型杂环胺^[13, 14], 这类杂环胺按结构分为 α -咪唑类、 β -咪唑类、 γ -咪唑类、 δ -咪唑类, 结构如图2所示。

收稿日期: 2021-09-09

基金项目: 甘肃省重点研发项目(20YF3NA014); 国家自然科学基金(31760436)

作者简介: 陈敬敬 女 硕士生 研究方向为肉制品中有害物质的研究及控制 E-mail: 1281363096@qq.com

通信作者: 师希雄 男 副教授 研究方向为畜产品加工

E-mail: sxix77@163.com

表1 氨基咪唑氮类杂环胺的结构^[12]

Table 1 The structure of aminoimidazole nitrogen heterocyclic amines

类别	主结构	基团	名称缩写	CAS	<i>pKa</i>	
喹啉类		$R_1, R_2, R_3 = H$	IQx	108354-47-8	1.96±0.50	
		$R_1, R_2 = H, R_3 = CH_3$	4-MeIQx	108354-48-9	2.32±0.50	
		$R_1 = CH_3; R_2, R_3 = H$	MeIQx	77500-04-0	2.20±0.50	
		$R_1, R_2 = CH_3, R_3 = H$	7,8-DiMeIQx	92180-79-5	2.49±0.50	
		$R_1, R_3 = CH_3, R_2 = H$	4,8-DiMeIQx	95896-78-9	2.56±0.50	
		$R_1 = CH_3, R_2 = H, R_3 = CH_2OH$	4-CH ₂ OH-8-MeIQx	153954-29-1	2.17±0.50	
咪唑类		$R_1, R_2, R_3 = H$	IgQx			
		$R_1 = CH_3; R_2, R_3 = H$	7-MeIgQx	934333-16-1	3.95±0.50	
		$R_1, R_2 = CH_3, R_3 = H$	6,7-DiMeIgQx			
		$R_1, R_3 = CH_3, R_2 = H$	7,9-DiMeIgQx	156243-39-9	4.65±0.50	
			$R_1 = CH_3; R_2, R_3 = H$	iso-IQ	102408-25-3	5.99±0.40
			$R_1, R_2 = H, R_3 = CH_3$	IQ	76180-96-6	5.86±0.40
$R_1 = H; R_2, R_3 = CH_3$	MeIQ		77094-11-2	6.22±0.40		
吡啶类		$R_1, R_4 = CH_3; R_2, R_3 = H$	DMIP	132898-04-5	8.16±0.30	
		$R_1, R_2, R_4 = CH_3, R_3 = H$	1,5,6-TMIP	161091-55-0	8.66±0.30	
		$R_1, R_2, R_3 = CH_3; R_4 = H$	3,5,6-TMIP	57667-51-3	8.36±0.30	
吡啶类		$R = H$	PhIP	105650-23-5	7.72±0.30	
		$R = OH$	4-OH'-PhIP	126861-72-1	7.79±0.30	

2 杂环胺的形成及危害

2.1 杂环胺的形成机制

肉制品中存在广泛的杂环胺前体物质,主要包括肌酸(酐)、氨基酸和糖。有研究表明,混合加热这些化合物后,体系中可以检测到多种极性和非极性杂环胺。

2.1.1 氨基咪唑氮类杂环胺的形成

早期研究提出氨基咪唑氮类杂环胺可能的形成途径,主要由氨基酸和糖类在 100 °C ~ 250 °C 的温度下脱水环化形成吡咯或吡嗪,然后与斯特雷克尔 (Strecker) 降解产生的肌酐和醛缩合而成^[15-17]。氨基咪唑氮类杂环胺的氨基咪唑部分是由肌酐通过环化和脱水形成,而其余部分则来源于 Strecker 降解产物,如吡啶和吡嗪等^[18]。另外,也有研究者提

出了氨基咪唑氮类杂环胺形成的另一途径,即自由基途径。PEARSON 等^[19]发现 2-氨基-3-甲基-3H-咪唑并[4,5-f]喹啉 (IQ) 和 2-氨基-3,4-二甲基咪唑并[4,5-f]喹啉 (MeIQ) 是通过烷基吡啶自由基与肌酐反应形成,而 2-氨基-3,8-二甲基咪唑并[4,5-f]喹啉 (MeIQx) 和 2-氨基-3,4,8-三甲基咪唑并[4,5-f]喹啉 (4,8-DiMeIQx) 是通过二烷基吡嗪自由基与肌酐反应形成。

2.1.2 氨基咪唑氮类杂环胺的形成机制

氨基咪唑氮类杂环胺主要在 250 °C 以上的温度条件下,由氨基酸或蛋白质热解所形成^[15],β-咪唑是氨基咪唑氮类杂环胺其中的一类杂环胺。目前,已有相关研究人员提出了 β-咪唑中 9H-吡啶并[3,4-b]吡啶 (Norharman) 形成的途径。色氨酸的葡糖胺 (Amadori) 重排产物通过咪唑的形式发生脱水

表2 氨基咪啉类杂环胺的结构^[12]

Table 2 The structure of aminocarboline heterocyclic amines

类别	主结构	基团	名称缩写	CAS	<i>pKa</i>
α-咪啉类		R = H	AαC	26148-68-5	6.79±0.30
		R = CH ₃	MeAαC	68006-83-7	7.08±0.30
β-咪啉类		R = H	Norharman	244-63-3	7.85±0.10
		R = CH ₃	Harman	486-84-0	8.62±0.30
γ-咪啉类		R = H	Trp-P-2	62450-07-1	10.59±0.30
		R = CH ₃	Trp-P-1	62450-06-0	10.88±0.10
δ-咪啉类		R = H	Glu-P-2	67730-10-3	5.80±0.30
		R = CH ₃	Glu-P-1	67730-11-4	6.33±0.30

反应,在环氧孤对电子的作用下发生β-消除反应,形成共轭氧鎓离子中间体,中间体主要包括四氢-β-咪啉(THβC)、1,2,3,4-四氢-β-咪啉-3-羧酸(THCA)和1-甲基-1,2,3,4-四氢-β-咪啉-3-羧酸(MTCA),然后该中间体经过分子间亲和取代而进一步形成Norharman^[18,20]。

2.2 杂环胺形成的影响因素

2.2.1 前体物质

肉制品中不同种杂环胺类化合物产生的前提是杂环胺前体物质的种类及含量。肉制品中杂环胺的前体物质分为极性和非极性,极性杂环胺前体物质主要是肌酸、氨基酸、碳水化合物等^[21],非极性杂环胺前体物质主要是氨基酸和蛋白质,其主要通过高温热解产生^[22]。PUANGSOMBA等^[23]研究发现杂环胺的含量随肌酸含量的减少而减少,说明杂环胺前体物质对杂环胺含量的生成有一定的促进作用。然而,糖的添加对肉制品中杂环胺的产生具有双重作用,低浓度的糖对肉制品中杂环胺的产生具有促进作用,而高浓度的糖则具有抑制作用^[24]。廖国周等^[25]通过研究烤鸡肉、羊肉、鸭肉等肉制品中杂环胺前体物质对杂环胺产生的影响,表明随着葡萄糖含量的升高,2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5-b]吡啶(PhIP)的含量不断减少。TAI

等^[26]报道了将糖添加到油炸鱼中,结果表明,添加量9%和14%的糖对油炸鱼中杂环胺的含量分别提高了85%和15%;当糖的添加量为19%时,则降低了油炸鱼中杂环胺的含量。因此,大部分前体物质对杂环胺的形成具有促进作用,但也有部分前体物质对杂环胺的形成具有抑制作用,这可能取决于前体物质的种类、含量及结构。

2.2.2 加热温度和时间

加热温度和时间是影响杂环胺生成的重要因素^[27]。WANG等^[8]通过研究不同油炸温度(150℃、175℃、200℃、225℃和250℃)和油炸时间(0.5、1.0、1.5、2.0和2.5 min)对炸猪肉中杂环胺生成的影响发现,炸猪肉制品中杂环胺的含量随着油炸温度的升高和油炸时间的延长而增加。AHMAD KAMAL等^[28]通过研究不同温度(150℃、200℃、250℃、300℃、350℃)对沙茶烤牛肉中杂环胺生成的影响发现,烤牛肉中杂环胺的生成随着温度的升高而增多,且在350℃下杂环胺的含量最多。潘晗^[21]在研究酱肉中Norharman和1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]咪啉的形成机制时,发现模型体系在100℃下加热0.5~3 h后,随着加热时间的延长,Norharman和Harman的含量均逐渐升高。总之,随着温度的升高和加热时间的延长,杂环胺的

含量和种类也逐渐增多。

2.2.3 加工方式

杂环胺的形成与加工方式密切相关。杨洪生等^[29]通过研究水煮、烘烤和油炸3种加工方式对草鱼鱼糜中杂环胺生成种类和质量分数的影响发现,油炸方式下杂环胺生成的种类最多,质量分数最高,烘烤方式次之,水煮方式最少。LIAO等^[30]研究了煎炸、深炸、炭烧、烤等不同烹调方法对鸡胸肉中杂环胺形成的影响,结果表明,不同烹调方式下鸡胸肉中杂环胺的总量由多到少的顺序为炭烧鸡胸肉(112 ng/g) > 煎炸鸡胸肉(27.4 ng/g) > 深炸鸡胸肉(21.3 ng/g) > 烤鸡胸肉(4 ng/g)。罗祥祥等^[31]通过研究油炸和焙烤对鸡胸肉中 MeIQx 生成的影响发现,焙烤鸡胸肉中 MeIQx 含量显著低于油炸方式下的 MeIQx 含量。郭海涛^[32]采用酱卤、烘烤、油炸和煎炸4种不同加工方式对羊肉加工后,结果发现,羊肉制品中杂环胺的含量由多到少的顺序为:酱卤 > 烘烤 > 油炸 > 煎炸。总之,烧烤、煎炸等具有高温和直接接触的加工方式下产生杂环胺的含量较多,而水煮、清蒸等加工方式产生杂环胺的含量较少。

2.2.4 植物油的种类

植物油是烹饪肉制品的重要原料^[33],植物油中的单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸在高温烹饪过程中可能发生氧化分解,不饱和脂肪酸氧化过程中形成的自由基可以诱导 Amadori 化合物的分解,有利于美拉德反应中吡嗪和吡啶的形成^[34]。另外,植物油中含有多种抗氧化剂,如酚类化合物、维生素 E 和 β -胡萝卜素,在烹饪过程中能够清除自由基,从而可能对杂环胺的形成产生抑制作用^[35]。LI 等^[34]报道了大豆油、菜籽油、花生油、玉米油、橄榄油、葵花籽油、大米胚芽油、核桃油、香榧籽油和葡萄籽油对烤牛肉饼中杂环胺产生的影响,发现葡萄籽油、葵花籽油和核桃油显著降低了烤牛肉饼中 PhIP 和 MeIQ 的含量;1.25% 香榧籽油和 3.75% 大米胚芽油降低了烤牛肉饼中 2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5-f] 喹啉(IQx)、PhIP、MeIQ、4,8-DiMeIQx、MeIQx 的含量;而 1.25% 大豆油增加了烤牛肉饼中杂环胺的含量。TAI 等^[26]研究了大豆油和椰子油对炸油鱼肉饼中杂环胺的影响,发现未使用油炸的鱼肉饼中杂环胺的含量为 15.3 ng/g,而使用大豆油和椰子油炸的鱼肉饼中含量分别为 16.9 ng/g 和 92.5 ng/g,可能原因是高度饱和的大豆油和椰子油在加热过程中会发生水解,形成大量游离脂肪酸,进而促进脂质的降解速度,从而促进杂环胺的形成^[35]。LU 等^[36]通过研究橄榄油、葵花籽油和葡萄

籽油对猪肉馅饼中 MeIQ、MeIQx、4,8-DiMeIQx 和 PhIP 生成的影响发现,上述植物油均降低了猪肉馅饼中杂环胺的含量,可能原因与植物油中含有的抗氧化物质有关,例如:维生素 E、 β -胡萝卜素、多酚类物质等,这些营养性或非营养性抗氧化剂可以在烹饪过程中清除自由基,从而可能对杂环胺的形成产生抑制作用^[34]。综上所述,菜籽油、花生油、玉米油、橄榄油、葵花籽油、大米胚芽油等植物油可以降低肉制品中杂环胺的含量,而大豆油和椰子油可以增加肉制品中杂环胺的含量。

2.3 杂环胺的危害

有研究表明,杂环胺在代谢过程中会与 DNA 形成加合物,进而产生致突变或致癌的作用^[37]。Ames 试验表明,与其他致突变性物质(多环芳烃、亚硝胺)相比,杂环胺具有很强的致突变能力,是多环芳烃和亚硝酸盐的 10~100 倍^[38]。杂环胺的致突变性不仅在细菌上有所表现,在哺乳动物体内经过活化代谢也可产生致突变性,引起 DNA 的损伤,主要包括基因突变、染色体畸变、姊妹染色体互换、DNA 断裂等^[39]。此外,杂环胺具有一定的致癌性,有日本学者研究表明,杂环胺能引起大鼠体内多个器官(如肝脏、胃、胰腺等)产生肿瘤,其中 IQ 的致癌性尤为突出,研究发现将 IQ 通过插管引入到大鼠的胃中,能诱发大鼠肝脏以及乳腺产生肿瘤^[40]。目前,杂环胺的毒理学研究停留在动物试验阶段,因此,推测杂环胺可能对人体具有潜在的危害性。

3 杂环胺的检测方法

由于肉制品中杂环胺的含量较低,因此,检测有一定的难度。目前,杂环胺的检测方法主要有气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱联用法、酶联免疫吸附测定法等^[41]。各种检测方法的优缺点如表 3 所示。

目前,许多研究学者对肉制品中杂环胺的检测技术展开了大量研究。KIM 等^[46]采用气相色谱-质谱联用方法检测烤猪肉中杂环胺的含量,结果发现该方法的定量限为 0.03~0.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$,相对回收率为 73.5%~120.5%,精密度为 0.54%~5.02%。张晨霞等^[47]建立高效液相色谱-串联质谱法测定油炸鸡肉中 7 种杂环胺的含量,结果发现该方法的回收率为 64.31%~113.8%,相对标准偏差为 0.18%~9.26%,方法检出限在 0.01~0.14 ng/g。董学文^[48]建立高效液相色谱-质谱联用法测定酱牛肉中 9 种杂环胺的含量,结果发现该方法的检出限为 0.025~0.06 ng/g,相对回收率为 51.70%~88.25%,定量

表3 肉制品中杂环胺不同检测方法的优缺点^[42-45]

Table 3 Advantages and disadvantages of different detection methods for heterocyclic amines in meat products

检测方法	主要优点	主要缺点
气相色谱-质谱联用法	灵敏度高、分析速度快、鉴别能力强,结果准确可靠	不能检测热不稳定性的化合物,因此限制了杂环胺的种类
高效液相色谱法	设备简单、操作方便、分离速度较快、应用范围广	分析目标物时需要将其从薄层板上刮下来,费时甚至可能污染目标物
高效液相色谱-质谱联用法	具有很高的灵敏度和选择性,相比于气相色谱-质谱联用法技术,本方法不需要衍生化就能对复杂基质样品中的杂环胺进行定性和定量分析	检测成本较高
酶联免疫吸附测定法	灵敏度高、特异性强和样本需要量少	单克隆抗体合成复杂,价格昂贵

限为 0.070~0.160 ng/g。邵斌等^[49]通过建立固相萃取-高效液相色谱法检测烧鸡中杂环胺的含量,结果显示该方法的回收率为 60.47%~90.55%,相对标准偏差为 0.49%~9.74%,检出限为 0.1~3.6 ng/g。SHAN 等^[50]建立超高效液相色谱-串联质谱法检测肉制品中 14 种杂环胺的含量,结果显示该方法的检出限为 0.013~0.247 ng/g,定量检出限为 0.056~0.803 ng/g。SHENG 等^[51]建立酶联免疫吸附法检测牛肉松、猪肉松和鱼肉松中 IQ 的含量,结果发现该方法的回收率为 84.96%~116.23%,检出限为 2.7~3.3 ng/g,相对标准偏差为 4.96%~17.26%。综上所述,根据各种检测方法的优缺点及其检出限,表明高效液相色谱-质谱联用法不需要衍生化就能对复杂基质样品中的杂环胺进行定性和定量分析,并且具有较高的灵敏度和选择性,因此,高效液相色谱-质谱联用法成为目前分析杂环胺较为理想的检测手段。

4 杂环胺的控制

肉制品生产过程中添加水果蔬菜提取物和香辛料是控制杂环胺形成的常见方法。

4.1 水果蔬菜提取物

水果蔬菜中富含多酚和黄酮类物质,具有抗氧化和清除自由基的功能,杂环胺形成的一条重要途径是自由基途径,多酚和黄酮类物质通过清除自由基抑制杂环胺中间产物的产生,进而控制杂环胺的生成。SABALLY 等^[35]报道,0.3%苹果皮提取物对肉饼中 PhIP、4,8-DiMeIQx 和 MeIQx 抑制率分别是 60%、21%和 41%,而在肉饼表面涂抹苹果皮多酚提取物时,PhIP、4,8-DiMeIQx 和 MeIQx 的形成抑制作用更大,抑制率分别是 83%、56%和 68%。KHAN 等^[52]通过研究在山羊肉饼中添加菊花提取物对杂环胺生成的影响发现,处理组中杂环胺含量明显比对照组中杂环胺的含量低,说明菊花提取物对杂环胺的生成有明显的抑制作用,且抑制作用范围为 14%~82%。KHAN 等^[53]研究了蓝莓、覆盆子和草莓提取物对骆驼肉、牛肉和鸡肉中杂环胺产成的影响,结果表明,3 种提取物均对油炸制品中杂环胺的

形成有明显的抑制作用。CHENG 等^[54]研究表明,当油炸 2.5 min 时,经甘蔗糖蜜提取物处理的鸡翅样品中杂环胺总含量为 4.51~8.04 ng/g,与未经处理的油炸鸡翅相比,抑制率为 32.5%~43.9%。YAO 等^[55]报道了白茶、乌龙茶和绿茶提取物对 IQ、Harman、Norharman 和 PhIP 等杂环胺的产生均有抑制作用,与对照(基本香料腌料)相比,白茶提取物的抑制效率最高(23%),其次是乌龙茶提取物(18%)和绿茶提取物(16%)。李明杨等^[56]通过在烤制羊肉前将其经红辣椒和洋葱提取物处理发现,红辣椒和洋葱均对烤羊肉中杂环胺的生成具有抑制作用,其中,洋葱的抑制效率最高,抑制率为 57.31%。综上所述,添加水果蔬菜提取物可以抑制肉制品中杂环胺的产生。

4.2 香辛料

香辛料作为天然植物香料,具有抗氧化、防腐和抑菌等作用。与含有酚类化合物的水果蔬菜相比,香辛料具有更强的抗氧化性,清除自由基的效率较高,进而控制杂环胺的生成^[57]。SULEMAN 等^[58]在烤羊肉饼中添加生姜、肉桂、花椒、红辣椒、孜茴香和黑胡椒香辛料后,发现 6 种香辛料均对烤羊肉饼中杂环胺的形成具有显著抑制作用,其中,0.5%~2.5%的生姜对极性和非极性杂环胺的形成具有较强抑制作用,其次是肉桂、花椒、红辣椒、孜茴香和黑胡椒。AHN 等^[59]研究发现,1%的迷香树脂对牛肉饼的极性和非极性杂环胺的形成均有抑制作用,其中 MeIQx 降低了 75%,PhIP 降低了 55%。综上所述,添加香辛料可以有效控制肉制品中杂环胺的产生。

5 结论与展望

肉制品可为消费者提供优质蛋白质、维生素及矿物质等营养素,但是,在热加工过程中易产生杂环胺,这类物质对人体健康会造成危害,因此,在热加工过程添加果蔬或香辛料提取物的方法可控制杂环胺的形成。目前关于杂环胺的研究主要集中在热加工条件的改善、检测方法的优化以及新技术的开发与各类食品添加剂的使用。然而,杂环胺的

形成规律不明确,减控方法不系统,减控机制不清楚,有待进一步深入研究,以便为杂环胺的控制提供理论依据。

参考文献

- [1] XIONG Z J, SUN D W, PU H B, et al. Applications of emerging imaging techniques for meat quality and safety detection and evaluation: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(4): 755-768.
- [2] 张苏苏,苑冰冰,赵子瑞,等. 肉制品加工中有害物检测及控制技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(6): 1954-1960.
- [3] KAMPMAN E, SLATTERY M L, BIGLER J, et al. Meat consumption, genetic susceptibility, and colon cancer risk: A United States multicenter case-control study [J]. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 1999, 8(1): 15-24.
- [4] 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 Chemistry*, 2019, 280: 240-254.
- [5] NAMIRANIAN N, MORADI-LAKEH M, RAZAVI-RATKI S K, et al. Risk factors of breast cancer in the Eastern Mediterranean Region: A systematic review and meta-analysis [J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2014, 15(21): 9535-9541.
- [6] WIDMARK E M P. Presence of cancer-producing substances in roasted food[J]. *Nature*, 1939, 143(3632): 984.
- [7] STEINBERG P, BEHNISCH P A, BESSELINK H, et al. Screening of molecular cell targets for carcinogenic heterocyclic aromatic amines by using CALUX[®] reporter gene assays [J]. *Cell Biology and Toxicology*, 2017, 33(3): 1-11.
- [8] WANG B, LI H J, HUANG Z B, et al. Dynamic changes in the qualities and heterocyclic aromatic amines of roasted pork induced by frying temperature and time[J]. *Meat Science*, 2021, 176(2): 108457.
- [9] ALAEJOS M S, AFONSO A M. Factors that affect the content of heterocyclic aromatic amines in foods [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2011, 10(2): 52-108.
- [10] XIAO S, GUO J S, YUN B H, et al. Biomonitoring DNA adducts of cooked meat carcinogens in human prostate by nano liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry: Identification of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo [4, 5-b] pyridine DNA adduct [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(24): 12508-12515.
- [11] ZDESTAN Ö, KAÇAR E, KEŞKEKOĞLU H, et al. Development of a new extraction method for heterocyclic aromatic amines determination in cooked meatballs[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(1): 116-126.
- [12] 席俊,陈阳,陈珍妮,等. 高蛋白食品中杂环胺形成与控制的研究进展[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(2): 112-120.
- [13] SZTERK, A. Heterocyclic aromatic amines in grilled beef: The influence of free amino acids, nitrogenous bases, nucleosides, protein and glucose on HAAs content [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015, 40: 39-46.
- [14] WONG D, CHENG K W, WANG M F. Inhibition of heterocyclic amine formation by water-soluble vitamins in Maillard reaction model systems and beef patties[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(3): 760-766.
- [15] KIZIL M, OZ F, BESLER H T. A Review on the formation of carcinogenic/mutagenic heterocyclic aromatic amines [J]. *Food Processing & Technology*, 2011, 2(5): 1-6.
- [16] ALI A, WALY M I, DEVARAJAN S. Chapter 11. impact of processing meat on the formation of heterocyclic amines and risk of cancer[M]. *Biogenic Amines in Food*, 2019: 187-211.
- [17] HIDALGO F J, NAVARRO J L, ZAMORA R. Structure-activity relationship (SAR) of phenolics for 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo [4, 5-b] pyridine (PhIP) formation in phenylalanine/creatinine reaction mixtures including (or not) oxygen and lipid hydroperoxides[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(1): 255-264.
- [18] CAO H, CHEN B H, INBARAJ B S, et al. Preventive potential and mechanism of dietary polyphenols on the formation of heterocyclic aromatic amines[J]. *Food Frontiers*, 2020, 1(2): 134-151.
- [19] PEARSON A M, CHEN C, GRAY J I, et al. Mechanism(s) involved in meat mutagen formation and inhibition [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1992, 13(2): 161-167.
- [20] 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.
- [21] 潘哈. 酱肉中 norharman 和 harman 形成机理的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [22] 李诗萌,喻倩倩,董展廷,等. 肉类热加工过程中有害物质的形成与控制研究进展[J]. *肉类研究*, 2021, 35(1): 92-97.
- [23] PUANGSOMBA T K, GADGIL P, HOUSER T A, et al. Occurrence of heterocyclic amines in cooked meat products[J]. *Meat Science*, 2012, 90(3): 739-746.
- [24] 洪燕婷,王盼,朱雨辰,等. 肉制品中杂环胺形成与控制的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(11): 149-156.
- [25] 廖国周,王桂瑛,徐幸莲,等. 前体物含量对杂环胺形成的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(4): 215-220.
- [26] 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(3): 309-316.
- [27] 周子淇,林飞彤,牛春艳. 不同加工条件对肉品中杂环胺的影响[J]. *现代食品*, 2019, (20): 152-154.
- [28] AHMAD KAMAL N H, SELAMAT J, SANNY M. Simultaneous formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heterocyclic aromatic amines (HCAAs) in gas-grilled beef satay at different temperatures[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2018, 35(5): 848-869.
- [29] 杨洪生,徐琦,张美琴,等. 不同加工方式下草鱼鱼糜制品中杂环胺生成与变化的研究[J]. *南方水产科学*, 2014, 10(3): 73-79.
- [30] LIAO G Z, WANG G Y, XU X L, et al. Effect of cooking methods on the formation of heterocyclic aromatic amines in

- chicken and duck breast[J]. *Meat Science*, 2010, 85(1): 149-154.
- [31] 罗祥祥, 周迎芹, 黄晶晶, 等. 大蒜硫化物对油炸鸡胸肉中MeIQx的抑制机制[J]. *食品科学*, 2021, 42(9): 31-38.
- [32] 郭海涛. 加工条件对羊肉制品中杂环胺含量的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- [33] WU X J, ZHAO Z L, TIAN R L, et al. Exploration of total synchronous fluorescence spectroscopy combined with pre-trained convolutional neural network in the identification and quantification of vegetable oil [J]. *Food Chemistry*, 2021, 335: 127640.
- [34] LI Y, QUAN W, WANG J H, et al. Effects of ten vegetable oils on heterocyclic amine profiles in roasted beef patties using UPLC-MS/MS combined with principal component analysis[J]. *Food Chemistry*, 2021, 347: 128996.
- [35] SABALLY K, SLENO L, JAUFFRIT J A, et al. Inhibitory effects of apple peel polyphenol extract on the formation of heterocyclic amines in Pan fried beef patties[J]. *Meat Science*, 2016, 117: 57-62.
- [36] LU F, KUHNLE G K, CHENG Q F. Vegetable oil as fat replacer inhibits formation of heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in reduced fat pork patties [J]. *Food Control*, 2017, 81: 113-125.
- [37] TURESKY R J, VOUIROS P. Formation and analysis of heterocyclic aromatic amine-DNA adducts *in vitro* and *in vivo* [J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 802(1): 155-166.
- [38] JÄGERSTAD M, SKOG K. Genotoxicity of heat-processed foods [J]. *Mutation Research*, 2005, 574(1-2): 156-172.
- [39] TURESKY R J. Formation and biochemistry of genotoxic heterocyclic aromatic amines in cooked meats [J]. *Toxicology Letters*, 2006, 164: S61.
- [40] TANAKA T, BARNES W S, WILLIAMS G M, et al. Multipotential carcinogenicity of the fried food mutagen 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline in rats. *Japanese Journal of Cancer Research*, 1985, 76(7): 570-576.
- [41] 李海霞, 黄俊源, 何昀桐, 等. 不同食品基质中杂环胺的检测技术研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(19): 204-211.
- [42] 王盼, 洪燕婷, 朱雨辰, 等. 烹调食品中杂环胺检测的分析方法[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(22): 343-347+354.
- [43] 岑明桦, 许莹盈, 叶培辉, 等. 热加工肉制品中杂环胺的分析检测技术研究进展[J]. *肉类研究*, 2020, 34(9): 96-104.
- [44] 李进, 李凯凯, 高悦, 等. 固相萃取-高效液相色谱法分析香料对酱卤肉中 β -咪唑类杂环胺形成的影响[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(3): 234-240.
- [45] 张仟春, 肖小华, 李攻科. 肉类食品中杂环胺检测的样品前处理及分析方法的研究进展[J]. *色谱*, 2014, 32(9): 975-980.
- [46] KIM H J, CHO J, JANG A. Effect of charcoal type on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats [J]. *Food Chemistry*, 2021, 343(1): 128453.
- [47] 张晨霞. 油炸鸡肉中杂环胺的形成及控制[D]. 郑州: 河南工业大学, 2020.
- [48] 董学文. 酱牛肉中杂环胺的控制及其品质影响因素研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [49] 邵斌. 传统烧鸡中9种杂环胺类化合物形成规律研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- [50] SHAN S H, MA Y J, SUN C L, et al. A novel magnetic solid-phase extraction method for detection of 14 heterocyclic aromatic amines by UPLC-MS/MS in meat products[J]. *Food Chemistry*, 2021, 337: 127630.
- [51] SHENG W, RAN X Q, HU G S, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline (IQ) in processed foods[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(4): 1036-1045.
- [52] KHAN I A, LIU D M, YAO M J, et al. Inhibitory effect of *Chrysanthemum morifolium* flower extract on the formation of heterocyclic amines in goat meat patties cooked by various cooking methods and temperatures [J]. *Meat Science*, 2019, 147: 70-81.
- [53] KHAN M R, BUSQUETS R, AZAM M. Blueberry, raspberry, and strawberry extracts reduce the formation of carcinogenic heterocyclic amines in fried camel, beef and chicken meats [J]. *Food Control*, 2021, 123: 107852.
- [54] CHENG Y Q, YU Y J, WANG C, et al. Inhibitory effect of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) molasses extract on the formation of heterocyclic amines in deep-fried chicken wings[J]. *Food Control*, 2021, 119: 107490.
- [55] YAO M J, KHAN I A, CHENG Y Q, et al. Effects of cooking methods and tea marinades on the formation of heterocyclic amines and benzo[a]Pyrene in grilled drumsticks[J]. *Journal of Food Protection*, 2020, 83(2): 365-376.
- [56] 李明杨, 牛希跃, 许倩, 等. 新疆传统腌制对烤羊肉食用品质及杂环胺含量的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(1): 115-123.
- [57] 董依迪, 邓思杨, 石硕, 等. 肉制品中杂环胺类物质的形成机制及控制技术的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(8): 278-284+291.
- [58] SULEMAN R, WANG Z Y, HUI T, et al. Utilization of Asian spices as a mitigation strategy to control heterocyclic aromatic amines in charcoal grilled lamb patties [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(11): e14182.
- [59] AHN J, GRÜN I U. Heterocyclic amines: 2. inhibitory effects of natural extracts on the formation of polar and nonpolar heterocyclic amines in cooked beef[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 70(4): C263-C268.