研究论文

甘氨酸和精氨酸与果糖美拉德反应条件及产物抗氧化作用

周向军， 祁爱平， 全红霞， 张玲玲， 高义霞*

（天水师范学院 生命科学与化学学院，甘肃 天水 741001）

摘要： 以甘氨酸-果糖、精氨酸-果糖为模式制备美拉德反应产物，考察两种体系紫外可见光谱和荧光光谱变化，以及氨基与羰基物质的量比、初始 pH、温度对产物褐变的影响和反应过程的 pH 变化，探讨美拉德反应产物对 DPPH 自由基、羟自由基、H_2O_2 的清除作用和总还原力。结果表明：甘氨酸-果糖、精氨酸-果糖两种体系分别在 266、220 nm 产生特征紫外吸收峰，荧光激发波长和发射波长分别为 339 nm 和 441 nm、339 nm 和 426 nm。两种模式体系美拉德反应的褐变和酸度均随时间的延长而增加，当氨基与羰基物质的量比为 1:3，pH 11~12 和温度 110~120 ℃时，褐变分别接近最大值。随反应体系美拉德反应产物浓度的增加，其对羟自由基清除作用先增加后减少，对 H_2O_2 的清除作用和总还原力表现出一定的量效关系，对 DPPH 自由基清除作用较弱，且随其浓度增大而降低。

关键词： 美拉德反应；果糖；甘氨酸；精氨酸；抗氧化

中图分类号：TS 201.2　**文献标志码：**A　**文章编号：**1673—1689(2014)09—0987—10

Conditions and Antioxidant Activities of Maillard Reaction Products with Glycine–Fructose and Arginine–Fructose

ZHOU Xiangjun, *Qi Aiping*, *QUAN Hongxia*, *ZHANG Lingling*, *GAO Yixia**

(College of life science and chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001)

Abstract: Maillard reaction products (MRPs) were prepared using glycine–fructose and arginine–fructose by model Maillard reaction. The change of ultraviolet–visible (UV–Vis) and fluorescence spectroscopy, the effects of amount of substance ratio of amino to carbonyl group, initial pH, temperature on browning of MRPs and pH change during reaction process were investigated. The scavenging action of MRPs on DPPH and hydroxyl free radical, H_2O_2 and total reducing power were also observed. The results showed that UV absorption peaks were 220 and 266 nm, 220 nm for glycine –fructose and arginine –fructose, respectively, excitation and emission wavelengths for fluorescence peaks were 339 and 441 nm, 339 and 426 nm, respectively. The browning and acidity of MRPs all increased with the heating time. Browning all reaches their corresponding maximum when the amount of substance ratio of amino to carbonyl group was 1:3, pH 11~12 and temperature

收稿日期： 2013-12-05

基金项目： 天水师范学院“青蓝”人才工程项目。

* **通信作者：** 高义霞(1982—)，女，甘肃白银人，理学硕士，讲师，主要从事植物化学、食品化学和天然产物研究。E-mail：egaoxy@126.com

110~120 ℃, respectively. With the increasing of MRPs concentration, scavenging action on hydroxyl free radical increased to a maximum value and then decreased, H_2O_2 and total reducing power showed a dose-response relationship to some degree, and scavenging action on DPPH was lower and decreases with increasing concentration.

Keywords: Maillard reaction, fructose, glycine, arginine, antioxidant activity

美拉德反应是指食品加工和储藏过程中羰基化合物与氨基化合物发生的非酶促褐变反应，又称为羰氨反应，最初由法国科学家美拉德于 1912 年发现，其过程复杂、产物多样，确切路径和机理仍不明朗[1]。目前普遍认为美拉德反应可分为初级、高级和终级阶段，其中初级和高级阶段机理基本阐明，但终级阶段机制仍不明确。由于氧化反应直接影响食品色泽、风味、营养价值和质构等，因此抗氧化剂的研究日益成为食品行业关注的重点。目前广泛使用的人工合成抗氧化剂，如叔丁基对羟基茴香醚(BHA)和 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)，对人体健康有一定的影响[2-3]。因此，寻找天然抗氧化剂具有重要的意义。美拉德反应产物 (Maillard reaction products, MRPs)含有类黑精、还原酮及氮、硫等挥发性或半挥发性杂环化合物，可作为一种天然抗氧化剂[4-5]。研究表明，许多因素影响 MRPs 的组成及抗氧化活性等，如氨基酸和糖的种类与浓度、初始 pH、温度、时间、水分和金属离子等[6-7]。MRPs 为一类类黑精物质，通过测定 420 nm 吸光度可显示美拉德反应的褐变程度[8-9]。甘氨酸和精氨酸在蛋白质中质量分数相对较高，分别达到 7.5%和 4.7%。因此，有必要对甘氨酸和精氨酸与果糖生成 MRPs 的条件和抗氧化活性进行探讨。本试验中以 L-甘氨酸和 L-精氨酸为氨基供体，D-果糖为羰基供体，探讨两种体系紫外可见光谱和荧光光谱的变化，以及不同氨基与羰基物质的量比、时间、初始 pH、温度对 MRPs 褐变的影响与反应过程中 pH 的变化和 MRPs 的抗氧化活性，为食用色素和天然抗氧化剂的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

果糖、甘氨酸、精氨酸、邻二氮菲、硫酸亚铁、铁氰化钾、三氯乙酸、三氯化铁及 H_2O_2 等，均为国产分析纯；DPPH 为 sigma 公司产品。

1.2 仪器

AL204 型电子天平，梅特勒-托利多仪器有限公司制造；TGL-20M 型高速台式冷冻离心机，湖南湘仪离心机仪器有限公司制造；PHS-3D 雷磁 pH 计，上海精密科学有限公司制造；UV-9600 型紫外分光光度计，北京瑞利分析仪器公司制造；UV-1800 型分光光度计，日本岛津公司制造；RF-5301 型荧光分光光度计，日本岛津公司制造。

1.3 方法

1.3.1 MRPs 制备 称取 0.1 g 甘氨酸、0.1 g 精氨酸置于烧瓶中，加入蒸馏水使之完全溶解，加入一定量果糖，使氨基与羰基物质的量比为 1:3，混匀，pH 11，110 ℃下油浴，回流，反应结束后，快速冷却，稀释 10 倍，用于抗氧化试验。

1.3.2 紫外可见光谱及荧光光谱扫描 两种体系的 MRPs 各稀释 20 倍，进行紫外可见光谱和荧光光谱扫描。

1.3.3 单因素试验 在 90 ℃、各初始 pH、甘氨酸 2.2 g、精氨酸 0.25 g，探讨氨基与羰基物质的量比分别为 2:1、1:1、1:2、1:3、反应 660 min 条件下对 MRPs 褐变的影响；在 90 ℃、各初始 pH、甘氨酸 2.2 g、精氨酸 0.25 g，氨基与羰基物质的量比分别为 2:1、1:1、1:2、1:3、反应 660 min 条件下，探讨反应过程 pH 的变化；在 90 ℃、甘氨酸 0.03 g、精氨酸 0.025 g，氨基与羰基物质的量比为 1:3、反应 240 min 条件下，探讨初始 pH 为 8、9、10、11、12 条件下，对 MRPs 褐变的影响；在 pH 11、甘氨酸 0.03 g、精氨酸 0.1 g，氨基与羰基物质的量比为 1:3、反应 240 min 条件下，探讨 80、90、100、110、120 ℃时，对 MRPs 褐变的影响[10]。

1.4 抗氧化作用

1.4.1 DPPH 自由基的清除作用 分别加入一定体积的 MRPs，蒸馏水补至 2 mL，加入 2 mL 0.04 g/L DPPH 无水乙醇溶液，混匀，室温暗处反应 20 min，取上清液在 517 nm 处测吸光度，为 A_i；无水乙醇代替DPPH 无水乙醇溶液，吸光度为 A_j；以 DPPH 无水

乙醇溶液+无水乙醇作为参比,吸光度为 A_0。DPPH 自由基清除率

$$K=(1-(A_i-A_j)/A_0)\times100\% \quad (1)$$

详见文献[11]。

1.4.2 羟自由基的清除作用 1 mL 1.25 mmol/L 邻二氮菲乙醇溶液于试管中,加入 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25 mL 蒸馏水,pH 7.4 浓度 0.2 mol/L 磷酸缓冲溶液补至 2 mL,混匀,加入 1 mL 1.25 mmol/L 硫酸亚铁,1 mL 质量分数 0.025% H_2O_2,37 ℃水浴 60 min,536 nm 测吸光度,为 A_S;以蒸馏水代替 H_2O_2,为 A_W;以 MRPs 代替损伤管样品溶剂,为 A_Y。羟自由基清除率

$$\varphi=((A_Y-A_S)/(A_W-A_S))\times100\% \quad (2)$$

详见文献[12]。

1.4.3 总还原力 分别加入一定体积的 MRPs,0.2 mol/L pH6.6 磷酸缓冲液补至 1 mL,质量分数 1%铁氰化钾 1 mL,混匀,50 ℃水浴 20 min,加入 1 mL 体积分数 10%三氯乙酸,振荡混匀,5 000 r/min 离心 10 min。取上清液 2 mL,加入质量分数 0.1% $FeCl_3$ 0.5 mL,混匀,静置 10 min,700 nm 测定吸光度,为 A_Y;以蒸馏水代替 MRPs,同法操作,为 A_K。

$$A_{700}=A_Y-A_K \quad (3)$$

详见文献[13]。

1.4.4 对 H_2O_2 的清除作用 4 mL 10 mmol/L H_2O_2 于 100 mL 容量瓶中,分别加入一定体积的 MRPs,混匀,定容至 100 mL,248 nm 测吸光度,为 A_1;不加 MRPs 的 H_2O_2,为 A_0;不加 H_2O_2 的 MRPs,为 A_2。清除率

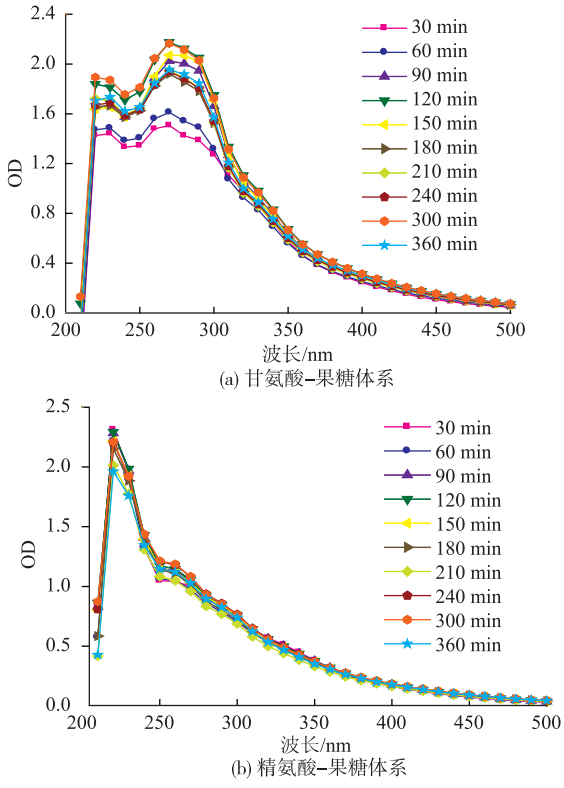
$$\varphi=((A_0-(A_1-A_2))/A_0)\times100\% \quad (4)$$

详见文献[14]。

2 结果与分析

2.1 光谱分析

2.1.1 紫外可见光谱分析 美拉德反应溶液颜色变化为:无色、淡黄色、黄色、橘色、棕色、褐色至深褐色渐变。由图 1(a)和(b)可知,反应体系在 220 nm 和 266 nm 附近产生两个特征性吸收峰,吸光度随时间的延长逐渐增大。美拉德反应中 220 nm 的特征性吸收峰很少有报道,可能是小分子有机酸如甲酸、乙酸等或具有共轭双键,同时含有 C=O 发色团的邻酮糖类物质等的吸收;266 nm 被认为是美拉德反应高级阶段通过 Strecker 裂解产生的酮、醛等无色中间物,是褐色素形成的前体[15],其主要为呋喃、吡喃、糠醛、吡啶等及其衍生物。120 min 后吸光度下降并趋于稳定,说明无色小分子中间物经过环化、降解和缩合等过程,参与终级阶段形成褐色类黑精而被消耗,使 420 nm 吸光度先逐渐增加后趋于稳定,甚至有所下降,这与孙丽平[5]、Hofmann[16]认为的无特征性吸收峰、随波长增加吸光度降低是类黑精的典型表现和 Cark[17]提出的"尾巴模式"观点一致,即随波长越短,吸光度越大。弱酸性条件下,果糖易发生异构化和脱水反应,生成羟甲基糠醛类物质,吸收峰在 280 nm 左右[18]。本试验中中间小分子吸收峰出现在 266 nm,且在 360~490 nm 范围内未出现美拉德反应特征性吸收峰,可能与体系 pH、反应途径、中间体和产物等不同有关。另外,类黑精物质的形成机制和结构还不确定,该条件下可能主要产生低于 1 000 Da 的小分子量聚合物,也可能是糖降解产生的各种小分子中间产物通过氨基酸或中间产物的活性侧链共价结合在一起,使 MRPs 最大吸收峰为各发色团最大吸收波长的综合表现,即没有特征吸收峰[19-20]。



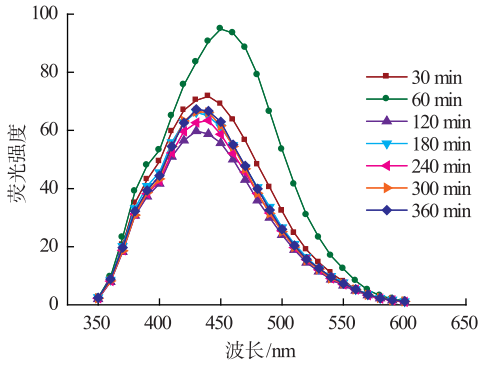
(a) 甘氨酸-果糖体系

(b) 精氨酸-果糖体系

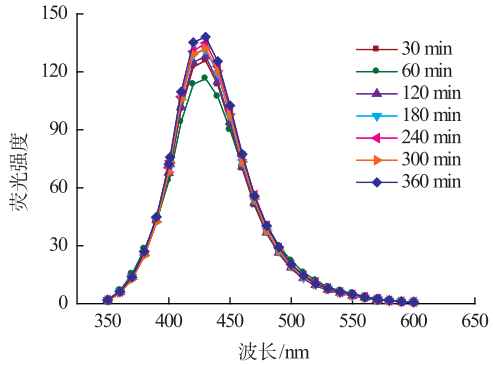
图 1 不同加热时间下 MRPs 的紫外可见光谱变化

Fig. 1 Change of ultraviolet -visible spectrum with different heating time

2.1.2 *荧光光谱分析* 甘氨酸-果糖和精氨酸-果糖体系的激发波长均为 339 nm，发射波长分别为 441 nm 和 426 nm，荧光强度代表高级阶段荧光物质的生成情况。如图 2(a)和(b)所示，当反应进行一定时间后，荧光物质开始积累，达到最大值后开始降低，表明美拉德反应开始进入终级阶段，此时荧光物质聚合形成类黑精类物质的速率大于其自身生成速率，因而荧光强度降低，与 Jing 的结论一致[21]。精氨酸-果糖体系最大发射波长未随时间的延长而变化，但甘氨酸-果糖体系的最大发射波长随时间的延长发生变化，这表明长时间加热使该体系的一些荧光中间物聚合成化学结构更为复杂的荧光物质，或者是具有新化学结构的荧光物质生成，原来荧光物质被消耗而不再占优势，这与张严[5,22]研究结果一致。



(a) 甘氨酸-果糖体系



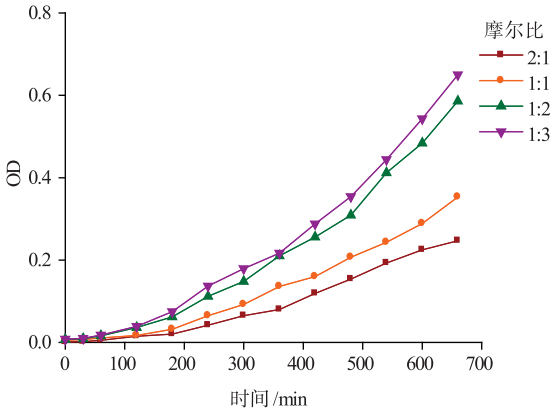
(b) 精氨酸-果糖体系

图 2 不同加热时间下 MRPs 的荧光光谱变化

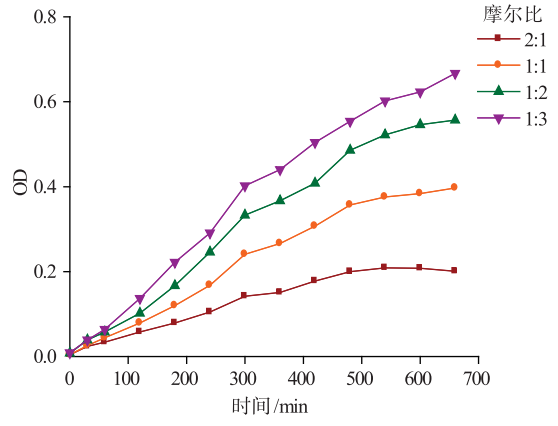
Fig. 2 Change of fluorescence spectrum with different heating time

2.2 单因素试验

2.2.1 *氨基与羰基物质的量比对褐变的影响* 由图 3(a)和(b)可知，随氨基与羰基物质的量比降低，褐变程度逐渐增加，这是因为当氨基酸过量时，其易受热发生分子内脱水而形成内酰胺[23]，使有效参与美拉德反应的氨基物质的量减少，故褐变程度较低。此时，只有增大羰基的相对物质的量，才有可能使羰氨反应占据优势，分子内成酰胺作用降至最低，故当氨基与羰基物质的量比从 2:1、1:1、1:2 降至 1:3 时，褐变程度达到最强。随反应时间的延长，MRPs 褐变程度加深至棕褐色，无法直接进行吸光度测定，此时反应过程中形成的无色中间产物参与棕、褐色素的形成[24]。



(a) 甘氨酸-果糖



(b) 精氨酸-果糖

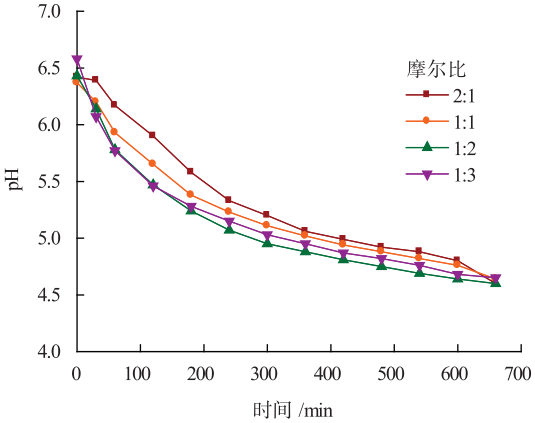
图 3 氨基与羰基物质的量比对褐变的影响

Fig. 3 Effects of amount of substance ratio of amino to carbonyl group on browning

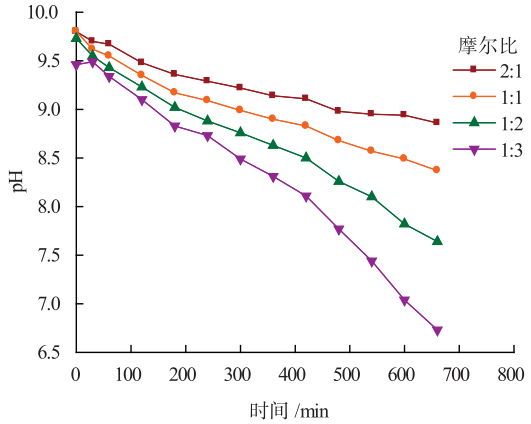
由图 3(a)(b)可知，加热初期体系褐变存在一定诱导期，诱导期长短及程度与氨基酸种类等有关，甘氨酸-果糖诱导期较长，致使该体系在 600 min 内褐变程度未达到平衡。精氨酸-果糖体系几乎无诱导期，600 min 时褐变程度接近平衡，如加热时间进一步延长，可能使 MRPs 反而转变为前期产物。

2.2.2 *反应过程 pH 变化* 反应初始时，甘氨酸-果

糖体系接近中性，相当于弱酸性或中性食品体系pH。精氨酸为碱性氨基酸，故精氨酸–果糖体系呈碱性，相当于碱性食品体系pH。由图4(a)和(b)可知，随时间的延长，pH几乎均先迅速降低后逐渐变缓，这与Lertittikul[25]的研究基本一致。其原因：一是果糖作为还原糖，在高pH加热时，本身易降解生成甲酸和乙酸，甚至丙酸、柠檬酸等化合物，使溶液pH降低；同时氨基与羰基发生羰氨缩合反应，减弱了游离氨基的碱性，使溶液pH降低。二是由于一些具有缓冲能力的酸性化合物，如甲酸、醋酸、丙酮醛和乙二醛等生成，抑制了体系酸性的降低，使pH的降低趋于稳定[26]，同时羰氨反应的可逆过程也可阻止pH降低的速率。对精氨酸–果糖体系，pH维持在5~10范围内，这种pH变化范围有利于开发功能性食品[9]。还原糖种类对反应体系pH的变化有一定影响，精氨酸–果糖体系pH下降较快，可能是碱性环境更有利于羰基对未质子化的氨基发动亲核进攻，反应速度加快，产生较多的甲酸和乙酸等。



(a) 甘氨酸–果糖

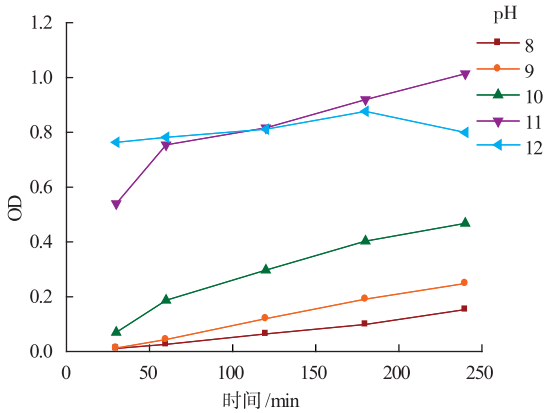


(b) 精氨酸–果糖

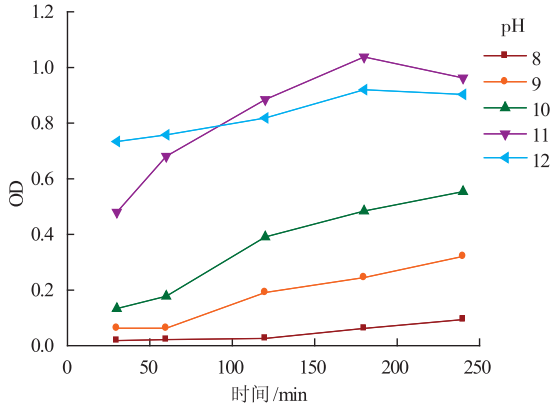
图4　反应过程pH变化

Fig. 4　pH change of reaction process

2.2.3　不同初始pH对褐变的影响　对果糖而言，pH<7，美拉德反应主要生成羟甲基糠醛；pH>7时，Amadori重排生成还原酮，还原酮进一步参与美拉德反应[27]。由图5(a)和(b)比较可知，pH对美拉德反应褐变的影响与氨基酸种类等有关，且随pH升高而褐变加剧。原因可能是：对甘氨酸而言，在pH 8~10范围时，α–氨基质子化，不利于羰氨反应；pH 10~12范围时，α–氨基去质子化，从而有利于氨基参与羰氨反应[28]。对精氨酸而言，在pH 8~10范围时，α–氨基和ε–NH_2质子化；pH 11~12范围时，α–氨基去质子化，ε–NH_2质子化。同时，羰氨反应后，糖通过反醇醛、烯醇化和脱水反应发生降解等，均为碱催化作用的结果[29]。



(a) 甘氨酸–果糖



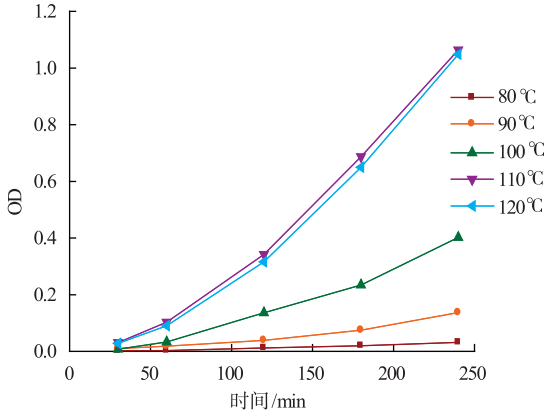
(b) 精氨酸–果糖

图5　初始pH对褐变的影响

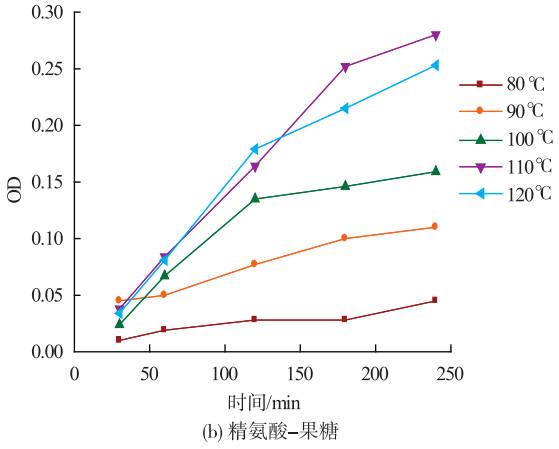
Fig. 5　Effects of initial pH on browning

2.2.4　温度对褐变的影响　美拉德反应中，温度相差10 ℃，褐变速度差3~5倍。温度越高，环状果糖越易转变为开链形式，因为开链形式还原糖是美拉德反应的活性形式，同时温度升高也增加了氨基酸氨基的反应活性，因此反应速率加快[30]。由图6(a)

和(b)可知,随反应温度的增加,MRPs 的褐变逐渐增加,当温度达到 110~120 ℃时,两种体系褐变变化不大,甚至降低,说明过高温度不利于 MRPs 的稳定,这与 Lan[31]的研究结果一致。



(a) 甘氨酸-果糖



(b) 精氨酸-果糖

图 6　温度对褐变程度的影响

Fig. 6　Effects of temperature on browning

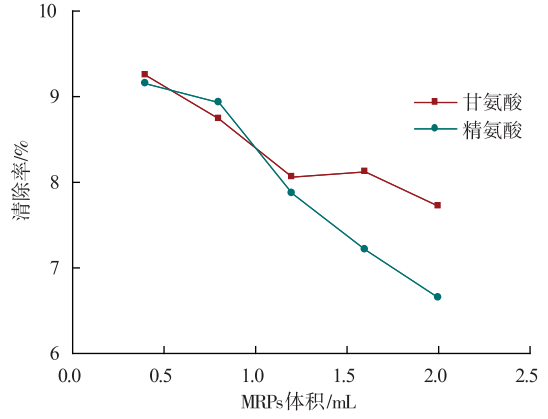
2.3　抗氧化试验

由图 7(a)可知,两种体系 MRPs 对 DPPH 自由基清除率均较低,这与于彭伟[32]等的研究结论一致,原因可能是 MRPs 未能产生足够的 H 原子或自由基中间体与 DPPH 形成稳定的分子结构,因而清除 DPPH 自由基能力降低。在反应体系总体积不变的条件下,随 MRPs 体积的增大,可认为其浓度也相应增大,两种体系的褐变均随之增加,但褐变程度并不与其对 DPPH 自由基的清除效果直接相关,这与 Morales[33]的研究结果一致。Hwang[34]研究了 20 种氨基酸与果糖反应生成的 MRPs 抗氧化活性,结果表明,丙氨酸、色氨酸、天冬酰胺及酪氨酸具有较高的 DPPH 自由基清除作用,清除率分别为 27.4%、23.8%、24.8%和 33.4%,其余氨基酸对 DPPH 自由基清除率几乎均在 20%以下。这不仅证明了甘氨酸-果糖、精氨酸-果糖体系对 DPPH 自由基清除作用较低,也进一步证明氨基酸种类对 MRPs 抗氧化性能具有一定的影响[35]。

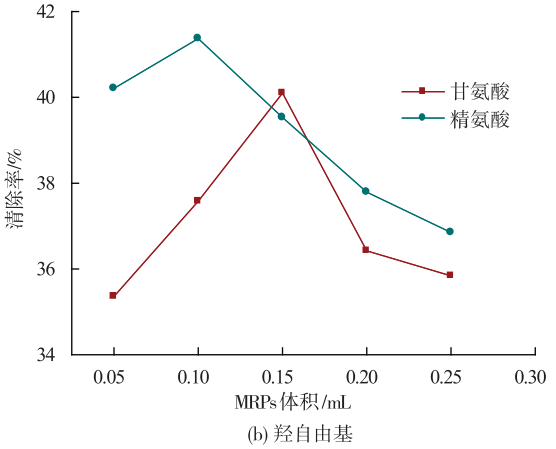
由图 7(b)可知,两种体系 MRPs 对羟自由基的清除作用均表现出先增加后减小趋势。原因可能是:反应体系的 Fe^{2+}过量,随反应的进行,MRPs 将部分 Fe^{3+}还原为 Fe^{2+}后,又部分地被其螯合,使其清除羟自由基作用降低[36-38]。

还原力大的样品可作为良好的电子供体,不仅使 Fe^{3+}还原为 Fe^{2+},且与自由基单电子配对,从而终止自由基反应[39-40]。由图 7(c)可知,两种体系 MRPs 在 700 nm 处的总还原力均随其体积的增加而增大,增长趋势基本一致,说明总还原力与其浓度具有一定的量效关系。甘氨酸-果糖体系的总还原力强于精氨酸-果糖体系的。

由图 7(d)可知,随两种体系 MRPs 体积的不断增加,其浓度相应增大,对 H_2O_2 清除作用与其浓度呈一定量效关系。且甘氨酸-果糖体系强于精氨酸-果糖体系。



(a) DPPH自由基



(b) 羟自由基

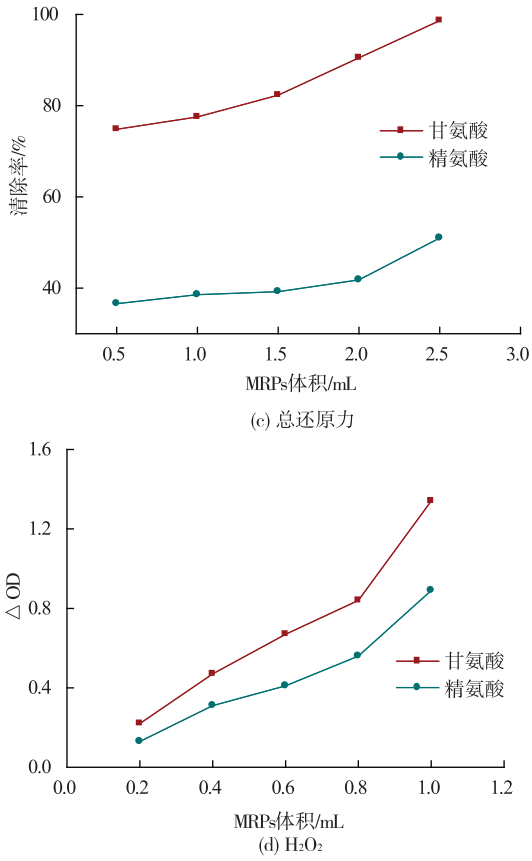


图 7　MRPs 对 DPPH 自由基、羟自由基和H_2O_2的清除作用和总还原力

Fig. 7　Scavenging action of MRPs on DPPH, hydroxyl free radical, total reducing power and H_2O_2

3 结　语

对甘氨酸-果糖、精氨酸-果糖模式体系的美拉德反应进行了研究，结果表明，随加热时间的延长，美拉德反应褐变程度和酸度逐渐增加，氨基与羰基物质的量比为 1:3、pH 11~12 和 110~120 ℃时，褐变程度分别最大。两种体系下 MRPs 对 DPPH 自由基清除率均较低，且随其浓度增大而降低，说明其抗氧化能力并不完全依赖于 MRPs 的褐变程度；对羟自由基清除作用均呈先增加后减小趋势，总还原力及对 H_2O_2 的清除作用均随其浓度增加而增大，具有一定的量效关系，这说明甘氨酸-果糖和精氨酸-果糖体系生成的 MRPs 在一定范围内具有一定的抗氧化性，且不同的反应物和反应程度的MRPs 的抗氧化性有明显的差异[41]。本试验采用原料安全、广泛存在，反应条件较温和且易于操作，产物具有一定的抗氧化活性，但由于 MRPs 的形成机制、组成结构、性质及抗氧化机理仍未明确[42]，要阐明食品体系MRPs 的抗氧化作用机理及相关因子，目前的技术手段尚不能对其进行一一定性定量分析，故具体哪种物质对 MRPs 抗氧化起主要作用还有待进一步研究。同时，由于 MRPs 并非单一物质，体系十分复杂，有低相对分子质量化合物，也有类黑精类高分子物质，故单一波长难以真正反映其真实颜色，最好用色差计测定体系颜色变化，同时辅助荧光光度法，才能全面准确地反映 MRPs 不同阶段产物的色泽[43]。

参考文献：

[1] 孙涛，陈春红，谢晶，等. 低聚壳聚糖与葡萄糖和麦芽糖的美拉德反应及其衍生物的抗氧化性能[J]. 食品与生物技术学报，2011，30(4)：556-560.
SUN Tao，CHEN Chunhong，XIE Jing，et al. Maillard reaction between chitosan oligosaccharide and glucose/maltose and the antioxidant activity of the derivatives[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**，2011，30(4)：556-560. (in Chinese)

[2] 王惠英，孙涛，周冬香，等. 美拉德反应产物抗氧化性能研究进展[J]. 食品科技，2007，32(8)：12-15.
WANG Huiying，SUN Tao，ZHOU Dongxiang，et al. Progress in research of antioxidative activity of Maillard reaction products[J]. **Food Science and Technology**，2007，32(8)：12-15. (in Chinese)

[3] 于彭伟，刘登勇，周光宏. 木糖-甘氨酸美拉德反应产物对猪肉的保鲜效果[J]. 食品科学，2012，33(20)：334-338.
YU Pengwei，LIU Dengyong，ZHOU Guanghong. Fresh-Keeping effect of Maillard reaction products from xylose and glycine on pork[J]. **Food Science**，2012，33(20)：334-338. (in Chinese)

[4] 孔保华，李菁，刘骞. 美拉德反应产物抗氧化机理及影响因素的研究进展[J]. 东北农业大学学报，2011，42(11)：9-13.
KONG Baohua，LI Jing，LIU Qian. Research progress of antioxidant mechanism of Maillard reaction products and its influencing factors[J]. **Journal of Northeast Agricultural University**，2011，42(11)：9-13. (in Chinese)

[5] 孙丽平，庄永亮，张莉，等. 酶解小麦蛋白产物-还原糖美拉德反应的光谱研究[J]. 分析化学，2009，37(9)：1359-1362.
SUN Liping，ZHUANG Yongliang，ZHANG Li，et al. Spectroscopic studies on Maillard reaction of wheat protein hydrolysates and

reducing sugars[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2009, 37(9): 1359-1362. (in Chinese)

[6] 郑杰琼, 李芬芳, 袁德保, 等. 初始 pH 值对果糖-赖氨酸模型美拉德产物抑制香蕉酶促褐变相关性质的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(21): 24-27.
ZHENG Jieqiong, LI Fenfang, YUAN Debao, et al. Effect of initial pH in a fructose-lysine model system on the properties of Maillard reaction products related to the inhibitory effect on banana enzymatic browning[J]. **Food Science**, 2012, 33(21): 24-27. (in Chinese)

[7] 郑文华, 许旭. 美拉德反应的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(1): 122-129.
ZHENG Wenhua, XU Xu. Research progress on Maillard reaction[J]. **Progress in Chemistry**, 2005, 17(1): 122-129. (in Chinese)

[8] 肖军霞, 黄国清, 裴晓惠, 等. 不同模式体系美拉德反应程度及抗氧化活性比较研究[J]. 食品科学, 2011, 32(11): 52-55.
XIAO Junxia, HUANG Guoqing, PEI Xiaohui, et al. Comparison on browning degrees and antioxidant activities of Maillard reaction products from different systems[J]. **Food Science**, 2011, 32(11): 52-55. (in Chinese)

[9] 王惠英, 孙涛, 周冬香, 等. L-赖氨酸与葡萄糖美拉德反应及其产物的抗氧化性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(9): 54-56.
WANG Huiying, SUN Tao, ZHOU Dongxiang, et al. Reaction on the Maillard reaction of L-lysine and glucose and the antioxidant activity of its products[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2007, 33(9): 54-56. (in Chinese)

[10] 董乐. 2 种氨基酸与葡萄糖美拉德反应产物的抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(5): 85-88.
DONG Le. Study on antioxidant activities of the Maillard reaction products of glucose and two amino acid [J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2013, 34(5): 85-88. (in Chinese)

[11] 贾俊强, 马海乐, 曲文娟, 等. 超声预处理大米蛋白制备抗氧化肽[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 288-293.
JIA Junqiang, MA Haile, QU Wenjuan, et al. Ultrasonic pretreatment for preparation of antioxidant peptides from rice protein[J]. **Transactions of the Chinese Society Agricultural Engineering**, 2008, 24(8): 288-293. (in Chinese)

[12] 牛慧慧, 马美湖, 杨昆. 蛋清肽的抗氧化稳定性与功能特性[J]. 食品科学, 2011, 32(15): 139-143.
NIU Huihui, MA Meihu, YANG Kun. Antioxidant stability and functional properties of egg white peptides [J]. **Food Science**, 2011, 32(15): 139-143. (in Chinese)

[13] 李菁, 刘骞, 孔保华, 等. L-赖氨酸与 3 种还原糖美拉德反应产物的理化特性及抗氧化活性[J]. 食品科学, 2013, 34(3): 80-85.
LI Jing, LIU Qian, KONG Baohua, et al. Physicochemical properties and antioxidant activity of Maillard reaction products from L-lysine and reducing sugar model system[J]. **Food Science**, 2013, 34(3): 80-85. (in Chinese)

[14] 郭丽萍, 王凤舞, 刘翠翠. 木糖与甘氨酸美拉德反应产物抗氧化性能的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(7): 79-81.
GUO Liping, WANG Fengwu, LIU Cuicui. Study on antioxidant ability of Maillard reaction products of xylose and glycine[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2012, 33(7): 79-81. (in Chinese)

[15] Martins S I F S, Jongen W M F, Van Boekel M A J S, et al. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modeling[J]. **Trends in Food Science and Technology**, 2000, 11(9): 364-373.

[16] Hofmann T. Studies on the relationship between molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose/amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution techniques[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1998, 46(10): 3891-3895.

[17] Clark A V, Tannenbaum S R. Isolation and characterization of pigments from rotein-carbonyl browning systems. Models for two insulin-glucose pigments[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1974, 22(6): 1089-1093.

[18] Morales F J, Romero C, Jiménez-Pérez S. Chromatographic determination of bound Hydroxymethylfurfural as an index of milk protein glycosylation[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1997, 45(5): 1570-1573.

[19] Kanatt S R, Chander R, Sharma A. Chitosan glucose complex-a novel food preservative[J]. **Food Chemistry**, 2008, 106(2): 521-528.

[20] 孙丽平, 汪东风, 徐莹. pH 和加热时间对美拉德反应挥发性产物的影响[J]. 食品工业科技, 2009, 30(4): 122-125.
SUN Liping, WANG Dongfeng, XU ying. Effect of pH and heating time on volatile products of Maillard reaction [J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2009, 30(4): 122-125. (in Chinese)

[21] Jing H, Kiyys D D. Antioxidant activity of sugar-lysine Maillard reaction products in cell free and cell culture systems[J].

Archives of Biochemistry and Biophysics，2004，429(2)：154–163.

[22] 张严，汪何雅，钱和. 美拉德反应产物的褐变、荧光吸收及抗氧化性的研究[J]. 食品工业科技，2012，33(6)：193–196.
ZHANG Yan，WANG Heya，QIAN He. Research of the browning，fluorescence characteristics and antioxidant activity of the Maillard reaction products[J]. **Science and Technology of Food Industry**，2012，33(6)：193–196.（in Chinese）

[23] 汪小兰. 有机化学[M]. 北京：高等教育出版社，2005.

[24] Benjakul S，Lertittikul W，Bauer F. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein–sugar model system[J]. **Food Chemistry**，2005，93(2)：189–196.

[25] Lertittikul W，Benjakul S，Tanaka M. Characteristics and antioxidative activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein–glucose model system as influenced by pH[J]. **Food Chemistry**，2007，100(2)：669–677.

[26] Rufian–Henares J A，Delgado–Andrade C，Morales F J. Occurrence of acetic acid and formic acid in breakfast cereals[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**，2006，86(9)：1321–1327.

[27] 童彦，雒莎莎，应铁进. 鱼蛋白水解液美拉德反应条件优化及反应前后氨基酸组成变化[J]. 中国食品学报，2011，11(8)：101–106.
TONG Yan，LUO Shasha，YING Tiejin. Optimization of Maillard reaction condition for fish protein hydrolysate and the changes of the amino acids component before and after reaction [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**，2011，11(8)：101–106.(in Chinese)

[28] 王延平，赵谋明，彭志英，等. 美拉德反应产物研究进展[J]. 食品科学，1991(1)：15–19.
WANG Yanping，ZHAO Mouming，PENG Zhiying，et al. Research progress of Maillard reaction products [J]. **Food Science**，1991(1)：15–19.（in Chinese）

[29] 赵晶，张宏坤，马丹雅，等. 葡萄糖与赖氨酸美拉德反应产物的抗氧化性研究[J]. 食品工业科技，2013，34(11)：92–95.
ZHAO Jing，ZHANG Hongkun，MA Danya，et al. Research of the oxidation resistance of the casein and reducing sugar Maillard reaction products[J]. **Science and Technology of Food Industry**，2013，34(11)：92–95.（in Chinese）

[30] 李伶俐，曾茂茂，陈洁，等. 葡萄糖/L–半胱氨酸美拉德反应动力学的研究[J]. 食品工业科技，2011，32(10)：73–75.
LI Lingli，ZENG Maomao，CHEN Jie，et al. Kinetics of Maillard reaction in glucose/L–cysteine model systems [J]. **Science and Technology of Food Industry**，2011，32(10)：73–75.（in Chinese）

[31] Lan X H，Liu P，Xia S Q，et al. Temperature effect on the non–volatile compounds of Maillard reaction products derived from xylose–soybean peptide system：Further insights into thermal degradation and cross–linking[J]. **Food Chemsistry**，2010，120(4)：967–972.

[32] 于彭伟，刘登勇，周光宏. 木糖–甘氨酸美拉德反应体系光谱特性和抗氧化性能的研究[J]. 食品科学，2012，33(1)：54–58.
YU Pengwei，LIU Dengyong，ZHOU Guanghong. Spectroscopic characteristics and antioxidant properties of xyl–gly Maillard reaction system[J]. **Food Science**，2012，33(1)：54–58.（in Chinese）

[33] Morales F J，Jiménez–Pérez S. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to color and fluorescence [J]. **Food Chemistry**，2001，72(1)：119–125.

[34] Hwang I G，Kim H Y，Woo K S，et al. Biological activities of Maillard reaction products（MRPs）in a sugar–amino acid model system[J]. **Food Chemistry**，2011，126(1)：221–227.

[35] Ajandouz E H，Tchiakpe S，Oref F D，et al. Effects of pH on caramelization and Maillard reaction kinetics in fructose–lysine model systems[J]. **Journal of Food Science**，2001，66(7)：926–931.

[36] Yoshimura Y，Lijima T，Watanabe T，et al. Antioxidative effect of Maillard reaction products using glucose–glycine model system [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**，1997，45(10)：4106–4109.

[37] 吴惠玲，王志强，韩春，等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. 现代食品科技，2010，26(5)：441–444.
WU Huiling，WANG Zhiqiang，HAN Chun，et al. Factors affecting the Maillard reaction [J]. **Modern Food Science and Technology**，2010，26(5)：441–444.（in Chinese）

[38] 夏炳乐，刘永军. 生理温度下苯丙氨酸–葡萄糖模式体系 Maillard 反应的影响因素研究[J]. 中国科学技术大学学报，2011，41(5)：422–427.
XIA Bingle，LIU Yongjun. Study on the influencing factors of the model Maillard reaction of L–phenylalanine/D–glucose at physiological temperature[J]. **Journal of University of Science and Technology of China**，2011，41(5)：422–427.（in Chinese）

[39] 项惠丹,许时婴,王璋. 蛋白质与还原糖美拉德反应产物的抗氧化活性[J]. 食品科学,2008,29(7):52-57.
XIANG Huidan, XU Shiying, WANG Zhang. Antioxidant activities of Maillard reaction products of protein and reducing sugar[J]. **Food Science**, 2008, 29(7): 52-57. (in Chinese)

[40] 孙涛,朱云,谢晶,等. 基于与 α-丙氨酸/天冬酰胺美拉德反应的低聚壳聚糖衍生物的抗氧化性能研究[J]. 食品与生物技术学报,2012,31(5):531-536.
SUN Tao, ZHU Yun, XIE Jing, et al. The antioxidant activity of the chitosan oligosaccharide derivatives by Maillard reaction between chitosan oligosaccharide and α-alanine/asparagine [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(5): 531-536.(in Chinese)

[41] 张凌燕,李倩,尹姿. 3 种氨基酸和葡萄糖美拉德产物的物理化学特性及抗氧化活性的研究[J]. 中国食品学报,2008,8(3):12-22.
ZHANG Lingyan, LI Qian, YIN Zi. Physiochemical properties and antioxidant activity of three glucose-amino acid model Maillard reaction products[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2008, 8(3): 12-22.(in Chinese)

[42] 邵澜媛,周建伟,刘东红. 食品中美拉德反应机理及动力学模型的研究进展[J]. 中国食品学报,2012,12(12):103-112.
SHAO Lanyuan, ZHOU Jianwei, LIU Donghong. Research status on mechanism and kinetic modelling of Maillard reaction[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2012, 12(12): 103-112.(in Chinese)

[43] 沈军卫,樊金玲,朱文学,等. 模式美拉德反应物的抗氧化性与反应进程的关系研究[J]. 食品科技,2010,35(3):253-257.
SHEN Junwei, FAN Jinling, ZHU Wenxue, et al. Antioxidant activity of Maillard reaction products as related to the processing of Maillard reaction[J]. **Food Science and Technology**, 2010, 35(3): 253-257. (in Chinese)

科　技　信　息

“国际食品法典委员会”修订多项食品安全标准

据联合国粮农组织消息,7 月 14 日至 18 日负责制定国际食品标准的 “国际食品法典委员会”(CAC)2014 年度大会在日内瓦举行,来自 170 个成员国的约 700 名代表出席。

据媒体报道,中国此次派出 20 余人的代表团出席会议,成员来自国家卫生计生委、农业部、国家质检总局、工信部等。

本次会议讨论通过一系列新的食品安全标准,这包括重金属、农残等限量标准以及部分操作规范。

新通过的食品安全标准可分为以下几个方面:

1.农残限量:CAC 提议将香蕉中敌草快的最大残留限量修订为 0.02 mg/kg,将丙环唑在李子中的最大残留限量修订为 0.6 mg/kg。

2.玉米与玉米产品当中伏马菌素的最大限量:CAC 将玉米当中伏马菌素的限量定为 4 mg/kg,将玉米粉与玉米制品当中的限量定为 2 mg/kg。

3.无机砷在大米当中的残留限量:CAC 建议将无机砷在大米当中的残留限量定为 0.2 mg/kg。

4.婴儿配方食品当中的铅含量: CAC 将婴儿配方食品当中铅残留限量定为 0.01 mg/kg。

5.部分食品添加剂的最大残留限量:CAC 提议修订一系列食品添加剂在意大利面、鱼、蔬菜、婴儿奶粉等食品中的最大残留限量。

6.百香果、榴莲、秋葵标准: CAC 制定了百香果、榴莲、秋葵的卫生、成熟度、贮藏方式等最新质量标准。

7.新鲜与速冻扇贝产品标准:CAC 建议扇贝肉当中的磷酸盐含量应不超过 2200mg/kg。

8.兽药:CAC 建议禁止部分药物用于产肉动物,同时还建议部分药物在肉、乳、蛋、蜂蜜当中的残留限量。

9.香料与干制草本香料植物的卫生操作规范:CAC 采纳了一系列操作规范,用于各个生产环节降低污染,确保消费者健康。这包括生产选址、人员健康与卫生状况、设备、贮藏与运输等方面。

“国际食品法典委员会”由联合国粮农组织和世界卫生组织共同建立,主要任务是负责国际食品安全标准、准则和操作规范的制定,保障消费者的健康,确保食品贸易公平。中国于 1985 年加入该组织。

[信息来源]食品伙伴网. “国际食品法典委员会”修订多项食品安全标准 [EB/OL]. (2014-7-16). http://news.foodmate.net/2014/07/267764.html.