

3 种添加物抑制模拟体系中羟甲基糠醛 (HMF) 的形成

欧隽滢¹, 江楷煜², 高瑜悦², 张延杰³, 黄才欢²

(1. 暨南大学食品安全与营养研究院, 广东广州 510632) (2. 暨南大学食品科学与工程系, 广东广州 510632)
(3. 中山洪力健康食品产业研究院有限公司, 广东中山 528430)

摘要: 根据羟甲基糠醛 (HMF) 形成途径, 首先在由其不同反应前体物质构成的模拟反应体系中, 研究了碳酸氢钠、碳酸氢铵、食盐、硫酸铝钾和硫酸铝铵对各体系中 HMF 形成的影响。结果表明: 当碳酸氢钠和碳酸氢铵添加量为 2.00 mg/mL 时, 美拉德、果糖反应体系中 HMF 的生成量均显著下降, 分别为 5.01、3.02 mg/L 和 3.30、17.52 mg/L; 在美拉德、葡萄糖、果糖和蔗糖反应体系中添加 0.60 mg/mL 硫酸铝钾时, 体系中的 HMF 均明显增高, 分别为 80.53、13.02、265.02 和 310.11 mg/L, 最大增幅为对照组的 620.26 倍; 而硫酸铝铵处理组 HMF 的增幅可高达 197.00 倍。而后考察了 5 种添加物对饼干中 HMF 的影响, 证实碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐显著降低了饼干中的 HMF 含量, 最大降幅为 35.34%。然而, 即使在添加了食盐、碳酸氢钠和碳酸氢铵的情况下, 硫酸铝钾和硫酸铝铵 (0.10 g/80.00 g 面粉) 仍使饼干中 HMF 含量增加 62.41% 和 55.64%。综上所述, 碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐在模拟体系和饼干中显著减少 HMF 形成; 硫酸铝钾和硫酸铝铵则大幅增加 HMF 生成量。结果进一步支持了国家限制含铝膨松剂使用的合理性。

关键词: HMF; 膨松剂; 糖; 模拟体系; 饼干

文章编号: 1673-9078(2021)07-286-293

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.1200

Reduction of Hydroxymethylfurfural (HMF) *via* Three Additives in Model Reaction System

OU Juan-ying¹, JIANG Kai-yu², GAO Yu-yue², ZHANG Yan-jie³, HUANG Cai-huan²

(1. Institute of Food Safety & Nutrition, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(2. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(3. Zhongshan Hongli Health Food Industry Research Institute Co. Ltd., Zhongshan 528430, China)

Abstract: Sodium bicarbonate, ammonium bicarbonate, table salt, potassium aluminium sulphate, and ammonium aluminium sulphate were used to investigate their effect on hydroxymethylfurfural (HMF) formation in four model reaction systems based on HMF formation pathways. Results indicated that in the Maillard reaction (glucose-glycine) and fructose-heating models, HMF content decreased significantly and their values were 5.01, 3.02 mg/L and 3.30, 17.52 mg/L with addition of 2.00 mg/mL sodium bicarbonate and ammonium bicarbonate, respectively. However, in the Maillard reaction, glucoses- fructose- and sucrose-heating models, HMF content were 80.53, 13.02, 265.02 and 310.11 mg/L after 0.60 mg/mL potassium aluminium sulphate treatment, respectively. Compared to control, there was 620.26-fold increase in HMF content. In biscuits, HMF content could be also decrease by sodium bicarbonate, ammonium bicarbonate, and table salt and the maximum reduction was 35.34%. The potassium aluminium sulphate and ammonium aluminium sulphate could remarkably increase HMF formation, although sodium bicarbonate, ammonium bicarbonate, and table salt were presented. When added with 1.00 g/80.00 g flour, potassium aluminium sulphate and ammonium aluminium sulphate could induce the 62.41% and 55.64% increase of HMF content, respectively. Since the

引文格式:

欧隽滢, 江楷煜, 高瑜悦, 等. 3 种添加物抑制模拟体系中羟甲基糠醛 (HMF) 的形成[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 286-293

OU Juan-ying, JIANG Kai-yu, GAO Yu-yue, et al. Reduction of hydroxymethylfurfural (HMF) *via* three additives in model reaction system [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 286-293

收稿日期: 2020-12-25

基金项目: 广东省科技计划项目 (2018B050502008); 中山火炬现代产业工程技术研究院创新中心项目 (2019CY01002); 广东省自然科学基金 (2018A030313064); 中国博士后科学基金 (2020M673077)

作者简介: 欧隽滢 (1992-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品安全

通讯作者: 黄才欢 (1976-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全

dietary HMF can be transformed to carcinogen 5-sulfoxymethylfurfural in body, the finding of the present research could support the national regulation for limiting use of potassium aluminium sulphate and ammonium aluminium sulphate as the raising agents in bakery foods.

Key words: HMF; leavening agent; sugars; reaction model; biscuits

热加工是食品制作的一种主要加工方式,但过度热加工不仅破坏营养素,而且产生有害物质,如5-羟甲基糠醛(HMF)、丙烯酰胺、杂环胺、氯丙醇、活泼羰基化合物、晚期糖基化终末产物(AGEs)等^[1-5]。食品添加剂是为改善食品品质和色、香、味,以及为防腐、保鲜和加工工艺的需要而加入食品中的人工合成或者天然物质。基于安全考虑,食品添加剂对有害物质形成的影响近年报道较多。研究发现,食盐影响油脂产生氯丙醇:当添加量较低时,随着其浓度的增加,氯丙醇形成量增加;进一步增加氯化钠浓度,氯丙醇反而下降。在油酸甘油酯、猪油和鸡油的模拟反应体系中,食盐促进氯丙醇生成的最有效剂量分别是7.00%、20.00%和10.00%^[6,7]。活泼羰基化合物如乙二醛、丙酮醛是丙烯酰胺和晚期糖基化终末产物(AGEs)形成的前体,膨松剂碳酸氢铵促进面包、曲奇等焙烤食品中乙二醛和丙酮醛的形成^[8],并显著增加丙烯酰胺含量:当面包中碳酸氢铵添加量分别为0.40和1.60 g/100.00 g时,丙烯酰胺含量分别增加17.00和88.00倍^[9]。碳酸氢钠同样促进丙烯酰胺的形成。在挤压膨化食品中(含水量22.00%~26.00%),添加0.10 g/100.00 g的碳酸氢钠使丙烯酰胺含量增加2.00~3.50倍^[10]。

鉴于一些食品添加剂可能产生负面作用,国家对食品添加剂的管理越来越严格。如2014年,国家卫生计生委等5部门联合印发的《关于调整含铝食品添加剂使用规定的公告》,限制了硫酸钾铝、硫酸铝铵等膨松剂的应用范围。主要原因是长期摄入铝会对人体产生慢性毒作用,包括神经毒性、生殖毒性和肝脏毒性^[11],影响人的神经系统和人的脑细胞等代谢,以及儿童生长和智力发育^[12]。但是,基于食品添加剂影响有害物质形成而被限制使用的例子在国内还不多见。但欧洲要求更为严格,如欧洲食品安全局经过10多年的评估,2017年出台了食品中丙烯酰胺控制法规(Commission Regulation (EU) 2017/2158),要求食品企业减少碳酸氢铵等膨松剂用量或采用其替代品^[13]。

5-羟甲基糠醛(HMF)是热加工食品中含量较高的一种内源有害物,广泛存在于焙烤食品、干果和焦糖制品中^[1,14]。高剂量的HMF对人体横纹肌、内脏、基因和神经等具有毒副作用,对皮肤、眼睛、上呼吸道及粘膜具有刺激和损伤作用,并通过醛基与人体蛋白(DNA)的氨基或巯基反应,影响细胞功能和生长,影响正常代谢^[15,16]。但低剂量的HMF却具有抗氧化、

抗肿瘤细胞增殖、改善血液流变学、抗心肌缺血、调节Ca²⁺平衡、抗酪氨酸酶等生物活性^[15]。10年前Monien等发现,磺基转移酶可将HMF转化为具有致癌活性和基因毒性的5-亚磺酰甲基糠醛^[17],该酶广泛存在于人和动物体内。因此,摄入高剂量的HMF可能导致人体产生各种癌变,如肝癌、结肠癌等^[18]。2015年欧洲食品安全局正式确认了5-亚磺酰甲基糠醛的致癌活性^[19]。因此,近年来,食品中HMF的安全性问题成为国际研究热点。

焙烤、油炸、膨化等高温加工食品因其食用量大,HMF含量高而成为人体HMF的重要来源。目前人们对HMF的形成途径已基本清楚,主要来自自己糖脱水,或丙酮醛和甘油醛通过羟醛缩合反应后产生HMF^[20]。其形成受糖类、加工温度、pH、水分活度、二价或三价阳离子以及酚类物质等的影响^[20],但有关食品膨化剂等添加物的影响鲜见报道。

碳酸氢铵、碳酸氢钠是焙烤、膨化食品中常用的膨松剂;食盐可使面筋质地变细密,增强面筋的立体网状结构,易于扩展延伸,并作为咸味剂而广泛添加到面团中^[21]。因此,本研究以焙烤、膨化食品的主要内源化学污染物HMF为对象,采用形成HMF的不同前体物质(葡萄糖、果糖和蔗糖)构建模拟反应体系,考察膨松剂碳酸氢铵和碳酸氢钠、食盐对HMF形成的影响,并以饼干为代表在食品中进行验证。硫酸铝钾和硫酸铝铵过去一直作为膨松剂允许在小麦粉及其制品、虾味片、焙烤食品、膨化食品等(GB2760-2011)或焙烤食品、油炸面制品、面糊、虾味片等(GB2760-2014)食品中使用^[22,23],但国家卫生计生委等5部门联合印发的《关于调整含铝食品添加剂使用规定的公告》(2014年第8号)已禁止其在小麦粉及其制品(除油炸面制品、面糊、裹粉、煎炸粉外)中使用。为了进一步评价这两种含铝膨松剂的负面效果,为国家的规定提供更多依据,本研究一并将其纳入进行研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

低筋面粉(五得利面粉集团有限公司)、起酥油,购于广州市暨南大学兴安超市;葡萄糖、果糖、蔗糖、甘氨酸、食盐、碳酸氢钠、碳酸氢铵、硫酸铝钾、硫

酸铝铵, 分析纯, 百灵威科技有限公司; 羟甲基糠醛 (HMF), 99%纯度, 百灵威科技有限公司; 甲醇, 色谱纯, Mallinckrodt Baker 公司; 不锈钢试管 (25.00 mL) 为实验室定制品。

LC-20AT 高效液相色谱仪 (配备 SPD-M20A 光电二极管阵列检测器), 日本岛津有限公司; 磁力加热搅拌器 (DF-II 型集热式), 江苏省金坛市医疗仪器厂; 离心机 (KDC-12), 安徽中科中佳科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 5 种添加物对不同前体物质形成 HMF 的影响

按照 Zhang 等的方法设置 4 个模拟反应体系^[24]: 葡萄糖/甘氨酸 (美拉德反应体系)、葡萄糖、果糖、蔗糖 (各成分浓度均为 1.00 mM), 研究不同浓度的碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐 (2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mg/mL), 以及硫酸铝钾和硫酸铝铵 (0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mg/mL) 对 HMF 形成的影响。将总体积为 5.00 mL 的反应混合物置于不锈钢试管中, 在 160 °C 油浴中反应 15 min, 冰水浴冷却后用去离子水定容至 10.00 mL, 经 0.45 μm 水相微孔滤膜过滤, 采用 HPLC 法测定 HMF 含量^[25]。

HPLC 色谱条件: 色谱柱为 ZORBAX SB-Aq (4.60×250.00 mm, 5.00 μm), 流动相为甲醇-水 (5:95, V/V), 0.60 mL/min 流速等度洗脱 40 min, 检测波长 284 nm, 柱温 40 °C, 进样量 10.00 μL。并以去离子水配制 6.25~100.00 mg/L 的 HMF 系列标准溶液, 制作标准曲线, 外标法定量。

1.2.2 五种添加物对饼干中 HMF 形成的影响

饼干制作: 参考 Van Der Fels-Klerx 等^[26]的方法制作饼干。面团配方: 小麦面粉 80.00 g, 精炼棕榈油 20.00 g, 蔗糖 35.00 g, 水 17.60 g。碳酸氢钠、碳酸氢铵、食盐、硫酸铝钾和硫酸铝铵的添加量见表 1。首先在不锈钢盆中将蔗糖和添加物用水分别溶解, 再与起酥油充分混合, 加入面粉和剩余水制成面团, 用压面机压面 5 次后, 切成 3.00 cm×5.00 cm×0.30 cm 形状面饼片, 190 °C 烘烤 10 min 后, 将饼干取出置于干燥器中冷却。根据 Zou 等的方法^[27]提取饼干中的 HMF。取 5.00 g 饼干粉末, 用 20.00 mL 80% 甲醇水溶液连续超声强化提取。每次提取 30 min, 样品液在 3000.00 g 下离心 20 min, 收集上清液; 对沉淀进行第二次提取, 重复三次后, 合并上清液。在 60 °C 下减压浓缩, 除去水和甲醇, 得残留物; 加入 2.00 mL 蒸馏水溶解残留物, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 按 1.2.1 中的方法, 采用 HPLC 法检测 HMF 含量。

1.2.3 饼干水提液 pH 的测定

按 Huang 等^[28]的方法获得饼干水提液。称取 1.00 g 饼干粉末于离心管中, 加入 5.00 mL 水, 超声提取 20 min, 3000.00 g 离心 20 min, 取上清液, 再加 2.00 mL 水重复提取 2 次, 合并上清液, 用 pH 计测定提取液样品的 pH。

1.3 数据处理

以上各项测试均重复 3 次, 采用 SPSS 17.0 软件系统进行统计学分析, 实验数据以平均数±SD 表示。在 5.00% 水平下, 采用 Duncan 多重比较分析处理间显著性差异。

表 1 饼干配方

Table 1 Biscuit formulations

序号	面粉	起酥油	蔗糖	水	食盐	碳酸氢钠	碳酸氢铵	硫酸铝钾	硫酸铝铵
0	80.00	20.00	35.00	17.60	0	0	0	0	0
1	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0.40	0	0
2	80.00	20.00	35.00	17.60	0	0.80	0.40	0	0
3	80.00	20.00	35.00	17.60	2.00	0.80	0.40	0	0
4	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0	0.40	0	0
5	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	1.60	0.40	0	0
6	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0	0	0
7	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0.80	0	0
8	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0.40	0.05	0
9	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0.40	0.10	0
10	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0.40	0	0.05
11	80.00	20.00	35.00	17.60	1.00	0.80	0.40	0	0.10

注: 配方中所有成分的用量单位都为 g。

2 结果与分析

2.1 碳酸氢钠对模拟反应体系中 HMF 形成的影响

由图 1 可知,在美拉德和果糖反应体系中,碳酸氢钠显著抑制 HMF 形成,添加量为 2.00 mg/mL 时,体系中的 HMF 的生成量分别为 5.01、3.02 mg/L,与对照组相比分别下降 3.06 和 8.68 倍;随着添加量的增大, HMF 生成量进一步降低。其原因可能是由于碳酸氢钠的水解,提高了体系的 pH,不利于美拉德反应中间体薛夫碱的形成和 3-脱氧奥苏糖脱水转化为 HMF^[29]。同时,碳酸氢钠的钠离子可能和钾离子相似,抑制 HMF 形成^[21]。对于果糖体系,呋喃果糖阳离子是产生 HMF 的关键步骤,酸性条件下有利于其形成,而碱性的碳酸氢钠则抑制了呋喃果糖阳离子的产生,从而导致 HMF 含量下降。

在葡萄糖体系中,随着碳酸氢钠添加量的增加, HMF 的生成量增加。碳酸氢钠添加量为 6.00 mg/mL 时 HMF 达到最高值 17.23 mg/L,为对照(无添加物)的 3.31 倍。进一步增加碳酸氢钠添加量, HMF 含量开始下降。当碳酸氢钠添加量为 10.00 mg/mL 时, HMF 形成量与对照相当(图 1)。其原因可能是在弱碱性环境下,有利于葡萄糖异构化为果糖,而果糖形成 HMF 的能力显著高于葡萄糖^[21]。如前所述,如果碳酸氢钠添加过量,则使 pH 增高,从而抑制呋喃果糖阳离子的形成和 3-脱氧奥苏糖的脱水,导致 HMF 形成下降。而蔗糖的水解需要在酸性条件下才能进行,碱性的碳酸氢钠不能促进蔗糖水解为果糖和葡萄糖,因而碳酸氢钠对蔗糖形成 HMF 无影响(图 1)。

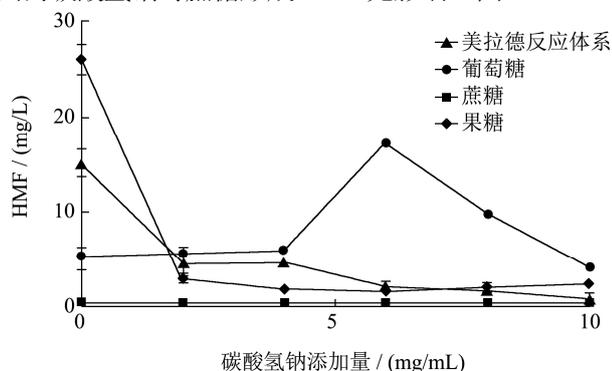


图 1 碳酸氢钠对 4 个模拟反应体系中 HMF 形成的影响
Fig.1 Effects of sodium bicarbonate on HMF formation in four model reaction systems

注: 160 °C, 15 min。图 2~4 同。

2.2 碳酸氢铵对模拟反应体系中 HMF 形成的影响

与无添加物的对照组相比,碳酸氢铵降低所有模拟反应体系中 HMF 含量(图 2)。当添加量为 2.00 mg/mL 时,碳酸氢铵在美拉德、葡萄糖和果糖反应体系中都显著抑制 HMF 形成, HMF 含量分别 3.30、1.61 和 17.52 mg/L,下降 4.64、3.28 和 1.49 倍。碳酸氢铵对果糖体系中 HMF 的抑制效果呈剂量效应。但在美拉德和葡萄糖反应体系中,添加量为 4.00~6.00 mg/mL 时,碳酸氢铵会略微促进 HMF 形成(与 2.00 mg/mL 的添加量相比),而后含量下降。蔗糖体系中形成的 HMF 量很低,碳酸氢铵抑制其形成(图 2)。碳酸氢铵水解后呈弱碱性,有利于葡萄糖烯醇化进而转化为果糖,促进 HMF 形成;但是, NH₄⁺对 HMF 形成的抑制效果^[29]可能发挥了主要作用,从而导致美拉德反应、葡萄糖和果糖模拟反应体系中的 HMF 含量下降。

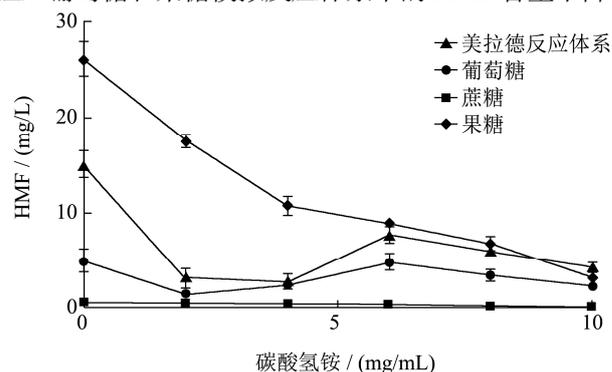


图 2 碳酸氢铵对 4 个模拟反应体系中 HMF 形成的影响
Fig.2 Effects of ammonium bicarbonate on HMF formation in four model reaction systems

2.3 食盐对模拟反应体系中 HMF 形成的影响

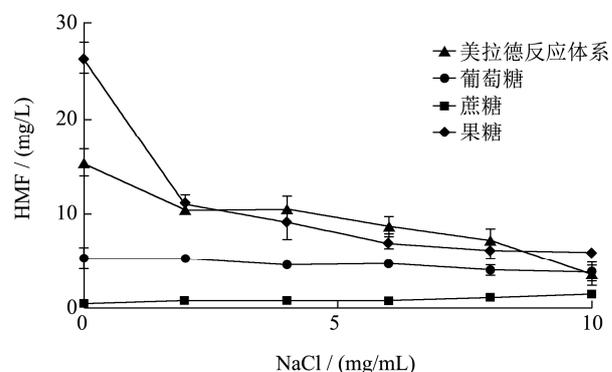


图 3 食盐对 4 个模拟反应体系中 HMF 形成的影响
Fig.3 Effects of table salt on HMF formation in four model reaction systems

由图 3 可知,在美拉德、葡萄糖与果糖反应体系中,食盐的添加均抑制 HMF 的生成,且呈剂量依赖关系。当添加量为 4.0 mg/mL 时,HMF 生成量分别为 7.21、1.52 和 9.03 mg/L,分别比对照组下降 52.88%、70.77%和 65.40%。在蔗糖体系中,其 pH 值趋于中性,酸水解难以发生,因此该体系中 HMF 的生成量是四个体系中最低的(图 3)。以上结果表明,食盐在焙烤食品中除改善口感和面团结构外,还具有抑制 HMF 形成的作用。

2.4 铝盐对模拟反应体系中 HMF 形成的影响

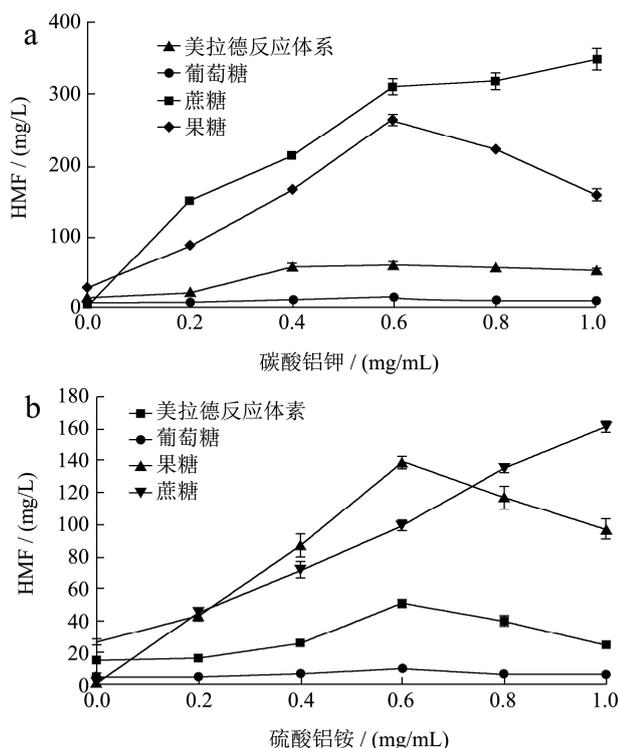


图 4 硫酸铝钾 (a) 和硫酸铝铵 (b) 对 4 个模拟反应体系中 HMF 形成的影响

Fig.3 Effects of potassium aluminium sulphate (top) and ammonium aluminium sulphate on HMF formation in four model reaction systems

由图 4 可知,硫酸铝钾在 4 个模拟反应体系中均显著促进 HMF 形成。在蔗糖模拟体系中,硫酸铝钾的促进效果最明显,且呈剂量效应;当添加量达到 1.00 mg/mL 时,HMF 形成量为 348.30 mg/L,是对照组的 696.60 倍。在其它 3 个反应体系中(美拉德、葡萄糖和果糖反应体系),HMF 形成量在硫酸铝钾添加量为 0.60 mg/mL 时达到峰值,分别为 80.52、13.00 和 265.03 mg/L,是对照组的 5.26、2.50 和 10.15 倍。硫酸铝铵也显著促进 HMF 的形成,且对蔗糖形成 HMF 的促进效应最强。当添加量为 1.00 mg/mL 时,HMF 形成量是 161.41 mg/L,是对照组的 322.82 倍。在其它 3 个

反应体系中(美拉德、葡萄糖和果糖反应体系),HMF 在硫酸铝铵添加量为 0.60 mg/mL 时达到峰值,分别为 50.92、9.94 和 139.31 mg/L,是对照组的 3.33、1.91 和 5.34 倍。

与碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐处理组比较,硫酸铝钾和硫酸铝铵大幅增加 HMF 生成量。在最低剂量组(2.00/0.20 mg/mL),硫酸铝钾处理组的 HMF 含量分别是碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐的 4.22、6.39、2.05 倍(美拉德反应体系),1.24、4.19、1.31 倍(葡萄糖反应体系),29.00、4.97、8.13 倍(果糖反应体系),300.60、250.50、250.50 倍(蔗糖反应体系)。在最高剂量组(10.00/1.00 mg/mL),硫酸铝钾处理组的 HMF 含量分别是碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐处理组的 46.55、11.64、14.22 倍(美拉德反应体系),2.21、3.88、2.58 倍(葡萄糖反应体系),64.28、48.70、27.71 倍(果糖反应体系),696.60、1161.00、248.79 倍(蔗糖反应体系)。在最低剂量组,硫酸铝铵处理组的 HMF 含量分别是碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐处理组的 3.34、5.06、1.62 倍(美拉德反应体系),1.00、3.38、1.06 倍(葡萄糖反应体系),14.47、2.48、4.06 倍(果糖反应体系),90.00、75.00、75.00 倍(蔗糖反应体系)。在最高剂量组,硫酸铝铵处理组的 HMF 量分别是碳酸氢钠、碳酸氢铵和食盐处理组的 22.18、5.55、6.78 倍(美拉德反应体系),1.50、2.63、1.75 倍(葡萄糖反应体系),38.96、29.52、16.79 倍(果糖反应体系),322.80、538.00、115.29 倍(蔗糖反应体系)。

硫酸铝钾和硫酸铝铵对 HMF 的促进机理可能源于两方面。一是它们都为强酸弱碱盐,水解后 pH 降低,而较低 pH 有利于 HMF 的形成且促进蔗糖在高温下水解^[20]。二是 Al³⁺的催化效果。由于三价阳离子铝比二价阳离子钙、镁对 HMF 的催化效率更高^[20],因此 Al³⁺的催化可能发挥更重要的作用。硫酸铝铵对 HMF 形成的促进效应小于硫酸铝钾,主要原因可能是 NH₄⁺对 HMF 形成的抑制作用^[30]。

2.5 五种添加物对饼干中 HMF 形成的影响

图 5 的结果表明,与无添加物的对照相比,食盐、碳酸氢铵和碳酸氢钠处理组的 HMF 含量都降低。其中,1.00g 食盐+0.40 g 碳酸氢铵与 1.00 g 食盐+0.80 g 碳酸氢铵+0.80 g 碳酸氢钠的处理降低最多,其含量分别为 0.88 和 0.86 mg/kg,分别下降 35.34%和 33.83%。在硫酸铝钾和硫酸铝铵处理组中,尽管添加了对 HMF 具有抑制效果的食盐、碳酸氢铵和碳酸氢钠,HMF 含量还是大幅升高。当硫酸铝钾添加量为 0.05 g 和 0.10 g 时,HMF 含量分别 2.11 和 2.16 mg/kg,增加

58.65%和 62.41%。在低添加剂量下 (0.05 g), 硫酸铝铵仅略微增加 HMF 含量, 但高剂量 (0.10 g) 下 HMF 含量增加了 55.64%。因此, 从 HMF 形成角度看, 限制含铝膨松剂在食品中的使用非常合理。添加 0.10 g 硫酸铝钾与硫酸铝铵后, 饼干水提液的 pH 从 9.60 下降至 6.50 左右, pH 的降低促进了己糖直接脱水形成 HMF^[20]。不过, 铝盐中三价铝离子的催化效应可能是铝盐促进 HMF 形成的主要原因。研究表明, 样品中的 HMF 含量与配方有着重要的关系, 由于不同的膨松剂的使用, 使食品体系的 pH 值有着明显的差异, 从而影响 HMF 的含量。Kukurova 证实, 若用碳酸氢铵 (1.00 g/80.00 g 面粉) 作为膨松剂制作曲奇时, 体系的 pH 值约在 7.82, 其 HMF 含量在焙烤过程中出现明显上升; 若只采用碳酸氢钠 (2.00 g/80.00 g 面粉) 作为膨松剂时, 可使食品中 HMF 的含量从 2.96 mg/kg 降至 1.30 mg/kg, 降低了 56.08%; 主要是因为碳酸氢钠可使体系的 pH 控制在 8.10~10.00, 从而抑制蔗糖形成呋喃果糖阳离子和 3-脱氧奥苏糖^[31]; 但碳酸氢钠添加过多会使制品中碱味较大^[32]。

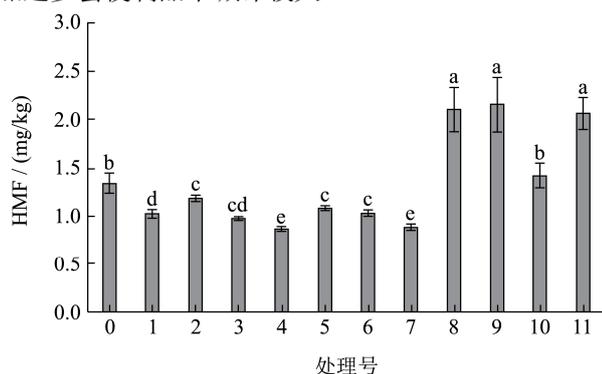


图 5 五种添加物对饼干中 HMF 形成的影响

Fig.5 Effect of five additives on HMF formation in biscuits

注: HMF 含量为平均数±SD (n=3), 不同字母表示存在显著差异 ($p<0.05$); 处理 0~11 的配方见表 1。

3 结论

探讨添加物对食品有害物质形成的影响是目前国内外的研究热点。本研究发现, 焙烤食品的添加物食盐和膨松剂碳酸氢钠、碳酸氢铵在模拟反应体系中能显著降低 HMF 含量, 当碳酸氢钠添加量为 2.00 mg/mL 时, 美拉德 (葡萄糖/甘氨酸) 和果糖反应体系中 HMF 的生成量分别为 5.01、3.02 mg/L, 较对照组下降 3.06 和 8.68 倍; 加入相同量的碳酸氢铵时, 美拉德、葡萄糖和果糖反应体系中 HMF 含量分别为 3.30、1.61 和 17.52 mg/L, 分别比对照组下降 4.64、3.28 和 1.49 倍; 当食盐添加量为 4.00 mg/mL 时, HMF 生成量分别为 7.21、1.52 和 9.03 mg/L, 降幅达 52.88%、70.77%和

65.40%。而被禁用的膨松剂硫酸铝钾和硫酸铝铵, 则显著增加 HMF 含量, 最高可达 310.13 和 139.31 mg/L, 增幅达 620.26 和 197.00 倍。该结果在饼干中得到验证: 添加食盐、碳酸氢钠和碳酸氢铵降低饼干中 HMF 含量, 浓度在 0.86~0.88 mg/kg 之间, 降幅为 33.83%~35.34%。但是, 即使在添加了食盐、碳酸氢钠和碳酸氢铵的情况下, 硫酸铝钾和硫酸铝铵仍使饼干中 HMF 含量为 2.11 和 2.16 mg/kg, 增幅为 58.65%和 62.41%。由于 HMF 在体内可转化为致癌物质 5-亚磺酰甲基糠醛, 而焙烤、油炸食品食用量大, HMF 含量高而成为人体 HMF 的重要来源, 本研究结果进一步支持了国家限制含铝膨松剂使用的合法性。

参考文献

- [1] 张泽宇,曹雁平,朱雨辰.缓解食品中丙烯酰胺和 5-羟甲基糠醛形成的研究进展[J].食品工业科技,2020,41(12):324-333,347
ZHANG Ze-yu, CAO Yan-ping, ZHU Yu-chen. Mitigation strategies on acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(12): 324-333, 347
- [2] 张静,赵元元,李小定,等.原料特性对曲奇饼干品质和丙烯酰胺生成的影响[J].现代食品科技,2020,36(6):190-197,273
ZHANG Jing, ZHAO Yuan-yuan, LI Xiao-ding, et al. Effect of raw material properties on cookie quality and acrylamide generation [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(6): 190-197, 273
- [3] 施振华,曾茂茂,何志勇,等.单糖的类型对模拟体系中晚期糖基化终末产物生成的影响[J].食品工业科技,2019,40(15):52-58,65
SHI Zhen-hua, ZENG Mao-mao, HE Zhi-yong, et al. Effect of monosaccharide on the formation of advanced glycation endproducts in model systems [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(15): 52-58, 65
- [4] Zhou X, Zhang Z, Liu X, et al. Typical reactive carbonyl compounds in food products: formation, influence on food quality, and detection methods [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(2): 503-529
- [5] 程莉,李莉,甘源,等.食品中氯丙醇脂肪酸酯的健康风险评估[J].中国卫生检验杂志,2020,30(6):745-750
CHENG Li, LI Li, GAN Yuan, et al. Health risk assessment of chloropropanol fatty acid esters in foods [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(6): 745-750
- [6] 吴继红,黄明泉,孙培培,等.2 种油脂与氯化钠热反应模型

- 中氯丙醇的生成[J].食品与发酵工业,2014,40(2):42-46
WU Ji-hong, HUANG Ming-quan, SUN Pei-pei, et al. The producing of 3-monochloropropanediols during lipids and sodium chloride heat reaction [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40(2): 42-46
- [7] 黄明泉,吴继红,孙培培,等.甘油三酯与氯化钠模型反应中3-氯-1,2-丙二醇的形成研究[J].食品科学,2014,35(17):8-11
HUANG Ming-quan, WU Ji-hong, SUN Pei-pei, et al. Formation of 3-chloro-1,2-propanediol in a model reaction of triglyceride and sodium chloride [J]. Food Science, 2014, 35(17): 8-11
- [8] Arribas-Lorenzo G, Morales F J. Analysis, distribution, and dietary exposure of glyoxal and methylglyoxal in cookies and their relationship with other heat-induced contaminants [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(5): 2966-2972
- [9] Amrein T M, Schönbacher B, Escher F, et al. Acrylamide in gingerbread: critical factors for formation and possible ways for reduction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(13): 4282-4288
- [10] Masatcioglu M T, Gokmen V, Ng P K, et al. Effects of formulation, extrusion cooking conditions, and CO₂ injection on the formation of acrylamide in corn extrudates [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2014, 94(12): 2562-2568
- [11] 刘琼瑜,李浩洋,容裕棠,等.Monte Carlo 模拟对面制品中铝膳食暴露风险的概率评估[J].食品工业科技,2019,40(11): 223-228
LIU Qiong-yu, LI Hao-yang, RONG Yu-tang. Probability assessment of dietary exposure risk to aluminum in flour foods by Monte Carlo simulation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(11): 223-228
- [12] 罗诚,申磊,吴泽君.ICP-MS 法测定市售红薯粉条中铝和钛[J].食品工业科技,2018,39(10):240-245
LUO Cheng, SHEN Lei, WU Ze-jun. Determination of aluminum and titanium in sweet potato vermicelli by ICP-MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(10): 240-245
- [13] Koszucka A, Nowak A, Nowak I, et al. Acrylamide in human diet, its metabolism, toxicity, inactivation and the associated European union legal regulations in food industry [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(10): 1677-1692
- [14] 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
- [15] 赵玲,周臣清,朱婉清,等.5-羟甲基糠醛的生物安全性和生物活性研究进展[J].食品工业科技,2016,37(11):372-377
ZHAO Ling, ZHOU Chen-qing, ZHU Wan-qing, et al. Progress in the biological safety and activity of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(11): 372-377
- [16] Ou J Y, Zheng J, Huang J Q, et al. Interaction of acrylamide, acrolein, and 5-hydroxymethylfurfural with amino acids and DNA [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(18): 5039-5048
- [17] Monien B H, Frank H, Seidel A, et al. Conversion of the common food constituent 5-hydroxymethylfurfural into a mutagenic and carcinogenic sulfuric acid ester in the mouse *in vivo* [J]. Chemical Research in Toxicology, 2009, 22(6): 1123-1128
- [18] Kavousi P, Mirhosseini H, Ghazali H, et al. Formation and reduction of 5-hydroxymethylfurfural at frying temperature in model system as a function of amino acid and sugar composition [J]. Food Chemistry, 2015, 182: 164-170
- [19] De la Cueva S P, Álvarez J, Végvári Á, et al. Relationship between HMF intake and SMF formation *in vivo*: an animal and human study [J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2017, 61(3): 1600773
- [20] 裴珂晗,欧仕益.食品中 5-羟甲基糠醛的形成与控制[J].食品安全质量检测学报,2016,7(1):251-256
PEI Ke-han, OU Shi-yi. Formation and mitigation of 5-hydroxymethylfurfural in foods [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(1): 251-256
- [21] 陈霞,王文琪,朱在勤,等.食盐对面粉糊化特性及面条品质的影响[J].食品工业科技,2015,36(2):98-101
CHEN Xia, WANG Wen-qi, ZHU Zai-qin, et al. Effect of salt on the gelatinization properties of flour and noodle quality [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(2): 98-101
- [22] GB 2760-2011, 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]
GB 2760-2011, National Food Safety Standard-Standard for Uses of Food Additives [S]
- [23] GB 2760-2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]
GB 2760-2014, National Food Safety Standard-Standard for Uses of Food Additives [S]
- [24] 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
- [25] 周康宁,郑洁,欧仕益,等.3-咖啡酰奎尼酸对水果干燥过程中 5-羟甲基糠醛形成和色度的影响[J].食品与机械,2019, 35(11):129-135
ZHOU Kang-ning, ZHENG Jie, OU Shi-yi, et al. Effect of 3-O-caffeoylquinic acid on 5-hydroxymethylfurfural formation and color in dried fruits [J]. Food & Machinery, 2019, 35(11): 129-135
- [26] Van Der Fels-Klerx H, Capuano E, Nguyen H, et al. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during baking of biscuits: NaCl and temperature-time profile effects and kinetics [J]. Food Research International, 2014, 57: 210-217
- [27] Zou Y Y, Huang C H, Pei K H, et al. Cysteine alone or in combination with glycine simultaneously reduced the contents of acrylamide and hydroxymethylfurfural [J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 63(1): 275-280
- [28] Huang J Q, Wang Y, J R, et al. Effect of maize bran feruloylated oligosaccharides on the formation of endogenous contaminants and the appearance and textural properties of biscuits [J]. Food Chemistry, 2018, 245: 974-980
- [29] Damodaran S, Parkin K L. Fennema's Food Chemistry [M]. 4th ed. Boca Raton: CRC press, 2008: 92-101
- [30] 刘玄.单糖转化制备 5-羟甲基糠醛用催化剂的研究[D].郑州:河南工业大学,2015
LIU Xuan. The studies on catalysts using for conversation of monosaccharide to 5-hydroxymethylfurfural [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2015
- [31] K Kukurová, Z Ciesarová, BA Mogol, et al. Raising agents strongly influence acrylamide and HMF formation in cookies and conditions for asparaginase activity in dough [J]. European Food Research and Technology, 2013, 237: 1-8
- [32] V Gökmen, H Z Şenyuva. Effects of some cations on the formation of acrylamide and furfurals in glucose-asparagine model system [J]. European Food Research and Technology, 2007, 225: 815-820

(上接第 154 页)

- [10] GB 5009.7-2016,食品安全国家标准 食品中还原糖的测定 [S]
GB 5009.7-2016, National Standards for Food Safety. Determination of Reducing Sugars in Foods [S]
- [11] GB 5009.5-2016,食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定 [S]
GB 5009.5-2016, National Standards for Food Safety. Determination of Protein in Foods [S]
- [12] GB/T 12456-2008,食品中总酸的测定[S]
GB/T 12456-2008, Determination of Total Acids in Foods [S]
- [13] GB 5009.86-2016,食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定[S]
GB 5009.86-2016, National Standards for Food Safety. Determination of Ascorbic Acid in Foods [S]
- [14] Luke Mauk. Billmeyer and Saltzman's principles of color technology, 3rd edition [J]. Color Research & Application, 2001, 26(4): 322-324
- [15] 任松伟.基于真空干燥的南疆红枣干燥特性与工艺研究 [D].阿拉尔:塔里木大学,2020
REN Song-wei. Drying characteristics and processing technology of red dates in southern Xinjiang based on vacuum drying [D]. Alar: Tarim University, 2020
- [16] 张萍,史彦江,宋锋惠,等.南疆灰枣主要营养品质性状的变异及相关性研究[J].果树学报,2011,28(1):77-81
ZHANG Ping, SHI Yan-jiang, SONG Feng-hui, et al. Investigation on variation and correlation of the main nutrition quality traits of *Ziziphus Jujuba cv.* Huizao from south of Xinjiang [J]. Journal of Fruit Science, 2011, 28(1): 77-81
- [17] 苏彩霞,刘晓红,闫超,等.不同产地灰枣营养成分分析[J].落叶果树,2018,51(3):8-10
SUN Cai-xia, LIU Xiao-hong, YAN Chao, et al. Nutritional composition analysis of jujube from different habitats [J]. Deciduous Fruits, 2018, 51(3): 8-10