

绿原酸对糖酸反应体系中5-羟甲基糠醛形成的影响

吴泰钢, 黄才欢, 白卫滨, 邱瑞霞, 刘柳, 张振华, 欧仕益

(暨南大学食品科学与工程系, 广东广州 510632)

摘要: 根据李子果实成分和干制温度条件, 设置果糖、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液反应体系, 探讨不同浓度绿原酸在不同 pH 环境下对 5-羟甲基糠醛 (HMF) 及其中间产物 3-脱氧奥苏糖 (3-DG) 形成的影响。结果表明, 绿原酸影响 HMF 和 3-DG 形成, 且受 pH 的影响。当 pH 为 2.80、3.70 时, 添加绿原酸抑制 HMF 和 3-DG 的形成, pH 越低, 抑制率越高。当 pH 为 4.70、5.70 时, 添加绿原酸显著促进 HMF 的形成, pH 越高, 促进率越高, 产生的 3-DG 越多, 但在同一 pH 下绿原酸对 3-DG 的促进作用不显著。当 pH 为 6.0 时, 高剂量 (42 $\mu\text{mol/mL}$) 的绿原酸显著增加 HMF 的形成速率, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 48 h 后, HMF 的产生量增加了 1.14 倍。可以得出结论: 在低 pH 值下, 果糖倾向通过果糖呋喃阳离子途径形成 HMF, 绿原酸的作用机理可能是抑制 3-DG 的形成而降低 HMF 含量; 在高 pH 值下, 果糖主要通过 3-DG 途径生成 HMF, 绿原酸的作用机理可能是促进 3-DG 转化为 HMF 而提高 HMF 含量。

关键词: 果糖; 绿原酸; 5-羟甲基糠醛; 3-脱氧奥苏糖

文章编号: 1673-9078(2014)10-74-79

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.10.014

Effect of Chlorogenic Acid on Formation of 5-Hydroxymethylfurfural in Fructose-acid Reaction Systems

WU Tai-gang, HUANG Cai-huan, BAI Wei-bin, QIU Rui-xia, LIU Liu, ZHANG Zhen-hua, OU Shi-yi

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

Abstract: In this study, a reaction system consisting of fructose, citric acid, and sodium citrate buffer solution was developed to investigate the effect of chlorogenic acid on the formation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and the intermediate product 3-deoxyglucosulose (3-DG) under different pH environments, to mimic drying of plum fruit under high temperature conditions. The results showed that chlorogenic acid could influence the formation of HMF and 3-DG, which was also affected by pH conditions. At pH values of 2.80 and 3.70, the addition of chlorogenic acid inhibited the formation of HMF and 3-DG; the lower the pH value, the higher the inhibition rate. At pH values of 4.70 and 5.70, the addition of chlorogenic acid significantly promoted the formation of HMF; with increasing pH, an increased production of HMF as well as 3-DG was observed. However, at the same pH, chlorogenic acid did not have a significant promoting effect on the formation of 3-DG. At pH 6.0, a high dose (42 $\mu\text{mol/mL}$) of chlorogenic acid could significantly increase the rate of HMF formation. When the reaction was carried out at 90 $^{\circ}\text{C}$ for 48 h, HMF yield was increased by 1.14-fold. Thus, at lower pH, fructose tended to form HMF via the fructofuranosyl cation pathway and chlorogenic acid could inhibit the formation of 3-DG to decrease the HMF content. At higher pH, fructose was more likely to form HMF via the 3-DG pathway and chlorogenic acid could increase the HMF content by promoting the conversion of 3-DG to HMF.

Key words: fructose; chlorogenic acid; 5-hydroxymethylfurfural; 3-deoxyglucosulose

5-羟甲基糠醛 (HMF) 是食品在加热和储藏过程中形成的一种呋喃类化合物, 在美国和欧洲作为蜂蜜的一个质量指标, 同时用于作为干制水果、果汁、咖啡、焙烤食品、牛奶等食品褐变的控制指标^[1]。尽管低剂量的 HMF 对人体具有抗氧化、抗细胞增殖活性等有益的作用^[2]。但是高剂量的 HMF 具有细胞毒性,

收稿日期: 2014-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31371745); 科技部 863 科技计划项目 (2012BAK01B03)

作者简介: 吴泰钢 (1990-), 男, 硕士, 研究方向为功能性食品

通讯作者: 欧仕益 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为食品化学

对人体眼睛, 上呼吸道, 皮肤, 黏液膜具有强烈的刺激性。目前关于其是否具有致癌性仍有争论^[1]。而它在体内代谢生成的羟甲基糠醛酸和羟甲基糠醛次硫酸盐具有较强的致癌和致突变活性^[1]。

据欧洲食品安全局估计, 人们从食品中获取的 HMF 含量为 1.6 mg/d, 而根据动物实验显示产生慢性疾病的摄入剂量上限为 540 $\mu\text{g/d}$ ^[3]。与此同时, 我国的饮食习惯不同于西方, 他们摄入 HMF 的途径主要通过咖啡和面包等一些焙烤食品, 而干制水果 (如李子, 杏, 大枣) 是我国居民的主要休闲食品, 其 HMF 含量比面包高几个数量级。因此, 我国更应重视食品中

HMF的安全性问题。

HMF在食品中主要通过4条途径产生：(1) 通过蔗糖、葡萄糖、果糖等在高温 ($\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 作用下, 通过焦糖化反应生成；(2) 单糖与氨基酸通过美拉德反应生成；(3) 在低温条件下, 果糖与葡萄糖在酸性条件下脱水产生^[4]；(4) α -二羰基化合物裂解成甘油醛和丙酮醛, 两者根据反羟醛缩合机制重组形成HMF^[5]。

绿原酸是植物中普遍存在的一种次级代谢产物, 在李子果实中的含量高达 1569 mg/kg ^[6-7]。绿原酸具有很强的生物活性, 如抗氧化、抗肿瘤、抗化疗、增加白细胞数量等, 但同时它也是导致食品褐变的重要因素之一。

我们的前期研究发现, 在美拉德反应体系中, 对-香豆酸和绿原酸会影响HMF形成^[8]。Wang等人也通过设置高温焦糖化反应模拟体系, 发现不同的酚酸也会影响HMF形成^[9]。那么, 在低温、无氨基酸参与的糖酸反应体系中, 绿原酸是否会影响HMF的形成呢? 3-DG作为HMF形成的重要前体^[10], 糠醛作为HMF的受热裂解产物^[11], 绿原酸对于3-DG和糠醛形成的影响规律是否与HMF一致呢? 为此, 本研究根据李子果实成分, 设置果糖、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液反应体系, 模拟李子果实中的果糖在酸性条件、低温加热过程脱水产生HMF, 探讨不同绿原酸添加量对HMF、3-DG、糠醛形成及褐变的影响规律, 为水果干制过程中HMF和褐变控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

3-DG (98%)、糠醛, 百灵威公司; 果糖 (AR), 天津市大茂化学试剂; 柠檬酸、柠檬酸钠、邻苯二胺 (OPD), 广州化学试剂公司; 绿原酸 (98%), 湖南怀化盛德生物科技有限公司; 5-HMF (98.5%), 美国Sigma公司; 甲醇(色谱纯), 美国Mallinckrodt Baker公司; 液相用水, 华润怡宝食品饮料(深圳)有限公司。

pH计、UV-9600紫外-可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司; 精密电子天平, 北京瑞利分析仪器公司; LC-20AT高效液相色谱仪(配备SPD-M20A光电二极管阵列检测器(PAD)和Lc-solution色谱工作站), 日本岛津公司; $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜, 天津津腾试验有限公司。

1.2 不同浓度的绿原酸对 HMF 和糠醛形成量的影响

李子新鲜果实中糖含量约 110 mg/g (其中葡萄糖和果糖含量分别为 65 和 25 mg/g), 绿原酸含量为 1.5 mg/g ^[6-7]; 同时柠檬酸是水果中常见的一种有机酸^[12], 因此实验中采用不同 pH 值 (2.80 、 3.70 、 4.70 、 5.70) 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液 (0.1 mol/L) 作为本实验的反应介质。反应在比色管中进行, 果糖浓度为 0.6 mmol/mL , 绿原酸的添加量分别为 $0.42\text{ }\mu\text{mol/mL}$ 、 $4.2\text{ }\mu\text{mol/mL}$ 和 $12\text{ }\mu\text{mol/mL}$, 缓冲液添加量为 10.00 mL/管 。比色管用封口膜密封, 振荡均匀后, 置于烘箱中在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 48 h 。冷却, 分别测量不同反应体系中 HMF 和糠醛含量。

1.3 pH 对反应过程中 3-DG 形成总量的影响

3-DG 作为 HMF 的重要前体, 活性高且在紫外检测器下很难直接被检测, 而 OPD 是合适且常用的捕获剂^[3]。按 1.2 方法制备不含绿原酸的反应样液 10.00 mL/管 , 向其中加入 4 mL 2% 的 OPD 溶液, 比色管用封口膜密封, 振荡均匀后, 置于烘箱中在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 48 h 。冷却, 分别测量不同反应体系中 3-DG 形成总量。

1.4 不同浓度的绿原酸对残余 3-DG 含量的影响

参照 Daglia^[14]的方法, 按 1.2 方法反应完成后, 取 2 mL 冷却样液, 加入 2 mL 2% 的 OPD 溶液, 用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液将体系的 pH 调为 8.0 , 再用 pH 为 8.0 的 NaOH 溶液将其定容至 10 mL 。比色管用封口膜密封, 振荡均匀后, 置于烘箱中在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h 。冷却, 分别测量不同反应体系中残余 3-DG 含量。

1.5 绿原酸对 HMF 形成速率及褐变的影响

在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应体系中, 发现当 pH 5.70 , 绿原酸添加量为 $12\text{ }\mu\text{mol/mL}$ 时, HMF 产生量明显增加。为此设置以下 3 组实验, 探讨在 pH 6.0 、温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时绿原酸对 HMF 形成速率和褐变度的影响: (1) 果糖溶液 (浓度为 0.6 mmol/mL); (2) 果糖与绿原酸混合溶液 (浓度分别为 0.6 mmol/mL 、 $42\text{ }\mu\text{mol/mL}$); (3) 绿原酸溶液 (浓度为 $42\text{ }\mu\text{mol/mL}$)。缓冲液添加量为 10.00 mL/管 , 比色管用封口膜密封, 振荡均匀后, 置于烘箱中在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 48 h 。每隔 8 h 取样, 冷却, 分别测量不同反应体系中 HMF 含量及褐变程度。

1.6 5-HMF 和糠醛的测定

标准曲线制作: 分别称取 0.010 g HMF 和糠醛标准

品用水溶解, 定容到100 mL, 得100 $\mu\text{g/mL}$ 的5-HMF和糠醛标准储备液; 以此母液配成以下系列质量浓度的标准溶液: 10、20、40、60、80 $\mu\text{g/mL}$ 。溶液经0.45 μm 微孔滤膜过滤后用HPLC测定, 以质量浓度为横坐标, 以峰面积为纵坐标绘制5-HMF和糠醛标准曲线。得到5-HMF标准曲线为 $y = 122556X - 84890$ ($R^2 = 0.999$)。定量限与检测限分别是0.03、0.08 $\mu\text{g/mL}$ 。糠醛的标准曲线为 $y = 46485X - 34982$ ($R^2 = 0.9947$)。定量限与检测限分别是0.05、0.10 mg/mL 。

HMF色谱分析条件: HPLC分析条件在王妙飞^[5]的基础上进行了修改, 色谱柱为ZORBAX SB-Aq (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm), 检测波长284 nm, 柱温40 $^{\circ}\text{C}$, 进样量10 mL, 流速为0.6 mL/min, 流动相A为纯水, B为甲醇, 梯度洗脱程序如下: 0~30 min, A 100%, 流速0.6 mL/min; 30~34 min, A 100~30%, 流速0.6~1.0 mL/min; 34~42 min, A 30~100%, 流速1.0 mL/min; 42~48 min, A 100%, 流速1.0~0.6 mL/min; 48~58 min, A 100%, 流速0.6 mL/min。

糠醛色谱分析条件: HPLC分析条件在Wang^[9]的基础上进行了修改, 色谱柱为ZORBAX SB-Aq (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm), 检测波长274 nm, 柱温40 $^{\circ}\text{C}$, 进样量10 mL, 流速为0.7 mL/min, 流动相A为乙腈, B为0.1%的乙酸溶液, 流动相浓度A:B=5:95, 等度洗脱30 min。

1.7 3-DG的测定

标准曲线制作: 称取0.010 g 3-DG标准品用水溶解, 定容到100 mL, 取8 mL标准溶液于10 mL比色管中, 加入0.5 mL 2%的OPD溶液, 用0.05 mol/L的NaOH溶液将体系的pH调为8.0, 再用pH为8.0的NaOH溶液将其定容至10 mL。比色管用封口膜密封, 振荡均匀

后, 置于烘箱中在60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应3 h。得80 $\mu\text{g/mL}$ 的3-DG衍生物标准储备液, 以此母液配成以下系列质量浓度的标准溶液: 5、8、10、16、20 $\mu\text{g/mL}$ 。溶液经0.45 μm 微孔滤膜过滤后用HPLC测定, 以质量浓度为横坐标, 以峰面积为纵坐标绘制3-DG标准曲线。得到3-DG标准曲线为 $y = 68524X - 51031$ ($R^2 = 0.999$)。定量限与检测限分别是0.10、0.30 $\mu\text{g/mL}$ 。

色谱分析条件: HPLC分析条件在Weigel^[16]的基础上进行了修改, 色谱柱为ZORBAX SB-Aq (4.6 mm \times 50 mm, 5 μm), 检测波长314 nm, 柱温40 $^{\circ}\text{C}$, 进样量2 mL, 流速为0.7 mL/min, 流动相A为0.1%的乙酸溶液, B为甲醇, 梯度洗脱程序如下: 0~32 min, A 80~64%; 32~40 min, A 64~0%; 40~42 min, A 0~0%; 42~52 min, A 80%

1.8 褐变度 (BD) 测定

取适量待测样品, 稀释一定倍数, 在420 nm下测定其吸光度^[7]。

1.9 数据处理

试验数据采用统计软件是 SPSS19.0 进行方差分析, LSD 多重比较方法, 显著水平为 0.05, 试验过程中的每个指标都经过 3 次重复, 各项指标以平均数 \pm 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 不同剂量的绿原酸在不同的 pH 下对 HMF 产生的影响

表 1 绿原酸添加量和 pH 对 HMF 产生的影响

Table 1 Effect of chlorogenic acid dosage and pH on HMF formation

绿原酸/ $(\mu\text{mol/mL})$	HMF/ $(\mu\text{g/mL})$			
	pH=2.80	pH=3.70	pH=4.70	pH=5.70
0	5836.51 \pm 54.15 ^a	3865.12 \pm 53.64 ^a	1215.18 \pm 6.29 ^b	595.97 \pm 19.66 ^c
0.42	5244.74 \pm 38.68 ^b	3807.22 \pm 67.13 ^a	1220.86 \pm 16.25 ^b	623.74 \pm 8.52 ^c
4.2	4456.15 \pm 58.34 ^c	3326.96 \pm 35.88 ^b	1275.44 \pm 6.08 ^b	790.61 \pm 24.96 ^b
12	5088.81 \pm 64.31 ^b	3382.79 \pm 14.15 ^b	1707.30 \pm 9.34 ^a	1164.1 \pm 20.75 ^a

注: 同一列中数据标注的字母不同, 表示两者差异显著 ($p < 0.05$)。

由表 1 可知, 在相同的反应温度和绿原酸添加量下, 反应体系中 HMF 的产生量随着 pH 升高而显著降低, 即 H^+ 浓度越高, 越有利于 HMF 生成。因此 H^+ 在反应体系中可能作为催化剂或者反应底物。

在 pH 为 2.80、3.70 时, 绿原酸对 HMF 的形成

表现为抑制作用。当 pH 为 2.80, 低、中、高剂量 (0.42、4.2、12 $\mu\text{mol/mL}$) 绿原酸对 HMF 的抑制率分别是 10.14%、23.65%、12.81%。当 pH 为 3.70 时, 低、中、高剂量 (0.42、4.2、12 $\mu\text{mol/mL}$) 绿原酸对 HMF 抑制率分别是 1.50%、13.92%、12.48%。即 pH 越低, 绿

原酸对 HMF 的抑制率越高。

在 pH 为 4.70、5.70 时, 绿原酸对 HMF 的形成表现为促进作用。当 pH 为 4.70 时, 低、中、高剂量(0.42、4.2、12 $\mu\text{mol/mL}$) 绿原酸对 HMF 的促进率分别是 0.47%、4.96%、40.50%; 当 pH 为 5.70 时, 低、中、高剂量 (0.42、4.2、12 $\mu\text{mol/mL}$) 绿原酸对 HMF 促进率分别是 4.66%、32.66%、95.33%。即 pH 越高, 绿原酸对 HMF 的促进效果越大。

2.2 不同剂量的绿原酸在不同的 pH 下对糠醛产生的影响

由表 2 可知, 在相同的反应温度和绿原酸添加量下, 反应体系中糠醛的产生量随着 pH 升高而降低,

表 2 绿原酸添加量和 pH 对糠醛产生的影响

Table 2 Effect of chlorogenic acid and pH on remaining content of 3-DG

绿原酸($\mu\text{mol/mL}$)	糠醛/($\mu\text{g/mL}$)			
	pH=2.80	pH=3.70	pH=4.70	pH=5.70
0	111.93 \pm 6.18 ^a	71.91 \pm 3.92 ^a	40.64 \pm 3.87 ^a	22.42 \pm 1.08 ^a
0.42	102.33 \pm 5.88 ^a	59.27 \pm 4.81 ^b	35.48 \pm 3.87 ^b	23.99 \pm 0.95 ^a
4.2	87.04 \pm 4.21 ^b	74.96 \pm 4.26 ^a	38.16 \pm 4.24 ^a	27.32 \pm 0.91 ^a
12	92.43 \pm 5.67 ^a	78.80 \pm 4.13 ^a	37.78 \pm 3.92 ^a	24.93 \pm 1.23 ^a

注: 同一列中数据标注的字母不同, 表示两者差异显著 ($p < 0.05$)。

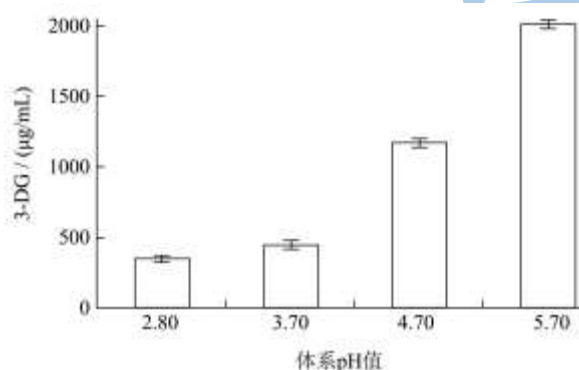


图 1 pH 对反应过程中 3-DG 形成总量的影响

Fig.1 Effect of pH on the total amount of 3-DG formed in the reaction

2.4 绿原酸和 pH 对残余 3-DG 含量的影响

在反应之后加入 OPD, 调相同 pH, 可测定 3-DG 转化成其它物质后残余的 3-DG。由图 1 和表 2 可以看出, 在较低 pH 下 (2.80、3.70), 反应过程中 (图 1) 产生的 3-DG 含量与残余的 3-DG (表 2) 含量近似, 说明在较低 pH 下形成的 3-DG 几乎不转化为 HMF, 即酸性条件下形成 HMF 主要不是通过 3-DG 脱水途径产生, 而是通过果糖呋喃阳离子脱水产生 (图 2)。当 pH 值升至 4.7 后, 残余的 3-DG 含量 (表 2) 大大低

然而, 在相同的反应条件下, 糠醛的生成量显著低于 HMF。说明 HMF 是果糖在酸性条件下脱水的主要呋喃类化合物。

在 pH 为 2.80、4.70 时, 绿原酸对糠醛的形成表现为抑制作用。pH 5.70 时, 绿原酸对糠醛的形成表现为促进作用。pH 为 3.70 时, 绿原酸对糠醛的作用规律不明显。因此, 在不同的 pH 条件下, 绿原酸对糠醛和 HMF 的作用规律不同, 其机理有待进一步研究。

2.3 pH 对反应过程中 3-DG 形成总量的影响

在反应之前加入 OPD, 可在 3-DG 转化成其它物质如 HMF 之前捕获反应过程中产生的所有 3-DG。由图 1 可知, 3-DG 形成总量随着 pH 升高显著增加。

于反应过程中 (图 1) 形成的 3-DG 含量, 而这时仍有大量 HMF 产生 (表 1), 说明在较高 pH 下, HMF 通过 3-DG 脱水途径产生。

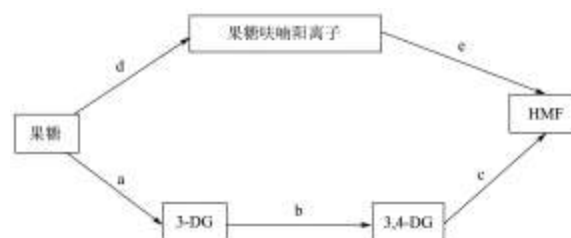


图 2 果糖在酸性环境下生成 HMF 的两条途径^[1]

Fig.2 Two proposed pathways for HMF formation from fructose under acidic conditions

由表 2 还可看出, 绿原酸对 3-DG 的影响取决于反应体系的 pH。在 pH 为 2.80、3.70 时, 绿原酸对 3-DG 表现为抑制作用。当 pH 为 2.80, 低、中、高剂量 (0.42、4.2、12 $\mu\text{mol/mL}$) 绿原酸对 3-DG 的抑制率分别是 2.00%、13.98%、20.56%。当 pH 为 3.70, 低、中、高剂量 (0.42、4.2、12 $\mu\text{mol/mL}$) 绿原酸对 3-DG 抑制率分别为 1.81%、3.48%、8.13%。即 pH 越低, 抑制率越高, 与对 HMF 形成的抑制作用规律十分类似。我们推测, pH 为 2.80、3.70 时, 绿原酸对 HMF 的抑制作用点在 a 步骤 (图 2), 即减少 3-DG 的形成及其

进一步转化为 HMF。

在 pH 为 4.70、5.70 时，绿原酸对 3-DG 形成的影响不显著，但显著促进 HMF 的产生（表 1）。我们推测，在较高 pH 下，绿原酸促进 HMF 形成的机理表现为：（1）促进 3-DG 转化为 HMF，即发生在 b 或 c 步骤（图 2）；（2）抑制 3-DG 转化为其它物质。Locas

等^[17]报道，3-DG 除形成 HMF 外，还会发生其它反应。鉴于体系反应结束后，绿原酸没有显著增加 3-DG 残留量（表 2），但显著促进 HMF 的形成（表 1），我们推测，绿原酸可能在防止 3-DG 转化为其它物质、促进其转化为 HMF 过程中发挥重要作用。

表 3 绿原酸和 pH 对残余 3-DG 含量的影响

Table 3 Effect of chlorogenic acid and pH on remaining 3-DG

绿原酸 ($\mu\text{mol/mL}$)	3-DG($\mu\text{g/mL}$)			
	pH=2.80	pH=3.70	pH=4.70	pH=5.70
0	339.08 \pm 8.69 ^a	360.51 \pm 9.58 ^a	366.67 \pm 7.73 ^a	414.26 \pm 7.46 ^a
0.42	332.30 \pm 8.03 ^a	353.98 \pm 10.16 ^a	372.07 \pm 8.11 ^a	431.83 \pm 8.89 ^a
4.2	291.67 \pm 8.81 ^b	347.97 \pm 8.47 ^{ab}	379.79 \pm 9.08 ^a	415.38 \pm 7.73 ^a
12	269.35 \pm 8.48 ^c	331.19 \pm 9.10 ^b	373.03 \pm 9.37 ^a	424.67 \pm 11.43 ^a

注：每一列中上标不含有相同的字母，即表示两者差异显著 ($p < 0.05$)。

2.5 绿原酸对 HMF 形成速率和褐变的影响

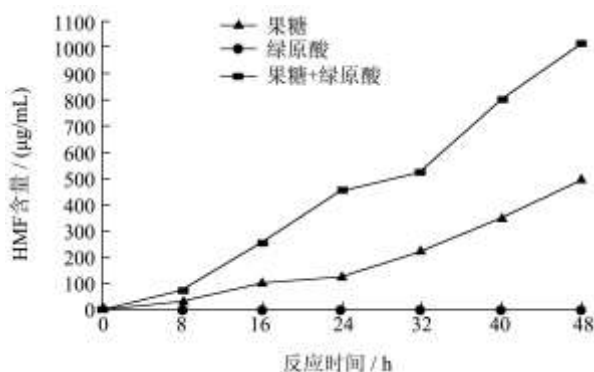


图 3 HMF 在不同反应体系中形成速率

Fig.3 HMF formation rate in different reaction systems

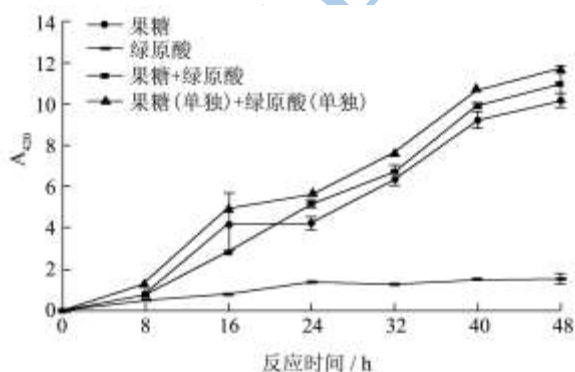


图 4 不同反应体系褐变度随时间的变化

Fig.4 Browning changes in different reaction systems during heating

从图 3 可以看出，当反应体系 pH=6.0 时，添加绿原酸显著促进 HMF 的形成；反应 48 h 后，添加绿原酸后 HMF 的产生量是未添加绿原酸的 2.14 倍。绿原酸在加热条件下本身不生成 HMF（图 3），说明添加绿原酸后 HMF 产生量的增加是由于绿原酸间接效

果（即促进作用），其可能机理在 2.3 中已阐述。

由图 4 可以看出绿原酸与果糖溶液单独加热时都发生褐变，且两者的褐变度之和大于果糖+绿原酸的处理，说明绿原酸对反应体系的褐变起拮抗作用。

3 结论

在果糖+柠檬酸缓冲溶液模拟反应体系中，绿原酸影响 HMF 和糠醛的形成，且受 pH 和绿原酸添加量的影响。主要结论如下：

3.1 体系的 pH 值越高，反应越倾向通过 3-DG 途径生成 HMF；pH 值越低，反应越倾向通过果糖呋喃阳离子途径生成 HMF。且果糖呋喃阳离子的 HMF 转化率高于 3-DG。

3.2 在较低 pH（2.80 和 3.70）下，绿原酸抑制 HMF 形成；在较高 pH 下（4.70 和 5.70），绿原酸促进 HMF 形成。

3.3 在较低 pH（2.80 和 3.70）下，绿原酸主要通过抑制 3-DG 的形成而降低 HMF 含量；在较高 pH（4.70 和 5.70）下，绿原酸主要通过促进 3-DG 的转化而增加 HMF 含量。

3.4 当 pH 提高到 6.0 时，绿原酸显著增加 HMF 的形成速度，且对反应体系的褐变起拮抗作用。

参考文献

[1] 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: 793-810

[2] 赵玲,陈建平,李琳,等.5-羟甲基糠醛抗氧化性及其抗细胞增殖活性的研究[J].现代食品科技,2013,29(11):2638-2642

- ZHAO Ling, CHEN Jian-ping, LI Lin, et al. Antioxidant and antiproliferative activities of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(11): 2638-2642
- [3] Abraham K, Guttler R, Berg K, et al. Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in Food [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2011, 55(5):667-678
- [4] Baert J R A. The effect of sowing and harvest date and cultivar on inulin yield and composition of chicory (*Cichorium intybus L.*) roots [J]. *Industrial Crops and Products*, 1997, 6: 195-199
- [5] Murkovic M, Bornik M. Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and 5-hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2007, 51(4): 390-394
- [6] 周丹蓉, 廖汝玉, 叶新福. 李果实氨基酸种类和含量分析[J]. *中国南方果树*, 2012, 41(2): 25-28
ZHOU Dan-rong, LIAO Ru-yu, YE Xin-fu. Analysis of the compositions and contents of amino acids in plums [J]. *South China Fruits*, 2012, 41(2): 25-28
- [7] 赵树堂, 关军锋, 孟庆瑞, 等. 李果实发育过程中糖、酸、维生素含量的变化[J]. *果树学报*, 2004, 21(6): 612-614
ZHAO Shu-tang, GUAN Jun-feng, MENG Qing-rui, et al. Changes in contents of sugar, acid, vitamin during fruits development of plums [J]. *Journals of Fruits Science*, 2004, 21(6): 612-614
- [8] 江姗姗, 梁恩, 欧仕益, 等. 对-香豆酸和绿原酸对美拉德反应体系中 5-羟甲基糠醛形成的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(19): 17-20
JIANG Shan-shan, LIANG En, OU Shi-yi, et al. Effects of p-coumaric acid and chlorogenic acid on formation of 5-hydroxymethylfurfural in different maillard reaction systems [J]. *Food Science*, 2012, 33(19): 17-20
- [9] Zhang X C, Chen F, Wang M F. Impacts of selected dietary polyphenols on caramelization in model systems [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141: 3451-3458
- [10] Cämmerer B, Wedzicha B L, Kroh L W. Nonenzymatic browning reactions of retro-aldol degradation products of carbohydrates [J]. *European Food Research and Technology*, 1999, 209: 261-265
- [11] 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): 275-279
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): 275-279
- [12] Liu S C, Chang H M, Wu J S. A study on the mechanism of browning in mei liqueur using model solutions [J]. *Food Research International*, 2003, 36: 579-585
- [13] Gobert J, Glomb M A. Degradation of glucose: reinvestigation of reactive α -dicarbonyl compounds [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(18): 8591-8597
- [14] Daglia M, Papetti A, Aceti C, et al. Isolation and determination of α -dicarbonyl compounds by RP-HPLC-DAD in green and roasted coffee [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55: 8877-8882
- [15] 王妙飞, 张水华, 郭新东, 等. 高效液相色谱法测定酱油中的 5-羟甲基糠醛[J]. *现代食品科技*, 2008, 24(2): 188-190
WANG Miao-fei, ZHANG Shui-hua, GUO Xin-dong, et al. Determination of 5-hydroxymethylfurfural in soy by HPLC [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2008, 24(2): 188-190
- [16] Weigel K U, Opitz T, Henle T. Studies on the occurrence and formation of 1, 2-dicarbonyls in honey [J]. *European Food Research and Technology*, 2004, 218: 147-151
- [17] 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: 6717-6723