

灭菌过程中乳糖-氨基酸模型生成呋喃的影响因素研究

吕晓玲¹, 梁宇航¹, 祝杰妹¹, 张健², 张颖¹

(1. 食品营养与安全教育部重点实验室, 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

(2. 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457)

摘要: 呋喃是一种“2B”类致癌物, 可由维生素 C、碳水化合物、氨基酸、多不饱和脂肪酸和类胡萝卜素等多种前体合成, 广泛存在于热加工食品中。呋喃的危害在婴幼儿食品中更为严重, 为此本文基于婴幼儿金枪鱼泥中游离糖类和氨基酸类的成分及含量, 构建了四种乳糖-氨基酸模型, 设计了二水平部分因子实验, 系统地研究了灭菌时间、灭菌温度、pH 值、相态和缓冲体系对呋喃形成的影响。结果表明: 在四种乳糖-氨基酸模型中, 各因素对呋喃的影响有相似的规律, 即高温、长时间加热、中性环境、液态和磷酸盐促进呋喃的形成; 灭菌时间、灭菌温度、pH 值、缓冲体系对呋喃生成量的影响较大, 而相态的影响效果较小。本研究旨在为食品中呋喃的防控提供一定的理论基础, 同时也为食品中其它危害物的研究提供方法借鉴。

关键词: 模型; 灭菌; 呋喃; 乳糖; 氨基酸

文章编号: 1673-9078(2015)8-153-158

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.025

Factors Affecting Furan Formation in Lactose-amino Acid Models during Sterilization

LV Xiao-ling¹, LIANG Yu-hang¹, ZHU Jie-mei¹, ZHANG Jian², ZHANG Ying¹

(1. Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China) (2. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Furan, a Group 2B carcinogen, is often found in heat-processed foods and has several precursors including ascorbic acid, carbohydrates, amino acids, polyunsaturated fatty acids, and carotenoids. It is particularly harmful when present in baby food. To determine the factors contributing to formation of furan in food, four types of lactose-amino acid models were constructed based on the composition and content of free carbohydrates and amino acids in mashed tuna. A two-level, fractional factorial experiment was designed to systemically investigate the effects of sterilization time, sterilization temperature, pH, phase state, and buffer system on the furan formation. The results showed that the effects of these factors were similar in all four lactose-amino acid models, wherein, high temperature, long durations of sterilization, neutral pH, liquid state, and the presence of phosphates all promoted the furan formation. Additionally, phase state had a relatively lesser impact as compared to the other factors tested. This work provide data for the prevention and control of furan formation in food as well as a reference for the study of other hazards in food.

Key words: models; sterilization; furan; lactose; amino acids

呋喃(Furan)是一种小分子环状烯醚, 具有无色、芳香、亲脂和易挥发(沸点 31 °C)的特性, 于 1995 年被国际癌症研究机构(IARC)归类为可能使人类致癌的“2B”类致癌物^[1]。含有呋喃的食品几乎都经过热加工处理, 其含量高的食品则大多是罐装食品,

收稿日期: 2014-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31201354; 31101275)

作者简介: 吕晓玲(1960-), 女, 教授, 研究方向: 食品营养与安全

通讯作者: 张颖(1978-), 女, 高级实验师, 研究方向: 食品营养与安全

尤其是婴幼儿罐装食品^[2]。据统计, 该类食品拥有庞大的消费群体(我国每年新生儿为2000多万)^[3], 而婴幼儿对呋喃危害的抵抗力相对较差, 摄入量则相对较多(按g/kg体重计)^[4], 所以保证婴幼儿罐装食品的安全性就显得至关重要。

婴幼儿罐装食品富含多种营养成分, 其中很多都是呋喃的前体物质, 这些物质在封罐灭菌的过程中可发生复杂的交互反应, 形成大量的呋喃。目前, 已报道的呋喃形成途径主要有四条^[5]: (1)还原糖单独存在

时的热降解或与氨基酸共同存在时的美拉德反应；(2) 某些氨基酸的热降解反应；(3) 抗坏血酸类的热氧化作用；(4) 脂类（包括类胡萝卜素）和多不饱和脂肪酸的热氧化。其中还原糖或氨基酸的热降解通常需要温度高于250 °C才能够进行，常规的灭菌过程生成的呋喃主要源于美拉德反应及抗坏血酸类和脂类的热氧化作用。

鉴于食品基质成分多样，加热时交互反应复杂，直接以食品为对象很难阐明呋喃的形成规律，所以现有的研究多是在简化的一元（单一前体）或二元（两种前体）模型中，模拟蒸煮（灭菌）条件进行的。报道较多的有抗坏血酸类的热氧化^[6]，葡萄糖的热降解或与氨基酸共同存在时的美拉德反应^[7-8]。相比其它食品，婴幼儿罐装食品中富含乳糖和多种氨基酸，而针对乳糖-氨基酸模型的呋喃形成研究却鲜有报道。有报道表明^[9]，pH值为6时，130 °C加热30 min后，乳糖模型中呋喃含量高于葡萄糖和果糖模型，乳糖-蛋白质模型中呋喃含量高于葡萄糖-蛋白质和果糖-蛋白质模型，可见乳糖对食品体系中呋喃的含量影响很大。为此，本研究基于婴幼儿金枪鱼泥中游离糖类和氨基酸类的成分及含量，构建了四种乳糖-氨基酸模型，设计了二水平部分因子实验，采用固相微萃取结合气相色谱-质谱法测定模型中的呋喃含量，系统地研究了灭菌时间、灭菌温度、pH值、相态和缓冲体系对呋喃形成的影响，旨在为食品中呋喃的防控提供一定的理论基础，同时也为食品中其它危害物的研究提供方法借鉴。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

一水乳糖(≥99.0%)，呋喃(>98%)，D4 呋喃(>98%)，氨基酸标准品（色谱纯），果糖（分析纯），葡萄糖（分析纯）均购自美国 Sigma 试剂公司；苯丙氨酸(≥99.0%)，甘氨酸(≥99.0%)，丙氨酸(≥99.0%)，丝氨酸(≥99.0%)，乳糖（分析纯），蔗糖（分析纯）均购自北京索莱宝科技有限公司；蜡质玉米（WC）淀粉，购买自山东华农特种玉米开发有限公司；二甲基硅油，山东大易化工有限公司；磷酸二氢钠（分析纯），磷酸氢二钠（分析纯），磷酸（分析纯），均购自天津市化学试剂一厂；氯化钠（分析纯），购自天津市科威有限公司。

1.2 主要仪器设备

气相色谱-质谱联用仪 Agilent 6890-5975，美国 Agilent 公司；配备 HP-PLOT Q 色谱柱（30 m×0.32 mm×20 μm），美国 Agilent 公司；自动进样装置 Multi-Propose Sampler MPS，德国 Gerstel GmbH 公司；固相微萃取仪器，纤维萃取头（75 μm CAR/PDMS），美国 Supelco 公司；酸度计 Model 420A，美国 Thermo Orion 公司。高效液相色谱仪 LC-20，配备 SPD-20A 型紫外检测器，RF-20A 型示差检测器，日本岛津公司；Gmini C₁₈ 柱（250 mm×4.6 μm），Luna 5u NH₂ 柱（250 mm×4.6 μm），美国 Phenomenx 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计

表 1 2⁵⁻¹ 部分因子试验设计表

Table 1 Design matrix for 2⁵⁻¹ fractional factorial experiment

因素	水平		实验号															
	(-)	(+)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
时间/min	20	45	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
温度/°C	100	120	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-
pH	4	6	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
相态	液态	半固态	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
缓冲体系	盐酸-氯化钠	磷酸盐	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+

本实验选取了 2 个加工因素（灭菌温度和灭菌时间）和 3 个基质因素（pH 值，相态和缓冲体系），每个因素取 2 个水平来研究它们对呋喃生成的影响。因素和水平的选择基于如下考虑：鱼泥罐头中呋喃的产生主要发生在封盖灭菌阶段，现有的灭菌过程，多采用 121 °C，20 min 或 100 °C，45 min 两种工艺；未灭菌时鱼泥罐头 pH 值通常为 6.0 左右，如果添加果蔬等酸性营养成分，其 pH 值最低可达 3.0 左右；经检测，

未灭菌的鱼泥罐头（n=5）中含有 106.8~120.6 μg/g 的磷酸盐，磷酸盐是一种常用的肉类保水剂和 pH 缓冲剂，为了研究缓冲体系对呋喃生成的影响，实验还选取了盐酸-氯化钠缓冲体系作为对照；鱼泥呈半固态，粘度（n=5）为 4190~4200 Pa s，为了研究相态对呋喃生成的影响，实验在体系中添加 7.5% 的 WC 淀粉，构建半固态体系（已证明 WC 淀粉在蒸煮灭菌条件下几乎不会生成呋喃），同时选用水溶液构建液态体系作为

对照。利用 SAS 8.0 软件中的 ADX 模块, 设计了 2^{5-1} 的部分因子实验, 见表 1。

1.3.2 溶液的配制

1.3.2.1 缓冲溶液的配制

利用磷酸二氢钠(0.2 mol/L)、磷酸氢二钠(0.2 mol/L)及磷酸(1 mol/L)配制 pH 4.0 和 pH 6.0 的磷酸盐缓冲溶液; 利用氯化钠溶液(0.2 mol/L)和盐酸溶液配制 pH 4.0 和 pH 6.0 的盐酸-氯化钠缓冲溶液。

1.3.2.2 模型的构建

准确称取 8 份一水乳糖, 每份 9.00 g, 分别置于 8 个 50 mL 三角瓶中, 再准确称取 8 份苯丙氨酸, 每份 0.21 g, 分别置于这 8 个三角瓶中, 利用 4 种缓冲溶液进行溶解, 分为四组, 每组两个。溶解后每组中取一个加入 3.75 g WC 淀粉震荡混匀, 将 8 组溶液全部定容至 50 mL, 得到 8 个不同的乳糖-苯丙氨酸模型。以同样的方法, 分别配制乳糖-甘氨酸、乳糖-丙氨酸、乳糖-丝氨酸模型。

1.3.3 检测方法

1.3.3.1 呋喃检测

分别从这 8 个模型中移取 5 mL 置于 20 mL 的顶空瓶中, 其中, 每个样品中乳糖为 0.5 mmol/L, 氨基酸为 0.025 mmol, WC 淀粉为 7.5 % (m/V), 每组三个平行。依据表 1 的时间和温度在油浴锅中进行加热。加热后立即取出置于冰浴中至少 30 min, 漩涡震荡 2 min, 加入内标物 d_4 -呋喃, 更换隔垫, 4 °C 冰箱保存。

向样品中加入 5 mL 冷却的 20% NaCl, 密封后 40 °C 磁力搅拌加热 30 min 进行固相微萃取, 萃取后直接进样检测。GC 条件: 进样口温度: 200 °C; 升温程序: 起始温度为 50 °C, 保持 1 min, 后以 12 °C/min 升温速率升至 110 °C, 再以 5 °C/min 的速率升温至 225 °C, 保持 3 min。MS 的条件: 三重四级杆, EI 离子源, 电子能量 70 eV; 离子源温度: 230 °C, 扫描方式: 选择离子检测。定性离子: 呋喃 m/z 68, m/z 39; D4-呋喃 m/z 72, m/z 42。定量离子: 呋喃 m/z 68; D4-呋喃 m/z 72。

1.3.3.2 氨基酸检测

称取 1.12 g 样品, 加入 10 mL 80% 乙醇, 用玻璃匀浆器在冰浴上匀浆后全部转移至离心管中, 4000 r/min 离心 15 min, 收集上清液, 加入 10 mL 80% 乙醇复溶沉淀, 离心, 重复 2 次, 合并上清液; 旋转蒸发除去乙醇, 用超纯水定容至 50 mL, 过滤, 取上清液按反相高效液相色谱法^[10]测定氨基酸含量。

1.3.3.3 游离糖检测

称取 5.0 g 样品, 加入 25 mL 75% 乙醇, 用玻璃匀浆器在冰浴上匀浆后全部转移至离心管中, 超声 20

min, 4000 r/min 离心 15 min, 取上清液, 按反相高效液相色谱法^[11]测定游离糖含量。

1.3.4 数据分析

本实验的所有数据分析均采用 SAS 8.0 软件进行计算。

2 结果与讨论

2.1 模型中氨基酸种类及其与乳糖相对浓度的确定

表 2 金枪鱼泥中游离氨基酸和糖类的含量

Table 2 Content of free amino acids and carbohydrates in mashed tuna

序号	化合物	浓度/(mg/100g)±标准偏差
氨基酸		
1	天冬氨酸	4.26±0.17
2	谷氨酸	11.52±0.06
3	丝氨酸	10.34±0.59
4	精氨酸	4.36±0.11
5	甘氨酸	7.62±0.18
6	苏氨酸	3.55±0.13
7	脯氨酸	4.12±0.12
8	丙氨酸	13.09±0.56
9	缬氨酸	4.27±0.09
10	甲硫氨酸	3.73±0.14
11	半胱氨酸	13.89±0.56
12	异亮氨酸	2.17±0.35
13	亮氨酸	3.67±0.10
14	苯丙氨酸	25.62±1.47
15	赖氨酸	4.74±0.95
	总游离氨基酸	116.95±5.61
糖		
1	果糖	106.29±2.13
2	葡萄糖	135.12±3.79
3	蔗糖	417.61±12.53
4	乳糖	889.2±31.22
	总游离糖	1548.22±49.15

婴幼儿金枪鱼泥罐头是婴幼儿的常见辅食, 其中呋喃含量较高, 具有一定的代表性。为了使模型中的反应物更加接近真实食品体系, 实验选取未经灭菌的婴幼儿金枪鱼泥罐头为对象, 分析了其中游离氨基酸和糖类物质的浓度, 结果见表 2。表 2 中共检出 15 种游离氨基酸, 总游离氨基酸含量为 116.95 mg/100 g, 必需氨基酸占 37.64%。鱼泥中含量较高的游离氨基酸

有苯丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸,其他的氨基酸含量相差不大,较均衡。检出4种游离糖类物质,其中乳糖含量最高,占了57.43%,其次是蔗糖,这两种糖共占了84.41%,葡萄糖和果糖的含量较低。较高的乳糖和蔗糖含量可能源于金枪鱼泥罐头中的其它辅料,如奶粉等。

罐头灭菌过程中会发生一系列复杂的反应,如蛋白质的水解、氨基酸和糖类的美拉德反应、脂肪酸的氧化等,这些反应中的很多物质都是呋喃的前体或中间产物,其含量对体系中呋喃的生成有直接影响。为了简化实验,本研究忽略了这些成分对呋喃潜在的影响,根据灭菌前罐头中的主要游离糖类物质和主要游离氨基酸构建二元模型,研究基质条件和灭菌条件对模型中呋喃生成的影响。已有的报道中,研究糖-氨基

酸二元模型中呋喃形成时,反应物的摩尔浓度比多为1:1,而本实验所采用的氨基酸和乳糖的摩尔浓度比为1:25。这是根据未灭菌的金枪鱼泥中4种主要游离氨基酸(苯丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸)和乳糖的摩尔浓度比例决定的。

2.2 不同条件下模拟体系中呋喃的生成量

若使用全因子设计实验则为5因素2水平的 2^5 设计,即每个模拟体系需要36次实验,实现起来比较困难,而部分因子设计实验能在不丢掉主要信息的前提下减少实验次数,筛选出重要因子,相应的节约了时间和试验成本。根据表1的设计,4种模拟体系中,不同因素水平的实验结果见表3。

表3 2^{5-1} 部分因子试验设计中的呋喃含量

Table 3 Content of furan in 2^{5-1} fractional factorial experiment

实验号	呋喃含量/(ng/mL) (平均值±标准偏差)			
	乳糖-苯丙氨酸	乳糖-甘氨酸	乳糖-丙氨酸	乳糖-丝氨酸
1	0.50±0.12	0.17±0.04	0.10±0.04	0.11±0.05
2	0.56±0.09	0.53±0.11	0.12±0.02	0.10±0.03
3	1.04±0.13	1.24±0.20	0.54±0.08	0.72±0.03
4	6.41±0.28	9.97±0.35	7.74±0.17	7.65±0.18
5	0.38±0.06	0.44±0.12	0.11±0.05	0.11±0.05
6	8.02±0.22	8.07±0.22	7.95±0.26	16.35±0.18
7	6.73±0.32	12.91±0.32	7.16±0.26	10.20±0.22
8	6.57±0.25	12.94±0.43	8.82±0.30	8.98±0.20
9	0.10±0.03	0.13±0.04	<LOQ	0.15±0.05
10	0.64±0.10	1.01±0.08	0.61±0.14	0.74±0.11
11	0.82±0.08	1.82±0.16	0.68±0.14	0.87±0.15
12	1.64±0.15	1.68±0.18	2.73±0.14	3.50±0.23
13	0.63±0.12	1.47±0.18	0.41±0.08	0.15±0.05
14	0.37±0.06	0.36±0.08	0.28±0.06	2.71±0.12
15	0.52±0.06	1.69±0.15	0.30±0.06	0.64±0.08
16	16.24±0.42	20.37±0.45	8.95±0.33	13.68±0.40

由表3可知,乳糖-氨基酸模型中,在适宜的条件下,均可生成呋喃。除了在乳糖-丙氨酸模型内,9号实验中呋喃未达到定量限以外,其它体系中各实验组均检测到了不同浓度的呋喃。其中4、6、7、8、16号实验生成的呋喃相对较高,呋喃水平在6.13~20.82 ng/mL之间,其它各组中呋喃水平较低,在定量限下到3.73 ng/mL范围中。

2.3 模型中各因素不同水平对呋喃生成的影响

为了分析各因素在不同水平时对呋喃生成的影响,实验分别构建了四种模型中各因素的水平效应图(图1)。

由图1可知,在四种模型中,每种因素的2个水平对呋喃的生成有相似的影响。加热时间为45 min比加热20 min时生成的呋喃多,120 °C加热比100 °C加热生成的呋喃多,pH值为6比pH值为4时生成的呋喃多,液态(水溶液)体系比半固态(WC淀粉)体系生成的呋喃多,磷酸盐缓冲体系比盐酸-氯化钠缓冲体系生成的呋喃多。

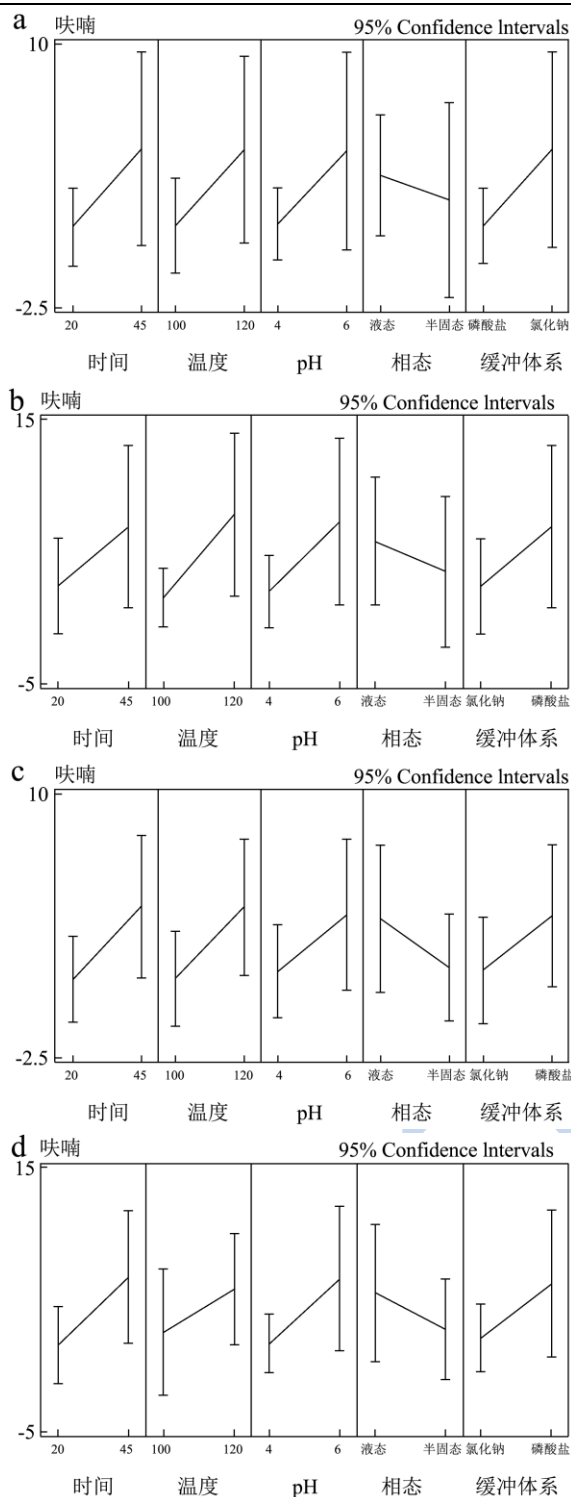


图1 4种乳糖-氨基酸模型中因子水平效应图

Fig.1 Effect diagram of factor levels in four types of lactose-amino acid models

注: a: 乳糖-苯丙氨酸模拟体系; b: 乳糖-甘氨酸模拟体系; c: 乳糖-丙氨酸模拟体系; d: 乳糖-丝氨酸模拟体系。

延长加热时间对呋喃的生成有促进作用,这在其它模型和真实食品中都有报道,如维生素C^[12],葡萄糖^[12]和果汁^[13]等。目前未见随加热时间延长,呋喃含量降低的报道。本实验结果也证明了这一点,可见在

密闭的环境中,呋喃一旦生成,很难降解或被其它反应所消耗,缩短加热时间可以有效减少呋喃的产生;高温能够促进呋喃生成,这在很多模型中已被证明^[6-7, 13],本实验结果表明在乳糖-氨基酸模型中,温度对呋喃的影响也是如此;pH值升高有利于呋喃的生成,这在很多一元或二元模型中也有报道,如在含有糖类和糖醇类的一元模型中^[10],随着pH的升高,多数糖类和糖醇类的裂解和烯醇化反会导致呋喃生成量的增加,只有蔗糖体系出现了相反的情况,这可能是由于蔗糖在酸性条件下更易水解,从而反应活性更强的缘故;在果糖、葡萄糖和乳糖与蛋白质的二元模型中^[10],较高的pH值也会促进呋喃的生成,这可能是因为在中性条件下,美拉德反应生成的Amadori化合物降解途径与酸性条件不同的缘故,前者更易生成呋喃的前体。然而对于抗坏血酸一元模型来说,较低的pH值反而会促进呋喃的生成。因此pH值对呋喃的影响与模型的组成密切相关,具体问题应该具体分析。液态(水溶液)体系比半固态(WC淀粉)体系生成的呋喃多,这很可能是因为在低粘度条件下呋喃前体分子更容易发生反应,而呋喃也更易挥发的缘故;已有报道在含有糖类和抗坏血酸的模型中,磷酸盐比柠檬酸缓冲剂更有利于呋喃的生成,磷酸盐离子对于糖类降解和美拉德反应有促进作用^[14],本研究的报道也证实了磷酸盐缓冲体系比盐酸-氯化钠模型更易生成呋喃。

2.4 模拟体系中各因素对呋喃的影响排序

利用SAS软件可以得到各模型的Pareto图,通过Pareto图可以知道各主效应及交互作用对呋喃生成影响的重要程度,如图2。

由图2可知,在乳糖-苯丙氨酸模型中,影响呋喃生成量的显著因素主次顺序为:时间>缓冲体系~温度>pH>pH*缓冲体系(Pr<0.05);在乳糖-甘氨酸模型中,影响呋喃生成量的显著因素主次顺序为:温度>pH值>缓冲体系~时间(Pr<0.05);在乳糖-丙氨酸模型中,对呋喃影响较大的依次是时间、温度、pH值和缓冲体系,但这些因素的影响并不显著;在乳糖-丝氨酸模型中,影响呋喃生成量的显著因素主次顺序为:时间>pH值>缓冲体系~温度(Pr<0.05)。

采用本实验设计,可以很清楚地看到因素间交互作用的影响,这在以前的呋喃影响因素研究中鲜有报道。在四种模型中,主效应的影响均比交互作用大,主效应中相态对呋喃生成的影响最小。因此,应将研究的重点和加工的控制点主要放在温度、pH值、缓冲体系和时间这四种影响因素上,半固体和液体状态对呋喃的生成量影响不大。

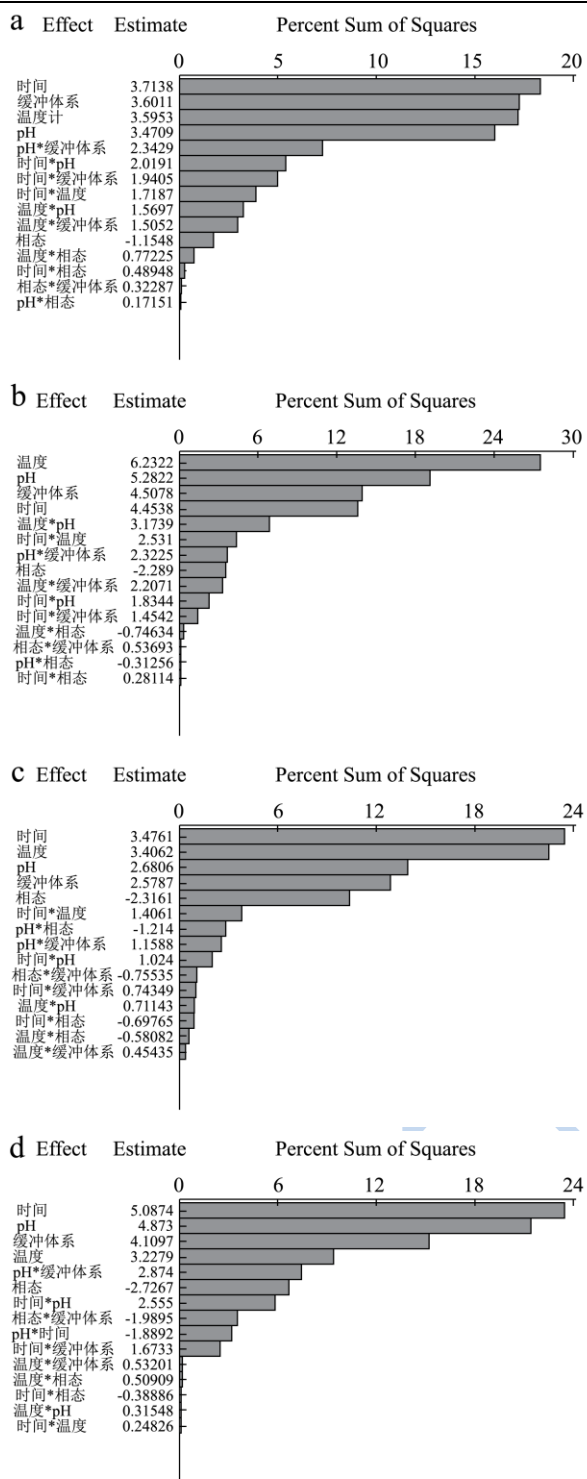


图 2 各因素对呋喃的影响排序图

Fig.2 Standardized Pareto chart showing the effects of individual factors on furan formation

注: a: 乳糖-苯丙氨酸模型; b: 乳糖-甘氨酸模型; c: 乳糖-丙氨酸模型; d: 乳糖-丝氨酸模型。

3 结论

3.1 本文基于封罐灭菌前的金枪鱼泥中糖类和氨基酸成分及含量, 构建了四种乳糖-氨基酸模型, 设计

了二水平部分因子实验, 系统地研究了加热时间、加热温度、pH 值、相态和缓冲体系对呋喃形成的影响。在所试四种模型中, 各因素对呋喃的影响有相似的规律, 即高温、长时间加热、中性环境、液态和磷酸盐促进呋喃的形成; 加热时间、加热温度、pH、缓冲体系对呋喃生成量的影响较大, 而相态的影响效果较小。

3.2 本实验中的模型在国内外呋喃研究中未见报道, 所得到的研究结果可为食品中呋喃的防控提供一定的理论基础; 实验模型的构建基于真实食品, 因素水平的选择也考虑了实际应用, 所采用的二水平部分因子设计可用较少的实验得到较全面的信息, 这些实验方法亦可为食品中其它危害物的研究提供借鉴。

参考文献

- [1] Owczarek-Fendor A, De Meulenaer B, Scholl G, et al. Importance of fat oxidation in starch-based emulsions in the generation of the process contaminant furan [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(17): 9579-9586
- [2] European Food Safety Authority (EFSA). Results on the monitoring of furan levels in food [J]. EFSA J, 2009, 304(6): 1-23
- [3] 高松柏. 国际婴幼儿食品研究新动态. 中国乳品工业, 2007, 35(4):36-39
- [4] GAO Song-bai. Recent research trends on infant food [J]. China Dairy Industry, 2007, 35(4): 36-39
- [5] Mesías-García M, Guerra-Hernández E, García-Villanova B. Determination of furan precursors and some thermal damage markers in baby foods: ascorbic acid, dehydroascorbic acid, hydroxymethylfurfural and furfural [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10): 6027-6032
- [6] John Gilbert, Hamide Z Şenyuva. Bioactive compounds in foods [M]. Oxford, UK, Blackwell Publishing, 2008
- [7] Limacher A, Kerler J, Condé-Petit B, et al. Formation of furan and methylfuran from ascorbic acid in model systems and food [J]. Food Additives and Contaminants. 2007, 24(S1): 122-135
- [8] Limacher A, Kerler J, Davidek T, et al. Formation of furan and methylfuran by maillard-type reactions in model systems and food [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(10): 3639-3647
- [9] Perez Locas C, Yaylayan V A. Origin and mechanistic pathways of formation of the parent furan-a food toxicant [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(22): 6830-6836
- [10] Owczarek-Fendor A, De Meulenaer B, Scholl G, et al. Furan formation in starch-based model systems containing

- carbohydrates in combination with proteins, ascorbic acid and lipids [J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 816-821
- [10] 高年发,李磊,邓旭衡,等.反相高效液相色谱法测定葡萄酒中23种氨基酸的研究[J].中国酿造,2011,227(2):155-157
GAO Nian-fa, LI Lei, DENG Xu-heng, et al. Determination of 23 free amino acids in wines by reversed phase liquid chromatography [J]. China Brewing, 2011, 227(2): 155-157
- [11] Zakharova A M, Grinshtein I L, Kartsova L.A. Determination of carbohydrates and sweeteners in foods and biologically active additives by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2013, 68(12): 1081-1084
- [12] Fan X. Formation of furan from carbohydrates and ascorbic acid following exposure to ionizing radiation and thermal processing [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20): 7826-7831
- [13] Fan X, Huang L, Sokorai K J. Factors affecting thermally induced furan formation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(20): 9490-9494
- [14] Xuesong Huang, Hanying Duan, Sheryl A. Barringer. Effects of buffer and temperature on formation of furan, acetic acid and formic acid from carbohydrate model systems [J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(8): 1761-1765