

红糖生产过程美拉德反应有害产物的形成及其控制方法研究进展

刘 婧, 韩美仪, 侯丽冉, 胡 娜, 余俊哲, 谢彩锋*
(广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 红糖生产过程中的美拉德反应对红糖色泽、风味及功能特性至关重要, 但也会产生一些对人体健康具有潜在危害的产物, 包括乙二醛 (glyoxal, GO)、丙酮醛 (methylglyoxal, MGO)、3-脱氧葡萄糖醛酮 (3-deoxyglucosone, 3-DG)、5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF)、丙烯酰胺等。本文对红糖生产关键工序中发生的美拉德反应、影响因素及可能产生的美拉德反应有害产物种类及它们对人体健康的影响进行介绍, 并提出在红糖生产过程中控制美拉德反应有害产物的建议, 为提高红糖食用安全性提供理论参考。

关键词: 红糖; 美拉德反应; 有害产物; 健康影响

Research Progress on the Formation of and Control Methods for Harmful Products from Maillard Reaction in Brown Sugar Production

LIU Jing, HAN Meiyi, HOU Liran, HU Na, YU Junzhe, XIE Caifeng*
(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The Maillard reaction during the production of brown sugar is critical to the color, flavor and functional characteristics of brown sugar, but it also produces substances potentially harmful to human health such as glyoxal (GO), methylglyoxal (MGO), 3-deoxyglucosone (3-DG), 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), and acrylamide. This paper introduces the Maillard reaction at the key stages of the brown sugar production process, its influential factors, its possible harmful products and their effects on human health, and it puts forward some suggestions for controlling the production of harmful products from Maillard reaction during brown sugar production in order to provide a theoretical reference for improving the safety of brown sugar for consumption.

Keywords: brown sugar; Maillard reaction; harmful products; health effects

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221129-339

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 23-0215-08

引文格式:

刘婧, 韩美仪, 侯丽冉, 等. 红糖生产过程美拉德反应有害产物的形成及其控制方法研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(23): 215-222. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221129-339. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Jing, HAN Meiyi, HOU Liran, et al. Research progress on the formation of and control methods for harmful products from Maillard reaction in brown sugar production[J]. Food Science, 2023, 44(23): 215-222. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221129-339. <http://www.spkx.net.cn>

红糖, 属于非分蜜糖, 是以甘蔗汁为原料加工生产的, 是人类社会大量使用白砂糖前最具有代表性的甜味剂。受生产工艺影响, 红糖是所有食糖产品中最大程

度保留甘蔗葡萄糖、果糖、氨基酸、多酚、黄酮及丰富微量元素与矿物质等营养因子的甜味剂, 不仅具有独特的风味, 还具有抗氧化^[1]、预防贫血、提高免疫力、

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (32160570); 国家糖料产业技术体系项目 (CARS-170502); 广西科技重大专项 (AA22117015-5)

第一作者简介: 刘婧 (1998—) (ORCID: 0000-0002-2060-9476), 女, 硕士研究生, 研究方向为糖料资源功能研究与综合利用。

E-mail: 2116391020@st.gxu.edu.cn

*通信作者简介: 谢彩锋 (1976—) (ORCID: 0000-0001-5667-6139), 女, 副教授, 博士, 研究方向为糖料资源功能研究与综合利用。E-mail: fcx11@163.com

抗肿瘤^[2]、降血糖^[3]等功效，一直深受消费者喜爱，近年来随着国民健康、消费等观念改变，红糖市场需求量越来越大。

蔗汁中的还原糖（质量分数0.3%~3.0%）和16~18种氨基酸（900~1 450 mg/100 g）^[4-5]在红糖生产过程中会发生美拉德反应，不仅能为红糖带来独特的色泽及风味^[6]，同时会提高红糖抗氧化、抗肿瘤、细胞保护及增强人体免疫力等功效，对保障红糖感官、风味等品质及功效至关重要。Wang Lu等^[7]研究发现将甘蔗汁加热至110℃并保持30 s后，其风味物质中含有25种美拉德反应挥发性香气物质。Ge Yanjing等^[8]研究发现红糖中仅27种芳香性物质为内源性物质，绝大部分是加热过程中因美拉德反应生成的。

美拉德反应是蛋白质、肽和氨基酸等氨基与还原糖的羰基发生氧化、环化及聚合等的反应，生成了系列中间产物与美拉德色素，普遍存在于食品工业中。目前我国红糖生产过程中蔗汁pH值主要控制在7以下，故其还原糖与氨基酸的美拉德反应主要是发生1,2-烯醇化反应生成3-脱氧葡萄糖醛酮（3-deoxyglucosone, 3-DG），然后再由3-DG进一步反应生成5-羟甲基糠醛（5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF）及色素。Gómez-Narváez等^[9]研究发现检测的40种商业红糖样品均含有5-HMF和丙烯酰胺，其中5-HMF含量为0.6~14.8 mg/kg，明显高于丙烯酰胺（60~3 058 μg/kg）；Asikin等^[10]在研究红糖贮藏12个月理化特性变化规律时发现，红糖的3-DG含量显著增加，由4.1 mg/100g上升至8.2 mg/100g，增加了50%。

红糖加工过程产生的这些美拉德反应产物，包括乙二醛（glyoxal, GO）、丙酮醛（methylglyoxal, MGO）、3-DG及5-HMF等，均是对人体健康有害的物质，会诱发肝脏疾病、癌症等^[11-12]，因此深入了解红糖生产过程中这些物质的生成过程、影响因素等，是有效控制它们产生的基础，也是进一步保障红糖食用安全的需要。因此，本文对红糖生产过程中 α -二羰基化合物（GO、MGO、3-DG）、5-HMF及丙烯酰胺等的生成、危害及可能影响因素进行系统介绍，并对如何控制这些物质的生成提出建议，为进一步保障红糖食用安全提供新思路。

1 红糖生产过程中的美拉德反应

生产红糖的原料是新鲜甘蔗汁，其pH值一般为5.2~5.5，含有丰富的糖类物质（蔗糖质量分数9%~16%，还原糖质量分数0.3%~3.0%）和氨基酸（900~1 450 mg/100 g，以天冬氨酸含量最高，其次是谷氨酸、丝氨酸、丙氨酸^[13]）。而红糖生产过程，即蔗

汁澄清、蒸发及熬煮，均是在加热状态完成的，因此蔗汁中还原糖与氨基酸会发生美拉德反应（图1）。

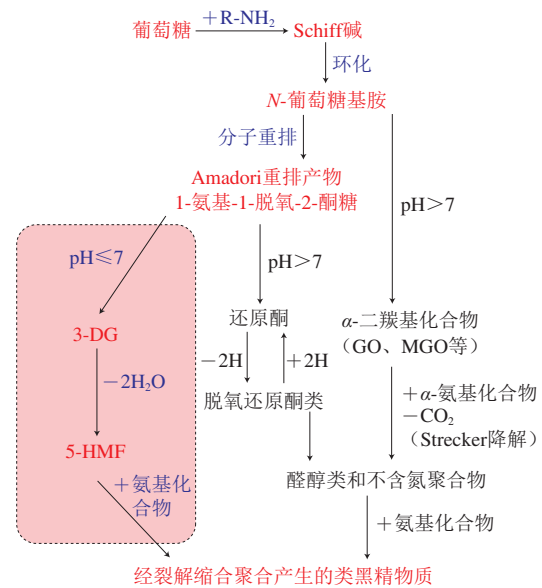


图1 美拉德反应主要途径（以葡萄糖为例）^[14]

Fig. 1 Major pathways of Maillard reaction using glucose as an example^[14]

首先还原糖半缩醛羟基和氨基酸发生缩合环化再重排生成Amadori重排产物或Heynes重排产物，然后Amadori重排产物和Heynes重排产物在酸性条件下会发生1,2-烯醇化即氧化、脱胺（铵、氨）、脱水等生成 α -二羰基化合物^[15-16]（GO、MGO、3-DG），而3-DG脱水进一步生成5-HMF^[17-18]，或在碱性条件下发生2,3-烯醇化、Strecher降解和氮杂环环化等反应生成1-脱氧葡萄糖醛酮、5-羟基麦芽酚（2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one, DDMP）。同时，因反应种类不同，其反应历程不尽相同，故所生成的中间产物与最终产物也存在明显差异，如天冬酰胺和还原糖在热加工时产生丙烯酰胺^[19]。

1.1 澄清

压榨提取的甘蔗汁含有相当多的固体颗粒（残渣、胶体物质等），比较混浊，需要进行澄清处理才能用于红糖生产。为了保证澄清效果，当前红糖生产常用3种蔗汁澄清方法（传统石灰法、人工撇泡法及新兴的膜物理澄清法），均需要对蔗汁加热至沸腾并保持一定时间，因此蔗汁中的还原糖会与氨基酸发生美拉德反应，导致蔗汁增色明显。Sreedevi等^[20]在煮沸的甘蔗汁中分别添加天然提取物（芦荟、辣木叶）和亚硫酸氢钠后再制备红糖，发现添加天然提取物后所制备红糖的色泽明显要比添加亚硫酸氢钠的深，且前者还原糖含量也比后者低3.9%，表明天然提取物对蔗汁澄清过程美拉德反应抑制作用要弱于亚硫酸氢钠。Hamerski等^[21]比较不同pH值（6.5、8.0、9.5）蔗汁在不同温度（40、60、80℃）下加热不同时间（20、40、60 min）后还原糖含量与色

值变化情况,发现pH 9.5、加热温度80 ℃、处理时间60 min时,甘蔗汁还原糖损耗率最高,达50%,蔗汁色值最高,因为升高pH值、提高温度、延长反应时间使蔗汁美拉德反应更明显,故生成的色素量更多。

1.2 蒸发

蒸发是红糖生产过程通过加热将清汁蒸发浓缩至获得60~65 °Bx糖浆的过程。多效蒸发(加热温度最高125~132 ℃)是我国机制红糖生产常用的方法,而古法红糖(人工撒泡)仍采用常压蒸发方法(糖汁沸腾至95~110 ℃),故蒸发过程美拉德反应比澄清过程更为明显,糖浆中糖类物质与氨基酸含量、pH值等明显下降。刘瀚扬^[22]发现,膜清汁蒸发过程 $A_{294\text{ nm}}$ 与 $A_{420\text{ nm}}$ 比值($A_{294\text{ nm}}$ 和 $A_{420\text{ nm}}$ 分别表征美拉德中间产物和最终产物的生成量)一直呈增加趋势,说明膜清汁蒸发过程美拉德反应持续进行且以生成中间产物为主。王绩平等^[23]发现蒸发过程糖汁pH值下降幅度与蔗汁还原糖含量升高幅度呈正相关。Liu Jie等^[24]对比先进行pH值调节(氢氧化钙)再过滤获得清汁和直接过滤清汁蒸发获得糖浆过程(150 ℃)还原糖、氨基酸含量变化规律,发现调节了pH值工艺所得糖浆的葡萄糖、果糖及谷氨酸等含量下降更为明显,表明提高pH值可促进美拉德反应。

1.3 煮糖

红糖煮制是指在真空或常压条件下对糖浆进行加热蒸发直至特定浓度,使其蔗糖结晶析出的过程,加热蒸汽温度一般控制在100~125 ℃,煮糖时间30~80 min,这个过程糖浆美拉德反应会继续发生,赋予红糖独特的风味与色泽。Asikin等^[25]研究糖浆煮制所用蒸汽温度对红糖风味与色泽煮糖的影响,发现蒸汽温度较高时(132~135 ℃)所得红糖的风味更浓郁、色泽更深,说明提升温度有利于糖浆美拉德反应发生。Prada Forero等^[26]检测了在加压和真空条件下蒸发蜂蜜制成的红糖的品质,发现蒸发量为27 778 kW/m²时,加压条件下的红糖呈深红色,而真空条件下制得的红糖偏黄色,表明加压条件加速了红糖色泽的形成。

2 红糖生产过程美拉德反应有害产物的形成及主要影响因素

2.1 α -二羰基化合物(GO、MGO、3-DG)

因为红糖生产过程中物料pH值一直控制在中性偏酸条件下,故美拉德反应主要通过1,2-烯醇化生成3-DG,即还原糖的羰基和氨基酸的氨基先发生缩合生成Schiff碱,然后进行分子内环化生成N-糖基胺,而糖基胺经Amadori分子重排产生1-氨基-1-脱氧-2-酮糖,然后Amadori化合物再继续反应生成3-DG、1-脱氧葡萄糖酮(1-deoxyglucosone, 1-DG)、GO、MGO等 α -二羰基化合物等(图2)。其中GO主要是由1-DG直接生成或先氧化裂变生成乙醇醛再继续反应生成,而MGO则主要由1-DG生成或由果糖产生的甘油醛和二羟基丙酮通过逆醛化裂解反应生成^[27]。Maasen等^[28]研究发现糖浆、蛋糕、咖啡、橙汁等180种食物和43种饮料中均含有GO、MGO和3-DG等物质,其中,糖浆中3-DG、GO及MGO含量分别达330、30 mg/kg和9 mg/kg。Martins等^[29]对比研究D-葡萄糖和甘氨酸浓缩产物于pH 5.5和pH 6.8、加热温度为100 ℃和120 ℃所制备样品中3-DG和1-DG含量,发现pH 5.5、加热温度100 ℃、加热50 min所得样品中,3-DG含量是1-DG的2倍;而pH值为6.8时,样品中3-DG与1-DG含量相当,但较pH值为5.5时均明显降低,表明反应体系pH值由5.5上升至6.8时,其美拉德反应历程由主要发生1,2-烯醇化生成3-DG逐渐向主要发生2,3-烯醇化生成1-DG转变;但加热温度变化对3-DG和1-DG的生成没有明显影响。研究还发现120 ℃所得产品的MGO含量较100 ℃的高1倍,但反应体系pH值对MGO生成量没有明显影响。Chen Peng等^[30]研究发现在室温贮存过程中红糖3-DG含量显著上升、5-HMF含量持续减少,与Paravisini等^[31]发现橙汁贮藏8周时,其3-DG、GO和MGO等含量均明显增加的变化规律相似。

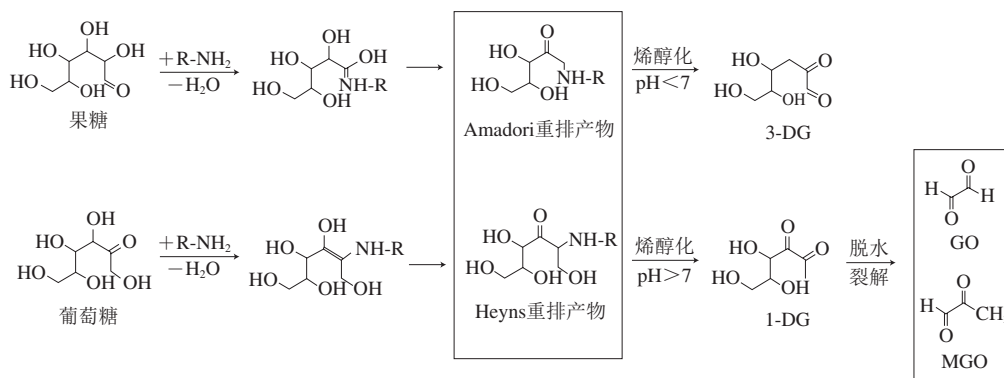


图2 α -二羰基化合物的形成途径^[32]
Fig. 2 Formation pathway of α -dicarbonyl compounds^[32]

2.2 5-羟甲基糠醛

5-HMF是美拉德反应重要的中间产物,是氨基酸和还原糖在 $\text{pH} < 7$ 时发生羰氨缩合、环化、重排生成3-DG,再由3-DG脱水生成或糖类物质(主要是蔗糖、果糖)加热脱水生成的(图3)。Locas等^[33]比较不同糖(葡萄糖、果糖、蔗糖)及3-DG于高温条件(250、300、350 °C)脱水生成5-HMF的效率,发现升高温度可提高糖类与3-DG脱水生成5-HMF的效率:300 °C时,果糖生成5-HMF的效率是250 °C时的3倍,蔗糖生成5-HMF的效率比3-DG高4.5倍,果糖生成5-HMF的效率比3-DG高2.4倍。Aktag等^[34]研究发现富含糖和氨基酸的果制品(果干、果汁、果泥等)均含有一定量的5-HMF,其中干果中的含量最高。Chen Peng等^[30]研究发现红糖在常温贮藏过程中5-HMF含量持续下降,原因是美拉德反应生成5-HMF的量比5-HMF继续发生美拉德反应的消耗量要低。

5-HMF的形成受糖、氨基酸的种类与浓度、共存矿物质、温度及 pH 值等影响。卢键媚等^[36]发现在同等条件下,果糖和蔗糖生成5-HMF的效率要明显高于葡萄糖,且降低反应体系 pH 值或提高反应温度,均可促进5-HMF生成。同时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等金属离子的存在也会促进5-HMF的生成,因为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 能催化己糖的水解反应,生成具有高反应活性的呋喃果糖阳离子,更容易转化成5-HMF。贮藏温度对5-HMF生成也会有影响。Aktag等^[37]发现,贮藏温度为27 °C的苹果汁中未检测出5-HMF,在37 °C贮藏24周的苹果汁中5-HMF的质量浓度高达16.2 mg/L。Pham等^[38]研究发现 pH 值为1.5的橙汁

贮藏8周后,其5-HMF含量明显较 pH 4.5的橙汁高,表明降低反应体系 pH 值,有利于5-HMF生成。

2.3 丙烯酰胺

丙烯酰胺主要由还原糖和天冬酰胺在加热过程经美拉德反应产生或富含碳水化合物的食物在加工温度达到120 °C以上时产生^[39]。相对稳定的脱羰Amadori产物和3-氨基丙酰胺在受热时会生成丙烯酰胺^[40](图4)。同时,一些高活性的美拉德反应羰基化合物产物,如2-羟基丁醛、羟基丙酮和3-DG等,会与天冬酰胺反应生成少量丙烯酰胺^[41]。Mesias等^[42]分析研究蔗汁在澄清、蒸发和煮糖等过程生成丙烯酰胺情况,结果发现仅糖浆与成品红糖含有丙烯酰胺,且红糖中丙烯酰胺含量比糖浆中的高2倍,说明在红糖生产过程丙烯酰胺主要在清汁蒸发与糖浆煮制过程生成,且煮制过程产生丙烯酰胺的速度要明显高于蒸发过程。

丙烯酰胺的生成受反应物种类与浓度、反应体系 pH 值、温度等影响。Kobayashi等^[44]在红糖溶液中分别加入25 mmol/kg半胱氨酸和赖氨酸,然后于100 °C加热60 min,发现添加赖氨酸样品的丙烯酰胺浓度比对照组高1.8倍,而添加半胱氨酸样品的丙烯酰胺浓度反而比对照组低60%,表明赖氨酸可促进丙烯酰胺的生成,而半胱氨酸则可抑制丙烯酰胺的生成。Wang Pengpu等^[45]研究不同浓度葡萄糖溶液与天冬酰胺溶液在不同 pH 值(3.8、4.8、5.8、6.8、7.8)下于150 °C加热30 min生成丙烯酰胺的规律,发现丙烯酰胺生成量与葡萄糖浓度、反应体系 pH 值均呈正相关, pH 值为7.8时丙烯酰胺浓度是 pH 值为3.8时的1 000倍。

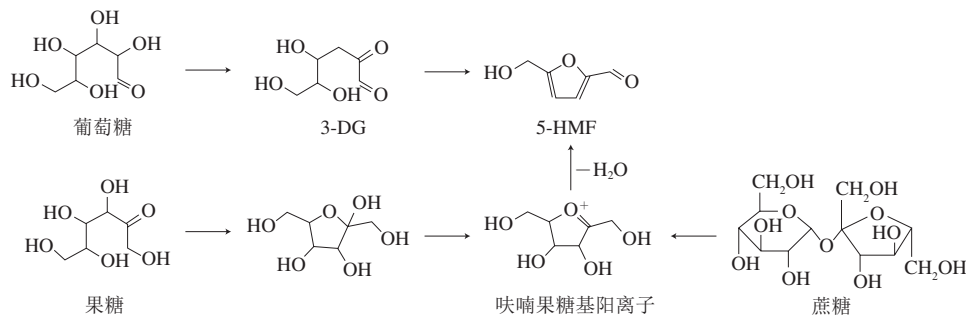


图3 5-HMF的形成途径^[35]

Fig. 3 Formation pathway of 5-hydroxymethylfurfural^[35]

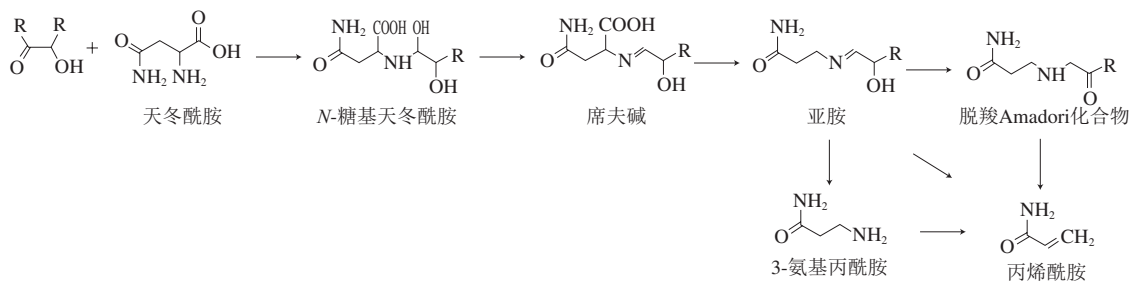


图4 丙烯酰胺的形成途径^[40,43]

Fig. 4 Formation pathway of acrylamide^[40,43]

3 红糖中美拉德反应有害产物对人体健康的影响

随着人们对食品安全、营养和健康日益关注，红糖中这些美拉德反应产物的危害也引起研究者、消费者的关注。红糖中美拉德反应有害产物增加了红糖食用安全隐患，这些有害产物可能引起人体细胞和组织功能障碍，从而导致各种健康问题的出现，包括皮肤衰老、糖尿病、肝肾疾病和癌症等（图5）。

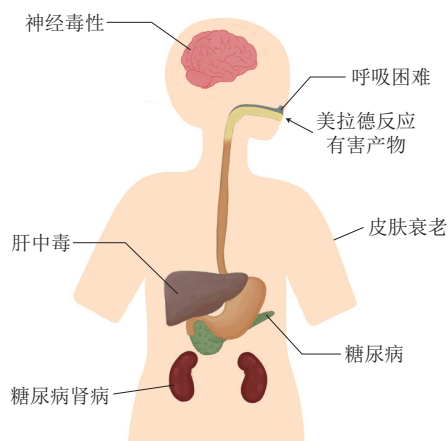


图5 红糖中美拉德反应有害产物对人体的健康损害^[46-47]

Fig. 5 Adverse effects of harmful products of Maillard reaction on human body^[46-47]

3.1 α -二羰基化合物

GO、MGO和3-DG均是晚期糖基化终末产物（advanced glycation end products, AGEs）前体，它们在人体积累易引起二羰基应激化反应，导致糖尿病、尿毒症和阿尔茨海默病等疾病发生，且形成的AGEs在人体内也会导致皮肤衰老、糖尿病和癌症等。Markova等^[48]发现相对灌胃给药（23%蛋白质、43%淀粉、7%脂肪、5%纤维和1%维生素和矿物质混合物）的对照组，实验组（大鼠连续4周、每周灌胃3次MGO）的肾皮质中还原性谷胱甘肽含量下降，肾脏组织损伤，表明MGO积累会导致糖尿病、肾病等发生。Wang Chaoxun等^[49]取人皮肤纤维细胞置于质量浓度为100、200、300 $\mu\text{g/mL}$ 的AGEs培养基中培育24 h，发现细胞凋亡率随AGEs质量浓度的升高而增加，说明AGEs对人皮纤维皮肤有伤害作用，且伤害作用随着AGEs质量浓度的增大而增强。Sirenko等^[50]测定38位患有高血压和良性前列腺增生的男性体内的AGEs，发现高血压和良性前列腺增生患者体内血清中的AGEs水平明显高于对照组，表明AGEs可能会诱发高血压、前列腺等疾病。

3.2 5-羟甲基糠醛

5-HMF对皮肤、上呼吸道、肝、肾及神经、生殖发育等的危害作用已有大量报道^[17,46]，主要是因为磺基转移酶和磺基供体3-磷酸腺苷-5-磷酸硫酸酯作用下，

5-HMF发生烯丙基羟基活性基团磺化，转化为5-磺氧甲基糠醛（5-sulphoxymethylfurfural, SMF），使5-HMF的毒性通过SMF得到增强。Bauer-Marinoic等^[51]发现服用了250 mg/kg的SMF会使FVB/N小鼠肾小管、肝脏发生损伤或中度中毒。美国国家毒物学管理局持续104周分别对雄性与雌性大鼠（各50只）注射含5-HMF的去离子水（控制水平分别为0、94、188、375、750 mg/kg m_b ），发现从第8个月开始，接受375、750 mg/kg m_b 剂量的雄性和雌性大鼠嗅上皮增生的发生率显著增加，雌性大鼠发情期延长，出现腺体增生、扩张的症状，而接受750 mg/kg m_b 剂量的雄性和雌性大鼠出现呼吸困难、意识不清等现象，且存活率下降、发情期延长甚至引发阵挛性癫痫^[52]。

3.3 丙烯酰胺

现在研究已表明，丙烯酰胺具有致突变性、致癌性、神经毒性^[53]和发育毒性^[54]等危害。丙烯酰胺对接触的人体神经毒性效应包括共济失调、骨骼肌无力、四肢麻木和其他多发性神经病等^[52]。早在1994年，国际癌症研究机构就将丙烯酰胺列入可能导致人类致癌的物质^[55]。Wang Fan等^[53]将BV2小鼠小胶质细胞放置在不同浓度丙烯酰胺溶液中进行孵育，发现BV2细胞活力随着丙烯酰胺浓度升高、放置时间延长而下降，表明丙烯酰胺对细胞的毒性作用具有时间和浓度的依赖性。Park等^[56]在将斑马鱼胚胎放置于含有不同质量浓度丙烯酰胺溶液（10、30、100 mg/L和300 mg/L）培养基培育的过程中发现，丙烯酰胺会导致发育毒性，使胚胎发生卵黄滞留、脊柱侧凸、鱼鳔缺乏和身体弯曲等症状。

4 红糖中美拉德反应有害产物的控制方法

4.1 甘蔗品质的控制

甘蔗中还原糖和氨基酸的含量增加会加剧美拉德反应，生成更多有害产物^[36]。因此，可以通过种植还原糖和氨基酸含量较低的甘蔗、确保甘蔗新鲜度、减少甘蔗虫害及减少甘蔗夹杂物含量等来保障甘蔗原料品质，减少蔗汁中还原糖和氨基酸含量进而控制美拉德反应。王智能等^[57]研究发现整杆式收获甘蔗汁还原糖含量明显低于切段式收获的，因此可在红糖生产中大量推广使用整杆式收获机。李清等^[58]研究发现甘蔗一压汁的还原糖含量明显低于二压汁和混合汁，因此在红糖生产中也可以考虑多采用一压汁作为原料。另外，因为红糖生产过程，不同氨基酸的美拉德反应活性存在明显差异，且不同品种的甘蔗氨基酸种类及含量也存在明显差异，因此糖厂可大量推广种植含高美拉德反应活性的氨基酸较少的甘蔗品种^[59]。

4.2 生产工艺参数的调节

目前研究均表明美拉德反应与温度、时间和pH值

等密切相关。温度与pH值越高,停留时间越长,美拉德反应越剧烈,因此在红糖生产各阶段,尤其是美拉德反应明显阶段,如蒸发、煮制等,可适宜控制物料pH值^[60]、加热温度,缩短停留时间。Liu Lichun等^[61]研究葡萄糖-氨基酸体系在pH值为6、7、8、9、10时AGEs的生成量,发现pH值为10的体系中AGEs含量为pH值为6时的2倍,同时将pH值为9.67的葡萄糖-氨基酸体系于65、100、120℃下处理30 min,发现AGEs含量随温度的上升而增加。曾世通等^[62]将丙氨酸与葡萄糖体系的反应时间由3 h延长至12 h,发现其5-HMF质量浓度由0.014 μg/mL增加至0.122 μg/mL;在pH<7条件下,美拉德反应体系中5-HMF的形成量急速下降,在pH值为7~11的碱性范围内,5-HMF的形成量缓慢下降。因此,在红糖生产过程,可以通过减少氢氧化钙用量甚至不使用使蔗汁保持酸性。另外,在蒸发过程,建议使用高效传热设备或在真空状态下进行加热,缩短停留时间或降低加热温度,以在一定程度上控制美拉德反应,减少红糖生产过程中AGEs、5-HMF的形成。

4.3 其他方法

抗氧化剂如抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸钠、VE、多酚以及来自各种香料和草药提取物的抗氧化剂,对食品加工过程中有害美拉德反应产物的生成均具有良好抑制作用^[63-64]。其中,槲皮素、葡萄糖多酚、没食子酸和儿茶素等多酚类物质,在增加食品风味与保健功能的同时能有效抑制美拉德反应有害产物的形成。Xu Changmou等^[65]在研究中发现葡萄多酚对丙烯酰胺抑制率大于90%,而没食子酸和儿茶素对丙烯酰胺的抑制率也达到60%。这些多酚类物质可通过与美拉德反应的活性羰基中间体反应生成稳定加合物来抑制丙烯酰胺的形成^[66],也可以通过与脂质自由基反应生成稳定的苯氧基自由基来抑制丙烯酰胺的形成^[67-68]。此外,槲皮素被证明能通过羟基上氢原子与5-HMF或其前体的羟基发生分子间脱水反应,从而抑制5-HMF的形成^[35,69]。葡萄皮多酚可与金属离子发生螯合反应,对AGEs的形成有抑制作用^[70]。因此在红糖蒸发或煮制过程中,可以考虑适量添加上述物质来抑制美拉德有害产物的生成。

5 结语

红糖虽然含有对人体有益的多种营养物质,但因为其生产过程中不可避免发生美拉德反应导致含有多种对人体有害的物质,因此在红糖生产过程应尽可能减少这些有害物质的生成以减少红糖对人体健康潜在危害。在红糖生产过程中,可以通过保障甘蔗品质、优化生产工艺参数或人为添加特定可抑制美拉德反应有害产物生成的物质,如多酚、天然抗氧化剂等来控制红糖中美拉德反应有害产物的含量,从而保障红糖品质。

参考文献:

- [1] 侯巧芝, 吴建丽, 张爽爽. 甘蔗皮原花青素的提取及抗氧化活性研究[J]. 中国调味品, 2018, 43(3): 146-149. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2018.03.034.
- [2] 郑瑞. 甘蔗多酚抗氧化、降血糖、抗肿瘤细胞增殖活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 62-63.
- [3] 车夏宁, 陈海军, 王宝, 等. 红糖营养成分评估与健康功效研究进展[J]. 中国调味品, 2020, 45(9): 194-200. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2020.09.039.
- [4] 杨婷, 王智能, 杨柳, 等. 甘蔗不同压榨程度对蔗汁和红糖营养成分的影响[J]. 甘蔗糖业, 2020, 49(4): 47-52. DOI:10.3969/j.issn.1005-9695.2020.04.009.
- [5] 樊丽娜, 何慧怡, 罗青文, 等. 不同甘蔗品种蔗汁中氨基酸含量分析[J]. 甘蔗糖业, 2020, 49(6): 60-63. DOI:10.3969/j.issn.1005-9695.2020.04.009.
- [6] 陈钰萍, 何益盖. 制糖过程有色物质变化及其影响因素[J]. 轻工科技, 2013, 29(4): 30-31.
- [7] WANG Lu, DENG Weili, WANG Peng, et al. Degradations of aroma characteristics and changes of aroma related compounds, PPO activity, and antioxidant capacity in sugarcane juice during thermal process[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(4): 1140-1150. DOI:10.1111/1750-3841.15108.
- [8] GE Yanjing, LI Kai, XIE Caifeng, et al. Formation of volatile and aroma compounds during the dehydration of membrane-clarified sugarcane juice to non-centrifugal sugar[J]. Foods, 2021, 10(7): 1561. DOI:10.3390/foods10071561.
- [9] GÓMEZ-NARVÁEZ F, MESÍAS M, DELGADO-ANDRADE C, et al. Occurrence of acrylamide and other heat-induced compounds in panela: relationship with physicochemical and antioxidant parameters[J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125256. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125256.
- [10] ASIKIN Y, KAMIYA A, MIZU M, et al. Changes in the physicochemical characteristics, including flavour components and Maillard reaction products, of non-centrifugal cane brown sugar during storage[J]. Food Chemistry, 2014, 149: 170-177. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.10.089.
- [11] ABRAHAM K, GUERTLER R, BERG K, et al. Toxicology and risk assessment of 5-hydroxymethylfurfural in food[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2011, 55(5): 667-678. DOI:10.1002/mnfr.201000564.
- [12] YUMNAM S, SUBEDI L, KIM S Y. Glyoxalase system in the progression of skin aging and skin malignancies[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(1): 310. DOI:10.3390/ijms22010310.
- [13] 林荣珍, 梁达奉, 黄曾慰, 等. 甘蔗浓缩汁非糖营养成分分析[J]. 甘蔗糖业, 2020(3): 106-109. DOI:10.3969/j.issn.1005-9695.2020.03.019.
- [14] 郭瑞琳. 模拟体系中 α -二羰基化合物产生规律和相关机理的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 8-9.
- [15] DEGEN J, HELLWIG M, HENLE T. 1,2-Dicarbonyl compounds in commonly consumed foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(28): 7071-7079. DOI:10.1021/jf301306g.
- [16] RAKETE S, KLAUS A, GLOMB M A. Investigations on the maillardreaction of dextrins during aging of pilsner type beer[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(40): 9876-9884. DOI:10.1021/jf503038c.
- [17] ZHANG Z H, ZOU Y Y, WU T G, et al. Chlorogenic acid increased 5-hydroxymethylfurfural formation when heating fructose alone or

- with aspartic acid at two pH levels[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 832-835. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.06.041.
- [18] NGUYEN H T, VAN DER FELS-KLERX H J, VAN BOEKEL M A J S. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during biscuit baking. Part II: effect of the ratio of reducing sugars and asparagine[J]. Food Chemistry, 2017, 230: 14-23. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.03.009.
- [19] CAPUANO E, FOGLIANO V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): a review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 793-810. DOI:10.1016/j.lwt.2010.11.002.
- [20] SREDEVI P, MADHAVA M. Quality improvement of non-centrifugal sugar as affected by blanching and organic clarification[J]. Sugar Tech, 2022, 24(6): 1867-1876. DOI:10.1007/s12355-022-01158-8.
- [21] HAMERSKI F, DA SILVA V R, CORAZZA M L, et al. Assessment of variables effects on sugar cane juice clarification by carbonation process[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2012, 47(2): 422-428. DOI:10.1111/j.1365-2621.2011.02857.x.
- [22] 刘瀚扬. 加热工序对膜法红糖香气影响及增香研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019: 25-27.
- [23] 王绩平, 唐海燕, 廖宝抚, 等. 蒸发糖汁pH下降原因分析及应对措施[J]. 甘蔗糖业, 2009(5): 29-33. DOI:10.3969/j.issn.1005-9695.2009.05.006.
- [24] LIU Jie, WAN Peng, ZHAO Wenjie, et al. Investigation on taste-active compounds profile of brown sugar and changes during lime water and heating processing by NMR and e-tongue[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 165: 113702. DOI:10.1016/j.lwt.2022.113702.
- [25] ASIKIN Y, HIROSE N, TAMAKI H, et al. Effects of different drying-solidification processes on physical properties, volatile fraction, and antioxidant activity of non-centrifugal cane brown sugar[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 66: 340-347. DOI:10.1016/j.lwt.2015.10.039.
- [26] PRADA FORERO L E, CHAVES GUERRERO A, GARCÍA BERNAL H R. Efectos de la presión de evaporación y la variedad de caña en la calidad de la miel y la panela[J]. Ciencia y Tecnología Agropecuaria, 2015, 16(2): 153-165. DOI:10.21930/rcta.vol16_num2_art:364.
- [27] KOCADAGLI T, GOKMEN V. Multiresponse kinetic modelling of Maillard reaction and caramelisation in a heated glucose/wheat flour system[J]. Food Chemistry, 2016, 211: 892-902. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.05.150.
- [28] MAASEN K, SCHEIJEN J L J M, OPPERHUIZEN A, et al. Quantification of dicarbonyl compounds in commonly consumed foods and drinks; presentation of a food composition database for dicarbonyls[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128063. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128063.
- [29] MARTINS S, MARCELIS A T M, VAN BOEKEL M. Kinetic modelling of Amadori *N*-(1-deoxy-*D*-fructosyl)-glycine degradation pathways. Part I: reaction mechanism[J]. Carbohydrate Research, 2003, 338(16): 1651-1663. DOI:10.1016/S0008-6215(03)00173-3.
- [30] CHEN Peng, CHENG Fang, WEI Lin, et al. Effect of Maillard reaction browning factors on color of membrane clarification non-centrifugal cane sugar during storage[J]. Food Science and Technology, 2022, 42: e43722. DOI:10.1590/fst.43722.
- [31] PARAVISINI L, PETERSON D G. Mechanisms non-enzymatic browning in orange juice during storage[J]. Food Chemistry, 2019, 289: 320-327. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.03.049.
- [32] CUI H P, YU J H, ZHAI Y, et al. Formation and fate of Amadori rearrangement products in Maillard reaction[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 115: 391-408. DOI:10.1016/j.tifs.2021.06.055.
- [33] LOCAS C P, YAYLAYAN V A. Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(15): 6717-6723. DOI:10.1021/jf8010245.
- [34] AKTAG I G, GOKMEN V. A survey of the occurrence of alpha-dicarbonyl compounds and 5-hydroxymethylfurfural in dried fruits, fruit juices, puree and concentrates[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 91: 103523. DOI:10.1016/j.jfca.2020.103523.
- [35] ZHANG Y N, AN X N. Inhibitory mechanism of quercetin against the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in buckwheat flour bread by ultra-performance liquid chromatography coupled with high-resolution tandem mass spectrometry[J]. Food Research International, 2017, 95: 68-81. DOI:10.1016/j.foodres.2017.03.007.
- [36] 卢键媚, 林晓蓉, 陈忠正, 等. 反应条件对糖-酸反应体系中3-脱氧葡萄糖醛酮及5-羟甲基糠醛形成的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 93-100. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021040327.
- [37] AKTAG I G, GOKMEN V. Multiresponse kinetic modelling of alpha-dicarbonyl compounds formation in fruit juices during storage[J]. Food Chemistry, 2020, 320: 126620. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.126620.
- [38] PHAM H T T, KITYO P, BUVE C, et al. Influence of pH and composition on nonenzymatic browning of shelf-stable orange juice during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(19): 5402-5411. DOI:10.1021/acs.jafc.9b07630.
- [39] TAREKE E, RYDBERG P, KARLSSON P, et al. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(17): 4998-5006. DOI:10.1021/jf020302f.
- [40] GRANVOGL M, SCHIEBERLE P. Thermally generated 3-aminopropionamide as a transient intermediate in the formation of acrylamide[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(16): 5933-5938. DOI:10.1021/jf061150h.
- [41] ISHIHARA K, MATSUNAGA A, MIYOSHI T, et al. Formation of acrylamide in a processed food model system, and examination of inhibitory conditions[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2005, 46(2): 33-39. DOI:10.3358/shokueishi.46.33.
- [42] MESIAS M, DELGADO-ANDRADE C, GÓMEZ-NARVÁEZ F, et al. Formation of acrylamide and other heat-induced compounds during panela production[J]. Foods, 2020, 9(4): 531. DOI:10.3390/foods9040531.
- [43] YAYLAYAN V A, WNOROWSKI A, LOCAS C P. Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(6): 1753-1757. DOI:10.1021/jf0261506.
- [44] KOBAYASHI A, GOMIKAWA S, OGURO A, et al. Effects on acrylamide generation under heating conditions by addition of lysine and cysteine to non-centrifugal cane sugar[J]. Food Science and Technology Research, 2020, 26(5): 673-680. DOI:10.3136/fstr.26.673.
- [45] WANG Pengpu, SUN Guoyu, LU Pei, et al. Acceleration effect of galacturonic acid on acrylamide generation: evidence in model reaction systems[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(1): 361-369. DOI:10.1002/jsfa.12149.
- [46] FARAG M R, ALAGAWANY M, BIN-JUMAH M, et al. The toxicological aspects of the heat-borne toxicant 5-hydroxymethylfurfural in animals: a review[J]. Molecules, 2020, 25(8): 1941. DOI:10.3390/molecules25081941.

- [47] SARION C, CODINA G G, DABIJA A. Acrylamide in bakery products: a review on health risks, legal regulations and strategies to reduce its formation[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18(8): 4332. DOI:10.3390/ijerph18084332.
- [48] MARKOVA I, HUTTL M, OLIYARNYK O, et al. The effect of dicarbonyl stress on the development of kidney dysfunction in metabolic syndrome: a transcriptomic and proteomic approach[J]. Nutrition & Metabolism, 2019, 16: 51. DOI:10.1186/s12986-019-0376-1.
- [49] WANG Chaoxun, ZHANG J, LI Yanyan, et al. Metformin inhibits advanced glycation end products-induced cell apoptosis and oxidative stress of human skin fibroblasts by downregulating microRNA-126[J]. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, 83: 69-74. DOI:10.36468/pharmaceutical-sciences.spl.334.
- [50] SIRENKO O, KURYATA O. Androgen deficiency associates with increased advanced glycated end products, galectin-3 in hypertensive men with benign prostatic hyperplasia[J]. Journal of Hypertension, 2022, 40(Suppl 1): e158. DOI:10.1097/01.hjh.0000836952.24656.9c.
- [51] BAUER-MARINOVIC M, TAUGNER F, FLORIAN S, et al. Toxicity studies with 5-hydroxymethylfurfural and its metabolite 5-sulphoxymethylfurfural in wild-type mice and transgenic mice expressing human sulphotransferases 1A1 and 1A2[J]. Archives of Toxicology, 2012, 86(5): 701-711. DOI:10.1007/s00204-012-0807-5.
- [52] NATIONAL TOXICOLOGY P. NTP toxicology and carcinogenesis studies of 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural (CAS No. 67-47-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies)[J]. National Toxicology Program Technical Report Series, 2010(554): 7-13, 5-9, 21-31 passim.
- [53] WANG Fan, FAN Ben, CHEN Chao, et al. Acrylamide causes neurotoxicity by inhibiting glycolysis and causing the accumulation of carbonyl compounds in BV2 microglial cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2022, 163: 112982. DOI:10.1016/j.fct.2022.112982.
- [54] MATOSO V, BARGI-SOUZA P, IVANSKI F, et al. Acrylamide: a review about its toxic effects in the light of developmental origin of health and disease (DOHaD) concept[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 422-430. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.054.
- [55] International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans volume 60[M]. Lyon: IARC Publications, 1994: 15-22.
- [56] PARK J S, SAMANTA P, LEE S, et al. Developmental and neurotoxicity of acrylamide to zebrafish[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(7): 3518. DOI:10.3390/ijms22073518.
- [57] 王智能, 杨柳, 杨婷, 等. 不同机械化收获方式对甘蔗原料贮存品质影响[J]. 热带农业科学, 2021, 41(5): 79-85. DOI:10.12008/j.issn.1009-2196.2021.05.015.
- [58] 李清, 刘慧霞, 周少基, 等. 甘蔗一压汁与二压汁的成分差异分析与研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(13): 5-8. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2015.13.002.
- [59] WANG L, WU J M, HUANG H M, et al. Coloration mechanisms of fresh sugarcane juice: investigating the critical components and enzyme activity[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(4): 1552-1562. DOI:10.1111/1750-3841.16081.
- [60] 毛善巧, 黄永春, 杨锋, 等. 过氧化氢-VC体系对甘蔗汁色值的影响[J]. 食品科技, 2018, 43(6): 73-76. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2018.06.014.
- [61] LIU Lichun, LIU Lei, XIE Jianhua, et al. Formation mechanism of AGEs in Maillard reaction model systems containing ascorbic acid[J]. Food Chemistry, 2022, 378: 132108. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132108.
- [62] 曾世通, 卢斌斌, 李鹏, 等. 丙氨酸与葡萄糖美拉德反应体系中HMF的形成分析[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 289-293. DOI:10.16429/j.1009-7848.2017.04.035.
- [63] FU Z J, YOO Michelle J Y, ZHOU W B, et al. Effect of (-)-epigallocatechin gallate (EGCG) extracted from green tea in reducing the formation of acrylamide during the bread baking process[J]. Food Chemistry, 2018, 242: 162-168. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.09.050.
- [64] YANG H J, LI L, YIN Y P, et al. Effect of ground ginger on dough and biscuit characteristics and acrylamide content[J]. Food Science and Biotechnology, 2019, 28(5): 1359-1366. DOI:10.1007/s10068-019-00592-x.
- [65] XU Changmou, YAGIZ Y, MARSHALL S, et al. Application of muscadine grape (*Vitis rotundifolia* Michx.) pomace extract to reduce carcinogenic acrylamide[J]. Food Chemistry, 2015, 182: 200-208. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.02.133.
- [66] 周婷. 花生红衣低聚体原花青素对丙烯酰胺的抑制作用和协同效应研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016: 9-11.
- [67] LIU Y B, WANG P P, CHEN F, et al. Role of plant polyphenols in acrylamide formation and elimination[J]. Food Chemistry, 2015, 186: 46-53. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.03.122.
- [68] TICHONOV I, ROGINSKY V, PLISS E. Natural polyphenols as chain-breaking antioxidants during methyl linoleate peroxidation[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, 112(8): 887-893. DOI:10.1002/ejlt.200900282.
- [69] ZHANG X C, CHEN F, WANG M F. Antioxidant and antiglycation activity of selected dietary polyphenols in a cookie model[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(7): 1643-1648. DOI:10.1021/jf4045827.
- [70] HARSHA P S C S, LAVELLI V. Use of grape pomace phenolics to counteract endogenous and exogenous formation of advanced glycation end-products[J]. Nutrients, 2019, 11(8): 1917. DOI:10.3390/nu11081917.