

# 顶空固相微萃取结合 GC-MS 测定酱油中的羟甲基糠醛衍生物

万博恺<sup>1</sup>, 李丹丹<sup>1</sup>, 倪辉<sup>1,2,3</sup>, 杨远帆<sup>1,2,3</sup>, 黄高凌<sup>1,2,3</sup>

(1. 集美大学食品与生物工程学院, 福建厦门 361021) (2. 福建省食品微生物与酶工程重点实验室, 福建厦门 361021) (3. 厦门市食品生物工程技术研究中心, 福建厦门 361021)

**摘要:**为研究市售酱油中羟甲基糠醛衍生物的含量差异及评估其安全性, 本文收集不同的酱油样品, 应用顶空固相微萃取(SPME)结合气相色谱-串联质谱分析(GC-MS)检测其中的羟甲基糠醛衍生物。结果表明, 从5种市售酱油中鉴定出3种羟甲基糠醛衍生物, 分别为糠醛、2-乙基-1-己醇和5-甲基糠醛。它们在3.33~666.67  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内线性关系良好, 检测限在 $3.33 \times 10^{-1}$   $\mu\text{g/L}$  以下, 定量限在3.33  $\mu\text{g/L}$  及以下。加标回收率实验表明, 对酱油直接进行SPME萃取分析回收率不符合国标要求, 而将酱油用蒸馏水稀释5倍后进行SPME萃取分析回收率在82.23%~115.04%之间, 日内准确度在93.31%~111.50%之间, 日间准确度范围在93.02%~115.91%之间, 日内精密性 $\leq 4.36\%$ , 日间精密性 $\leq 8.02\%$ 。五种酱油中糠醛含量在70.14~98.75  $\mu\text{g/L}$  之间, 2-乙基-1-己醇含量在66.61~79.20  $\mu\text{g/L}$  之间, 5-甲基糠醛含量在221.87~527.40  $\mu\text{g/L}$  之间。以上结果表明, 虽然不同酱油中羟甲基糠醛衍生物含量有显著差异, 但人们日常食用酱油的量, 并不足以导致产生羟甲基糠醛衍生物的不良反应。

**关键词:** 顶空固相微萃取; 气相色谱-串联质谱法; 酱油; 糠醛; 5-甲基糠醛; 2-乙基-1-己醇

文章编号: 1673-9078(2018)09-208-214

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.029

## Determination of Hydroxymethyl Furfural Derivatives in Soy Sauce by Headspace Solid-phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-mass Spectrometry

WAN Bo-kai<sup>1</sup>, LI Dan-dan<sup>1</sup>, NI Hui<sup>1,2,3</sup>, YANG Yuan-fan<sup>1,2,3</sup>, HUANG Gao-ling<sup>1,2,3</sup>

(1.College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)(2.Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering Technology of Fujian Province, Xiamen 361021, China)(3.Research Center of Food Biotechnology of Xiamen city, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** In order to assay the content of hydroxymethylfurfural derivatives and evaluate the safety of soy sauces, five soy sauces that were collected in the local market were analyzed for the hydroxymethyl furfural derivatives by headspace solid-phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS). As a result, three kinds of hydroxymethyl furfural derivatives, i.e., furfural, 5- methyl furfural and 2- ethyl -1- hexanol were identified. The linear regressive calibration curve was plotted within the concentration of 3.33~666.67  $\mu\text{g/mL}$  with the LOD of  $3.33 \times 10^{-1}$   $\mu\text{g/L}$  and the LOQ of 3.33  $\mu\text{g/L}$ . The original soy sauce showed that the spiked recovery range was out of the national standard, and whereas the soy sauce after 5-fold dilution with distilled water had the recovery range between 82.23%~115.04%, with the inter-day recovery range between 93.31~111.50%. The inter-day recovery rate was ranged from 93.02% to 115.91%. The inter-day and intra-day precisions were 4.36% and 8.02%, respectively. The furfural content in the five soy sauces was between 70.14~98.75  $\mu\text{g/L}$ , the 2-ethyl-1-hexanol content was between 66.61~79.20  $\mu\text{g/L}$ , and the 5-methyl furfural content was between 221.87~527.40  $\mu\text{g/L}$ . The above results indicated that the content of hydroxymethylfurfural derivatives were significantly different in different soy sauces. However, the daily consumption of soy sauce is safe because the intake of hydroxymethyl furfural derivatives is far below the bottom level to cause safety

收稿日期: 2018-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31271914)

作者简介: 万博恺 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品生物技术

通讯作者: 黄高凌 (1966-), 女, 副教授, 硕士, 研究方向: 食品生物化学和食品化学

problems.

**Key words:** solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; soy sauce; furfural; 5-methylfurfural; 2-ethyl-1-hexanol

羟甲基糠醛是含糖食品的常见成分,它是糖热降解和美拉德反应的产物<sup>[1,2]</sup>;并且容易热分解产生糠醛、2-乙基-1-己醇和5-甲基糠醛等衍生物<sup>[3]</sup>。其中,糠醛与2-乙基-1-己醇在我国是允许使用的食品香料<sup>[4]</sup>,而5-甲基糠醛是一种允许使用的食品添加剂<sup>[5]</sup>。但是,它们的过量使用都存在一定的安全隐患,如近年我国某医院的一个病例<sup>[6]</sup>,由于病人摄入大量糠醛类物质,导致其出现胸口痛、呕吐、抽筋、无法正常进食等症状。因此,对于食品中羟甲基糠醛及其衍生物含量进行监控及安全性评价是食品安排检测的重要内容。

酱油作为我们日常生活中所不能缺少的一种调味品,深受大家喜欢。它是一种以大豆或脱脂大豆、淀粉、小麦和食盐等材料,经过制油、发酵制成的具有特殊色、香、味的液体调味品<sup>[7,8]</sup>,其组成成分包括食盐、糖类、氨基酸、有机酸、色素及香料等<sup>[9]</sup>。相关研究对酱油中的羟甲基糠醛的含量进行的一些分析研究,但尚未针对其衍生物进行系统研究。羟甲基糠醛衍生物分子质量小,浓度低,挥发性强,其定量容易受到酱油基质的干扰,因此需要进行细致的样品前处理才能进行仪器分析<sup>[10]</sup>。近年来,肖昭竞<sup>[11]</sup>等研究发现顶空固相微萃取法(Head Space-Solid Phase Microextraction, HS-SPME)提取酱油中的挥发性成分(包括羟甲基糠醛)比液-液萃取技术(Liquid-Liquid Extraction, LLX)等样品前处理方式的结果更好。相欢等<sup>[12]</sup>也发现HS-SPME的样品前处理方法对酱油中各物质的萃取较为全面。

因此,为了评估酱油中羟甲基糠醛衍生物的含量及安全性,本文收集不同工艺生产的酱油产品,采用HS-SPME萃取、GC-MS分析的方法测定其中的羟甲基糠醛衍生物含量,为探究酱油中羟甲基糠醛衍生物的含量差异及对消费者健康的影响提供数据基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂、原料与仪器

古早酱油,海堤超级老抽,海堤特级生抽,海堤超级酱油,海堤精选酱油均购于厦门本地商场。

正构烷烃(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)、环己酮、糠醛、2-乙基-1-己醇、5-甲基糠醛、正己烷均购于美国Sigma-Aldrich公司;羟甲基糠醛购于南京爱里凯德化工有限公司。

QP-2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪和 Rtx-5MS

(60 m×0.32 mm×0.25 μm)色谱柱购于日本岛津公司;57330-U手动SPME进样器和75 μm CAR/PDMS萃取头购于美国Supelco公司;Labostar 7 TWF UV超纯水机购于德国西门子;RO-03A制冰机购于深圳市日欧制冷设备有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理与气相色谱质谱联用仪的分析操作条件

将固相微萃取头插入气相色谱进样口中解吸附3 min,载气的流量为3 mL/min,老化30 min。取25 mL水置于50 mL萃取瓶中,加入5 mL待测样品,再加入1 μg/mL的环己酮10 μL作为内标,然后将萃取瓶置于60 °C水浴锅中平衡5 min后,将已老化的萃取头插入萃取瓶中,吸附20 min。吸附完成后,将萃取头插入气相色谱进样口中解吸附3 min,按照如下操作进行GC-MS分析。

色谱条件:色谱柱为Rtx-5MS(60 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为高纯氦气(纯度99.999%),柱流量为3 mL/min,分流比为1:5。

升温程序:初始温度为40 °C并保持1 min,然后以5 °C/min升温至220 °C后保持1.5 min,进样口温度为250 °C。

质谱条件:离子源温度为250 °C,电离方式为EI,电离能量为70 eV,质谱接口温度为250 °C,SCAN模式扫描,离子碎片扫描范围在33~450 m/z之间。

#### 1.2.2 酱油中羟甲基糠醛衍生物的鉴定

对挥发性成分共采用了三种方式进行定性:

- (1) 利用质谱数据库(NIST08、NIST08s、FFNSC1.3)进行相似度检索、特征峰分析;
- (2) 通过正构烷烃计算待测物的保留指数,并参考有关文献报道的保留指数进行综合定性;
- (3) 与标准品的特征离子碎片和保留指数进行比较定性。

#### 1.2.3 羟甲基糠醛衍生物的定量标准曲线建立

标准品稀释采用内标溶液进行梯度稀释,内标为0.33 μg/mL的环己酮溶液。根据1.2.1节色谱条件、升温程序和质谱条件,在质谱SIM模式下进行分析。以糠醛、2-乙基-1-己醇和5-甲基糠醛含量为1、2、5、25、50、100、200 μg/mL对糠醛、2-乙基-1-己醇、5-甲基糠醛和环己酮峰面积比绘制标准曲线。

#### 1.2.4 方法检测限和定量限

在 GC-MS 仪器中, 信噪比通常作为衡量灵敏度的尺码, 也是 GC-MS 仪器的一个重要指标<sup>[13]</sup>。信噪比指标准物质在仪器上所出峰高与仪器的基线噪声之比, 将最低浓度的混合标准品溶液再向下稀释, 直到信噪比 $\geq 3$  时的标准品浓度为检测限, 而信噪比 $\geq 10$  时的标准品浓度为定量限<sup>[14]</sup>。

取 5 mL 空白样品, 添加 1  $\mu$ L 混合标准溶液 (糠醛、2-乙基-1-己醇、5-甲基糠醛混合标准品溶液, 10  $\mu$ g/mL) 和 10  $\mu$ L 1  $\mu$ g/mL 的内标环己酮溶液, 逐倍稀释至信噪比 $\geq 10$  和信噪比 $\geq 3$ 。

### 1.2.5 方法回收率

在测定样品的同时, 于同一样品中加入一定量的标准物质进行测定, 所得加标试样测量值与原样值和加标值之和之比即为回收率, 回收率的大小可反应实验数据的可靠性<sup>[15]</sup>。

选择羟甲基糠醛衍生物含量较低的海提超级酱油作为回收率测定样品。取 25 mL 酱油样品四份, 分别添加 4 个浓度 (25  $\mu$ g/mL、50  $\mu$ g/mL、100  $\mu$ g/mL、200  $\mu$ g/mL) 的混合标准溶液, 每个浓度平行测定 3 次, 通过测定羟甲基糠醛衍生物的含量, 计算样品中羟甲基糠醛衍生物的回收率。回收率的计算见式 (1-1)。

$$\text{回收率}(\%) = 100 \times \frac{\text{测量值}}{\text{原样值} + \text{加标值}} \quad (1-1)$$

### 1.2.6 方法准确度和精密度

准确度是体现测量值与实际值之间符合程度的一项重要指标, 通常用相对误差表示。而精密度是评价方法重复性的一项重要指标, 通常用相对标准偏差 (RSD) 来表示。通过日内和日间所测物的含量变化来评价定量方法的准确度和精密度, 从而反映样品的稳定性。日内变化是同一天测定 3 组平行混合标准品溶液, 计算其含量和误差。日间变化是连续 3 d 测定同一个混合标准品溶液, 每天测定一次, 计算含量和误差。准确度的计算见式 (1-2)。

$$\text{准确度}(\%) = 100 \times \frac{\text{测量值的平均值}}{\text{理论值}} \quad (1-2)$$

### 1.2.7 酱油中羟甲基糠醛衍生物含量的测定

运用本文建立的 HS-SPME/GC-MS 分析方法, 采

用加内标校正的外标法作为定量方法。对酱油样品中三种羟甲基糠醛衍生物进行检测分析, 重复检测 3 次。三种羟甲基糠醛衍生物分别通过相应的标准曲线进行准确定量。

### 1.2.8 数据统计方法

通过 Excel 2013(微软, 美国)进行统计学分析, SPSS 19.0 软件对不同酱油中羟甲基糠醛衍生物的含量进行显著性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 五种酱油中羟甲基糠醛衍生物的鉴定

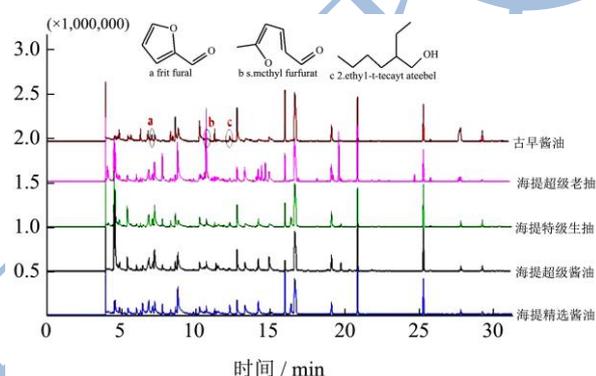


图 1 五种酱油样品中挥发性物质的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram (TIC) of the volatiles in different sauce samples

对不同酱油样品中的挥发性物质进行 GC-MS 分析, 得到挥发性物质的总离子流图 (图 1)。根据相似度检索、特征离子碎片分析和标准品对比, 从五种酱油中鉴定出糠醛、2-乙基-1-己醇和 5-甲基糠醛这三种羟甲基糠醛衍生物 (表 1)。

相关研究表明, 羟甲基糠醛在酸性条件下热分解产生糠醛和 5-甲基糠醛等衍生物<sup>[16]</sup>。此外, 肖昭竞等<sup>[11]</sup>用 HS-SPME/GC-MS 方法在几种市售酱油中均检测到糠醛、5-甲基糠醛与 2-乙基-1-己醇。本研究结果与前人鉴定出酱油中羟甲基糠醛衍生物具有一致性。

表 1 五种酱油样品挥发成分的鉴定结果

Table 1 Identification of volatile components in different soy sauce samples

序号	名称	名称	RTx-5MS		鉴定依据	特征离子碎片
			RI <sup>a</sup>	RI <sup>b</sup>		
1	Furfural	糠醛	828	827	MS R <sup>[17]</sup>	39 95
2	5-Methylfurfural	5-甲基糠醛	965	977	MS R <sup>[18]</sup>	53 109
3	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基-1-己醇	1029	1024	MS R <sup>[19]</sup>	57 83

注: Rtx-5 代表色谱柱的型号; RI<sup>a</sup> 是本研究测定值, RI<sup>b</sup> 为文献报道的数值。“R<sup>[n]</sup>”表示相应的参考文献。

### 2.2 五种酱油中羟甲基糠醛衍生物的标准曲线制定及灵敏度

以内标法定量,对三种羟甲基糠醛衍生物进行定量分析,对其在 3.33~666.67  $\mu\text{g/mL}$  范围内建立相应标准曲线,糠醛、2-乙基-1-己醇、5-甲基糠醛的标准曲线方程分别为  $Y=0.0148X-0.757$ ,  $Y=0.128X-7.935$ ,  $Y=0.00799X-1.700$ ,各回归方程的相关系数均大于 0.990,说明这 3 种羟甲基糠醛衍生物在线性范围内线性良好。另外,三种羟甲基糠醛衍生物的检测限及定

量限如表 2 所示,结果发现 2-乙基-1-己醇的检测限明显低于其它两种衍生物,这可能与 2-乙基-1-己醇的沸点有关,2-乙基-1-己醇沸点小,易挥发。三种羟甲基糠醛衍生物的检测限均小于  $3.33 \times 10^{-1} \mu\text{g/L}$ ,定量限均小于  $3.33 \mu\text{g/L}$ 。而林晓珊<sup>[20]</sup>等利用气相色谱-串联质谱法(GC-MS)对调味品中糠醛类物质进行测定,其方法的检测限为  $5 \mu\text{g/kg}$ ,本方法与之相比灵敏相似。

表 2 方法检测限和定量限

指标	糠醛/ $\mu\text{g/L}$	5-甲基糠醛/ $\mu\text{g/L}$	2-乙基-1-己醇/ $\mu\text{g/L}$
检测限	$3.33 \times 10^{-2}$	$3.33 \times 10^{-1}$	$4.17 \times 10^{-6}$
定量限	3.33	3.33	$6.67 \times 10^{-1}$

### 2.3 方法回收率

为保证实验结果的科学性和准确性,考虑到样品中糠醛和 2-乙基-1-己醇含量相对较低且相差不大,其回收率应选择加标 25  $\mu\text{g/mL}$ 、50  $\mu\text{g/mL}$ 、100  $\mu\text{g/mL}$  进行计算,5-甲基糠醛含量相对较高,其回收率应选择加标 50  $\mu\text{g/mL}$ 、100  $\mu\text{g/mL}$ 、200  $\mu\text{g/mL}$  进行计算。对各酱油原样进行回收率测定时发现,三种羟甲基糠醛衍生物回收率范围在 123.93%~285.52% 间(表 3~5)。而根据 GB/T 27404《实验室质量控制规范食品理化检测》<sup>[21]</sup>,当被测组分含量小于 0.1  $\text{mg/kg}$  时,其回收率范围应在 60%~120% 之间,可能是由酱油样品基质复杂导致,故将原样品进行稀释后再进行回收

率实验,发现稀释 5 倍后,三种羟甲基糠醛衍生物的回收率范围在 82.23%~115.04% (表 3~5) 之间,符合 GB/T 27404 检测要求。因此,确定对酱油样品用蒸馏水稀释 5 倍后再进行 SPME 萃取及 GC-MS 分析流程。

### 2.4 方法准确度和精密度

羟甲基糠醛衍生物的准确度和精密度测定结果如表 6 所示,3 种化合物日内的准确度范围在 93.31%~111.50% 之间,日间的准确度范围在 93.02%~115.91% 之间,日内的精密度 $\leq 4.36\%$ ,日间的精密度 $\leq 8.02\%$ 。而林晓珊<sup>[20]</sup>等人利用 GC-MS 研究调味品中的糠醛类物质,其日内精密度 $\leq 5\%$ ,由此可见本方法的准确度和精密度可靠。

表 3 酱油中糠醛稀释前后的回收率

名称	原样值/ $\mu\text{g/L}$	加标值/ $\mu\text{g/L}$	平均测量值/ $\mu\text{g/L}$	平均回收率/%
糠醛(未稀释)	70.14	25.00	122.00	128.23
		50.00	166.19	138.33
		100.00	308.69	181.43
糠醛(稀释后)	59.89	25.00	69.81	82.23
		50.00	96.57	87.88
		100.00	143.77	89.92

表 4 酱油中 5-甲基糠醛稀释前后的回收率

名称	原样值/ $\mu\text{g/L}$	加标值/ $\mu\text{g/L}$	平均测量值/ $\mu\text{g/L}$	平均回收率/%
5-甲基糠醛(未稀释)	226.83	50.00	343.07	123.93
		100.00	451.59	138.18
		200.00	775.00	181.57
5-甲基糠醛(稀释后)	212.91	50.00	240.53	91.49
		100.00	305.56	97.65
		200.00	401.59	97.26

表5 酱油中2-乙基-1-己醇稀释前后的回收率

Table 5 Recovery of 2-ethyl-1-hexanol in soy sauce (undiluted and after dilution)

名称	原样值/( $\mu\text{g/L}$ )	加标值/( $\mu\text{g/L}$ )	平均测量值/( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率/%
2-乙基-1-己醇 (未稀释)	66.61	25.00	167.11	182.42
		50.00	283.80	243.38
		100.00	475.71	285.52
2-乙基-1-己醇 (稀释后)	68.11	25.00	106.79	114.69
		50.00	135.87	115.04
		100.00	192.13	114.29

表6 方法准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision of analysis method

序号	名称	准确度/%		精密度 RSD/%	
		日内	日间	日内	日间
1	糠醛	93.31	93.17	4.36	4.99
2	5-甲基糠醛	105.95	108.63	2.23	4.52
3	2-乙基-1-己醇	111.50	115.91	2.86	8.02

### 2.5 五种酱油中羟甲基糠醛衍生物含量的测定

通过对五种市售酱油样品中羟甲基糠醛衍生物进行定量分析可知(表7),糠醛在海堤精选酱油中含量高达 98.75  $\mu\text{g/L}$ ,而在海堤超级酱油(70.14  $\mu\text{g/L}$ )中含量最低;2-乙基-1-己醇在海堤精选酱油中含量最高,为 79.20  $\mu\text{g/L}$ ,在海堤超级酱油中含量最低,为 66.61  $\mu\text{g/L}$ ;5-甲基糠醛在海堤超级老抽(527.40  $\mu\text{g/L}$ )中含量最高,在海堤超级酱油(226.83  $\mu\text{g/L}$ )中含量最低。通过比较发现海堤超级老抽中3种羟甲基糠醛衍生物的含量均较高,而海堤超级生抽中羟甲基糠醛衍生物的含量则较低。这可能与两种酱油的生产工艺密

切相关,由于老抽的发酵时间较一般酱油要长,随着发酵时间的延长,5-羟甲基糠醛含量会逐渐上升<sup>[22]</sup>。另外,有研究显示5-羟甲基糠醛在加工和贮藏过程中会热分解生成衍生物,因此海堤超级老抽中的羟甲基糠醛衍生物含量明显高于发酵时间较短的海堤超级生抽及其他酱油。羟甲基糠醛衍生物的安全摄入量参考 Klaus 等<sup>[23]</sup>人对5-羟甲基糠醛毒性和风险的研究,结果发现五种酱油中羟甲基糠醛衍生物含量远低于其安全摄入量,即以正常成年人体重 60 kg 计算,每天摄入羟甲基糠醛衍生物 5.8~6.0 g 以上才会引起不良反应,以羟甲基糠醛衍生物含量最高的海堤超级老抽为例计算,每天至少需要食用 8345.4 L 以上酱油才会引起不良反应,故日常食用酱油的量是安全的。

表7 五种市售酱油中羟甲基糠醛衍生物的测定结果

Table 7 Five commercially available sample results of HMF derivatives

样品名称	含量/( $\mu\text{g/L}$ )		
	糠醛	5-甲基糠醛	2-乙基-1-己醇
古早酱油	72.96 $\pm$ 1.77 <sup>b</sup>	237.37 $\pm$ 4.73 <sup>c</sup>	67.41 $\pm$ 0.39 <sup>b</sup>
海堤超级老抽	95.55 $\pm$ 9.73 <sup>a</sup>	527.40 $\pm$ 49.36 <sup>a</sup>	72.04 $\pm$ 3.65 <sup>b</sup>
海堤特级生抽	nd	221.87 $\pm$ 6.20 <sup>c</sup>	72.77 $\pm$ 1.82 <sup>b</sup>
海堤超级酱油	70.14 $\pm$ 2.67 <sup>b</sup>	226.83 $\pm$ 5.01 <sup>c</sup>	66.61 $\pm$ 3.33 <sup>b</sup>
海堤精选酱油	98.75 $\pm$ 12.28 <sup>a</sup>	304.50 $\pm$ 20.48 <sup>b</sup>	79.20 $\pm$ 4.37 <sup>a</sup>

注: nd 为浓度低于 50  $\mu\text{g/mL}$  或未检测到的物质; 每一列中, 不同的字母 (a, b, c) 代表数值间存在着显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

### 3 结论

本文应用 HS-SPME 结合 GC-MS 的方法对酱油中的羟甲基糠醛衍生物进行分析测定。从 5 种市售酱油中鉴定出糠醛、5-甲基糠醛和 2-乙基-1-己醇这 3 种羟

甲基糠醛衍生物; 确定样品前处理工艺为稀释 5 倍后进行 SPME 萃取及 GC-MS 分析; 不同酱油中 3 种羟甲基糠醛衍生物的含量差异显著, 其中糠醛含量范围在 70.14~98.75  $\mu\text{g/L}$ , 5-甲基糠醛含量在 221.87~527.40  $\mu\text{g/L}$  之间, 2-乙基-1-己醇含量在 66.61~79.20  $\mu\text{g/L}$  之

间,但正常食用酱油的量不足以导致安全隐患。

## 参考文献

- [1] Capuano E, Ferrigno A, Acampa I, et al. Effect of flour type on maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies [J]. *Food Research International*, 2009, 42(9): 1295-1302
- [2] 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  
ZENG Shi-tong, LU Bin-bin, LI Peng, et al. Analysis of the 5-hydroxymethylfurfural formation in maillard reaction system of alanine and glucose [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(4): 289-293
- [3] 汪辉,黎瑛,夏立新,等.高效液相色谱法测定葡萄干中糠醛类物质[J].*理化检验(化学分册)*,2014,50(11):1377-1381  
WANG Hui, LI Ying, XIA Li-xin, et al. HPLC determination of furfurals in raisins [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis*, 2014, 50(11): 1377-1381
- [4] GB/T 2760-2014,食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]  
GB/T 2760-2014, National Food Safety Standard Food Additives Standard [S]
- [5] 任呼博,别振英,朱友,等.超高效液相色谱法同时测定烟用香精料液中的糠醛、5-羟甲基糠醛与 5-甲基糠醛[J].*分析测试学报*,2015,34(11):1291-1295  
REN Hu-bo, BIE Zhen-ying, ZHU You, et al. Simultaneous determination of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural in cigarette fragrances by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(11): 1291-1295
- [6] 吴惠勤,林晓珊,黄芳.气相色谱/质谱法在抢救病人中的应用[C].*中国质谱学会第七届学术交流会议论文集*.杭州:2003: 167-170  
WU Hui-qin, LIN Xiao-shan, HUANG Fang. Application of gas chromatography/mass spectrometry in rescuing patients [C]. *The 7th Academic Exchange Conference of China Mass Spectrometry Society*. Hangzhou: 2003: 167-170
- [7] Katayama H, Tatemichi Y, Nakajima A. Simultaneous quantification of twenty Amadori products in soy sauce using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2017, 228: 279-286
- [8] 冯云子.高盐稀态酱油关键香气物质的变化规律及形成机理的研究[D].广州:华南理工大学,2015  
FENG Yun-zi. The Evolution and formation mechanism of key aroma compounds during the process of high-salt liquid fermentation soy sauce [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [9] 赵吉兴.红曲红色素在酱油增色方面的应用研究[J].*中国酿造*,2012,31(8):132-135  
ZHAO Ji-xing. Application research on red monascus pigment of color enhancement on soy sauce [J]. *China Brewing*, 2012, 31(8): 132-135
- [10] 刘非,杜丽平,肖冬光.酱油挥发性成分固相微萃取条件的优化[J].*食品与发酵工业*,2017,43(7):70-75  
LIU Fei, DU Li-ping, XIAO Dong-guang. Optimization of extraction conditions for volatile compounds in soy sauce by solid-phase microextraction [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(7):70-75
- [11] 肖昭竞,李根容,段云鹏,等.酱油香精和焦糖中挥发性成分分析[J].*精细化工*,2009,26(12):1200-1205  
XIAO Zhao-jing, LI Gen-rong, DUAN Yun-peng, et al. Analysis of volatile components from essence of soy sauces and caramels [J]. *Fine Chemicals*, 2009, 26(12): 1200-1205
- [12] 相欢,尹文颖,崔春.SPME-DSE 联用分析不同固形物浓度发酵对酱油香气物质的影响[J].*现代食品科技*,2016,32(10):259-267  
XIANG Huan, YIN Wen-ying, CUI Chun. Effects of different concentrations of solids during fermentation on thearoma compounds of soy sauce assessed by SPME-DSE [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(10): 259-267
- [13] 赵迎晨,梁晶,毛森,等.三重四级杆气相色谱-质谱联用仪检出限评定方法[J].*上海计量测试*,2016,43(3):12-13  
ZHAO Ying-chen, LIANG Jin, MAO Sen, et al. An evaluation method for the detection limit of triple quadrupole gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Shanghai Measurement and Testing*, 2016, 43(3): 12-13
- [14] 田强兵.分析化学中检出限和测定下限的探讨[J].*化学分析计量*,2007,16(3):72-73  
TIAN Qiang-bing. Discussion on detection limit and lower limit of determination in analytical chemistry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2007, 16(3): 72-73
- [15] 吴香皎.加标回收率及质量控制图在环境监测实验室中的应用[J].*资源节约与环保*,2016,2:119-120  
WU Xiang-jiao. Application of recovery rate and quality control chart in environmental monitoring laboratory [J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2016, 2: 119-120
- [16] 张玉玉,宋弋,李全宏.食品中糠醛和 5-羟甲基糠醛的产生

- 机理、含量检测及安全性评价研究进展[J].食品科学,2012, 33(5):275-280
- ZHANG Yu-yu, SONG Yi, LI Quan-hong. A review on formation mechanism, determination and safety assessment of furfural and 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in foods [J]. Food Science, 2012, 33(5): 275-280
- [17] Pripdeevech P, Machan T. Fingerprint of volatile flavour constituents and antioxidant activities of teas from Thailand [J]. Food Chemistry, 2011, 125(2): 797-802
- [18] Fanaro G B D R, Santillo A G. Evaluation of  $\gamma$ -radiation on Oolong tea odor volatiles [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(8): 1152-1156
- [19] ZHU J, CHEN F, WANG L, et al. Comparison of aroma-active volatiles in Oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(34): 7499-7510
- [20] 林晓珊,黄晓兰,吴惠勤,等.气相色谱-串联质谱法快速测定调味品中 3 种糠醛类物质[J].分析测试学报,2012,31(11): 1345-1351
- LIN Xiao-shan, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin, et al. Determination of three furfurals in condimen by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(11): 1345-1351
- [21] GB/T 27404-2008,实验室质量控制规范食品理化检测 [S] GB/T 27404-2008, Laboratory quality control specification Food Physical and Chemical Testing [S]
- [22] 郭天鑫.5-羟甲基糠醛的检测方法及其在食品中产生研究 [D].天津:天津科技大学,2010
- GUO Tian-xin. Study on the detection method of 5-hydroxymethylfurfural and its generation in foods [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010
- [23] Abraham K, Gürtler R, Berg K, et al. Toxicology and risk assessment of 5-hydroxymethylfurfural in food [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2011, 55(5): 667-678