

反应条件对糖-酸反应体系中3-脱氧葡萄糖醛酮及5-羟甲基糠醛形成的影响

卢健媚, 林晓蓉, 陈忠正, 李斌, 张媛媛

Effect of Reaction Conditions on the Formation of 3-Deoxyglucosone and 5-Hydroxymethylfurfural in Sugar-acid Reaction System

LU Jianmei, LIN Xiaorong, CHEN Zhongzheng, LI Bin, and ZHANG Yuanyuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040327>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

缓解食品中丙烯酰胺和5-羟甲基糠醛形成的研究进展

Mitigation Strategies on Acrylamide and 5-Hydroxymethylfurfural in Foods

食品工业科技. 2020, 41(12): 324-333,347

热处理对猪肉中蛋白质体外消化率及5-羟甲基糠醛形成的影响

Effect of heating treatment on in vitro digestibility of protein and 5-hydroxymethylfurfural formation in pork meat

食品工业科技. 2017(16): 79-82

二羟丙酮羰氨反应体系中烷基吡嗪生成规律的研究

Study on the Formation of Alkyl Pyrazine in 1, 3-Dihydroxyacetone Carbonyl Ammonia Reaction System

食品工业科技. 2020, 41(15): 261-267

土豆中酪氨酸酶的提取及植物精油对其激活作用与动力学研究

Extraction of Tyrosinase from Potatoes and Activation of Tyrosinase by Plant Essential Oils and Its Kinetics

食品工业科技. 2020, 41(7): 25-29,36

脱脂牛乳体系中乳蛋白葡萄糖美拉德反应程度及产物功能性质研究

Maillard Reaction Degree and Product Functional Properties of Proteins-Glucose in Skim Milk System

食品工业科技. 2019, 40(12): 1-6

基于成熟值理论的蒜薹油炒过程品质变化动力学

Kinetics for Quality Changes of Garlic Sprout during Stir-Frying Based on the Theory of Maturity Value

食品工业科技. 2018, 39(24): 18-23



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

卢键媚, 林晓蓉, 陈忠正, 等. 反应条件对糖-酸反应体系中 3-脱氧葡萄糖醛酮及 5-羟甲基糠醛形成的影响 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 93–100. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040327

LU Jianmei, LIN Xiaorong, CHEN Zhongzheng, et al. Effect of Reaction Conditions on the Formation of 3-Deoxyglucosone and 5-Hydroxymethylfurfural in Sugar-acid Reaction System[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 93–100. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040327

反应条件对糖-酸反应体系中 3-脱氧葡萄糖醛酮及 5-羟甲基糠醛形成的影响

卢键媚, 林晓蓉, 陈忠正, 李 斌, 张媛媛*
(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘 要: 为了分析糖-酸反应体系中 3-脱氧葡萄糖醛酮 (3-deoxyglucosone, 3-DG) 及 5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF) 的形成规律, 本研究构建了果糖/蔗糖/葡萄糖-柠檬酸反应体系, 探究糖种类、pH、温度、金属离子种类和含不同价态硫的化合物对 3-DG 及 5-HMF 形成的影响, 并分析了二者的形成动力学。结果表明: 三种糖对 3-DG 和 5-HMF 形成的影响不同, 果糖和蔗糖反应体系中 3-DG 和 5-HMF 生成量远高于葡萄糖反应体系, pH 降低和温度升高可促进 3-DG 和 5-HMF 形成; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 均对 3-DG 和 5-HMF 的形成有促进作用; K^{+} 能促进 3-DG 的形成, 但对 5-HMF 的形成无显著影响 ($P>0.05$)。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 可以抑制 3-DG 及 5-HMF 的形成, 而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 对 3-DG 的形成无影响, 但能抑制 5-HMF 的形成 ($P<0.05$); Na_2SO_4 可促进 3-DG 及 5-HMF 的形成; 70~90 °C 时 3-DG 的形成符合零级动力学模型, 而 100 °C 时符合二级动力学模型; 70~100 °C 时 5-HMF 的形成符合零级动力学模型。

关键词: 糖-酸反应体系, 3-脱氧葡萄糖醛酮 (3-DG), 5-羟甲基糠醛 (5-HMF), 反应条件, 动力学

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)02-0093-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040327



本文网刊:

Effect of Reaction Conditions on the Formation of 3-Deoxyglucosone and 5-Hydroxymethylfurfural in Sugar-acid Reaction System

LU Jianmei, LIN Xiaorong, CHEN Zhongzheng, LI Bin, ZHANG Yuanyuan*

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In this study, sugar-citric acid reaction systems were applied to study the formation of 3-deoxyglucosone(3-DG) and 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF). Fructose/sucrose/glucose-citric acid reaction systems were constructed, the effects of sugar type, pH, temperature, types of metal ions and compounds with different valences of sulfur on the formation of 3-DG and 5-HMF were evaluated. The formation kinetics of 3-DG and 5-HMF were analyzed. Results indicated that the three types of sugar had different effects on the formation of 3-DG and 5-HMF. The amounts of 3-DG and 5-HMF produced in fructose and sucrose reaction systems were much higher than those in glucose reaction system. The amounts of 3-DG and 5-HMF in the fructose-citric acid reaction system increased with the decreasing of pH and the increasing of temperature. Ca^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} promoted the formation of 3-DG and 5-HMF. K^{+} accelerated the formation of 3-DG, but had no significant effect on the formation of 5-HMF ($P>0.05$). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and Na_2SO_3 inhibited 3-DG and 5-HMF formation, while $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ had no significant effect on 3-DG formation, but it inhibited the formation of 5-HMF ($P<0.05$). Na_2SO_4 promoted 3-DG and 5-HMF formation. The formation kinetics of 3-DG were in accordance with zero-order kinetics model at 70~90 °C while it followed second-order kinetics model at 100 °C. The formation of 5-HMF followed zero-order kinetics model at 70~100 °C.

Key words: sugar-acid reaction system; 3-deoxyglucosone(3-DG); 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF); reaction condition; kinetics

收稿日期: 2021-05-06

基金项目: 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助; 广东省教育厅特色创新项目 (2017KTSCX019); 广州市科技计划 (201804010123)。

作者简介: 卢键媚 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品安全, E-mail: sxjjpp@126.com。

* 通信作者: 张媛媛 (1983-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全与污染物控制, E-mail: yyzcau@163.com。

热加工可有效地破坏食品中的酶和微生物,降低水分活度,有利于食品保藏。但是,热加工也会促进内源性污染物的产生,如3-脱氧葡萄糖醛酮(3-deoxyglucosone, 3-DG)和5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, 5-HMF)等^[1-3]。研究发现,3-DG具有细胞毒性并会造成细胞损伤^[4],诱发糖尿病^[5];5-HMF会对人体的黏膜、皮肤和眼睛产生刺激作用^[6-7],并损伤肝、肾等器官^[8-9],对人体具有潜在危害。因此,研究食品中3-DG和5-HMF的生成规律迫在眉睫。

食品中的3-DG和5-HMF由己糖(果糖或葡萄糖)发生脱水反应形成。3-DG的形成途径有两条:a.在美拉德反应中,果糖或葡萄糖与氨基化合物反应形成Schiff碱,Schiff碱环化形成不稳定的Heyns和Amadori重排产物,pH \leq 7时通过烯醇化作用形成1,2-烯胺醇,该物质随后脱水形成3-DG^[10-11];b.在焦糖化反应中,己糖在酸性条件下也可通过烯醇化作用生成3-DG^[10]。3-DG可进一步脱水形成3,4-二脱氧葡萄糖醛酮(3,4-dideoxyglucosone, 3,4-DG),3,4-DG脱去一分子水并环化形成5-HMF^[8,10],所以3-DG是5-HMF的前体物质之一。另外,在高温和干燥条件下,果糖和蔗糖可以形成高活性的呋喃果糖阳离子,该物质可直接转化为5-HMF^[12]。

3-DG和5-HMF广泛存在于咖啡、曲奇、蜂蜜、果干等食品中^[1,10],但有关食品体系中3-DG和5-HMF形成规律的研究鲜有报道。因此,本实验以果糖、葡萄糖、蔗糖和柠檬酸为材料,构建糖-柠檬酸反应体系,研究糖种类、pH、温度、金属离子种类和含不同价态硫的化合物对3-DG及5-HMF形成的影响,并采用零级动力学、一级动力学和二级动力学模型拟合3-DG和5-HMF的形成过程,旨在为糖酸含量丰富的食品中3-DG和5-HMF的形成与控制提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

5-羟甲基糠醛(5-HMF,纯度 \geq 98%,色谱纯)上海源叶生物科技有限公司;3-脱氧葡萄糖醛酮(3-DG,纯度 \geq 95%,色谱纯)加拿大TRC公司;甲醇(色谱纯)美国Spectrum公司;柠檬酸、柠檬酸钠、葡萄糖、果糖、蔗糖、氯化钾、氯化钙、氯化镁、氯化铝、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、硫酸钠、二乙三胺五乙酸(DETAPAC)、邻苯二胺分析纯,北京普博欣生物科技责任有限公司。

Agilent 1200 高效液相色谱仪 美国安捷伦公司;ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 液相色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m) 美国安捷伦公司;Millipore 型号超纯水系统 美国 Millipore 公司;HH-1 数显恒温水浴锅 常州金坛良友仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 反应条件对糖-柠檬酸反应体系中3-DG及5-HMF形成的影响

1.2.1.1 糖种类的影响 用pH3的0.1 mol/L柠檬

酸缓冲液分别溶解果糖、蔗糖和葡萄糖,使其浓度为50 mmol/L,取2 mL于比色管中,在100 $^{\circ}$ C下水浴反应1~9 h后,冰水浴中冷却至室温(约25 $^{\circ}$ C),定容后测定3-DG及5-HMF含量。

1.2.1.2 pH的影响 分别用pH为3、4、5、6的0.1 mol/L柠檬酸缓冲液溶解果糖,使其浓度为50 mmol/L,取2 mL于比色管中,在100 $^{\circ}$ C下水浴反应1~9 h后,冰水浴中冷却至室温(约25 $^{\circ}$ C),定容后测定3-DG及5-HMF含量。

1.2.1.3 温度的影响 用pH3的0.1 mol/L柠檬酸缓冲液溶解果糖,使其浓度为50 mmol/L,取2 mL于比色管中,分别置于70、80、90、100 $^{\circ}$ C下水浴反应1~9 h后,冰水浴中冷却至室温(约25 $^{\circ}$ C),定容后测定3-DG及5-HMF含量。

1.2.1.4 金属离子的影响 用pH3的0.1 mol/L柠檬酸缓冲液溶解果糖,并分别加入不同浓度的KCl、CaCl₂、MgCl₂或AlCl₃,使果糖浓度为50 mmol/L, K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺或Al³⁺的浓度为0、20、40、60、80、100 mmol/L。取2 mL混合液,置于100 $^{\circ}$ C下水浴反应5 h后,冰水浴中冷却至室温(约25 $^{\circ}$ C),定容后测定3-DG及5-HMF含量。

1.2.1.5 含不同价态硫的化合物的影响 用pH3的0.1 mol/L柠檬酸缓冲液溶解果糖,并分别加入不同浓度的Na₂S₂O₃、Na₂SO₃、Na₂S₂O₅或Na₂SO₄(硫价态分别为+2、+4、+4、+6),使果糖浓度为50 mmol/L,各化合物的浓度分别为0、20、40、60、80、100 mmol/L。取2 mL混合液,置于100 $^{\circ}$ C下水浴反应5 h后,冰水浴中冷却至室温(约25 $^{\circ}$ C),定容后测定3-DG及5-HMF含量。

1.2.2 标准曲线的绘制 浓度为1000 mg/L的3-DG或5-HMF储备液的配制:分别称取3-DG、5-HMF标准品10 mg(精确至0.0001 g)于10 mL容量瓶,一级水溶解并定容,4 $^{\circ}$ C冰箱保存。

3-DG标准曲线制作:配制浓度分别为0.5、1.0、5.0、10.0、17.5和25.0 mg/L的3-DG标准工作液;取1 mL上述标准工作液,加入pH7、含18.5 mol/L DETAPAC、浓度为4 mg/mL的邻苯二胺溶液,在60 $^{\circ}$ C下水浴反应1 h;反应结束后,样品经0.22 μ m聚醚砜滤膜过滤,高效液相色谱仪(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)待测。以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制3-DG标准曲线。

5-HMF标准曲线制作:配制浓度分别为0.1、1.0、5.0、10.0、20.0 mg/L的5-HMF标准工作溶液,经0.22 μ m聚醚砜滤膜过滤,HPLC待测。以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制5-HMF标准曲线。

1.2.3 3-DG的测定方法 3-DG的检测参考Hellwig等^[13]的方法并稍作修改。3-DG的衍生方法如下:取反应液1 mL,加入pH7、含18.5 mol/L的DETAPAC、浓度为4 mg/mL的邻苯二胺溶液,60 $^{\circ}$ C水浴1 h,用0.22 μ m的聚醚砜滤膜过滤后,HPLC待测。3-DG

的分析条件如下: 色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 柱温 35 °C; 流动相为甲醇 (A) 和 0.15% 醋酸水溶液 (B), 流速为 0.70 mL/min; 洗脱条件为 0~15 min, 20%~50% A; 15~18 min, 50% A; 18~20 min, 50~20% A; 20~28 min, 20% A; 检测波长为 314 nm, 进样量为 20 μL。采用外标法定量, 标准曲线为 $y=22.402x+1.4372$, 相关系数为 0.9994。

1.2.4 5-HMF 的测定方法 反应液用 0.22 μm 的聚醚砜滤膜过滤后, 利用 HPLC 分析。5-HMF 的分析条件如下: 色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 柱温 35 °C; 流动相为甲醇 (A) 和水 (B), 流速为 0.60 mL/min; 洗脱条件为 0~16 min, 10% A; 16~17 min, 10%~45% A; 17~23 min, 45% A; 23~24 min, 45%~10% A; 24~33 min, 10% A; 检测波长为 284 nm, 进样量为 20 μL。采用外标法定量, 标准曲线为 $y=208.27x+7.4183$, 相关系数为 0.9999。

1.2.5 模型建立 采用零级动力学、一级动力学和二级动力学 3 种模型分析反应体系中 3-DG 和 5-HMF 的变化规律, 其公式分别如下:

$$C_t = C_0 + k_0 t \quad \text{式 (1)}$$

$$C_t = C_0 \exp(k_1 t) \quad \text{式 (2)}$$

$$C_t = C_0 + k_2 \ln t \quad \text{式 (3)}$$

式中: t 为反应时间, h; C_0 为 3-DG 和 5-HMF 的起始浓度, mg/L; C_t 为 3-DG 和 5-HMF 在 t 时间的浓度, mg/L; k_0 、 k_1 和 k_2 分别为零级动力学、一级动力学和二级动力学的反应速率常数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 h^{-1} 和 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.3 数据处理

实验结果以平均值±标准偏差表示; 采用 SAS 9.2 软件对实验数据进行统计分析, 显著性检验水平为 $P=0.05$; 采用 Origin8.0 软件绘制图形; 采用 SPSS 19.0 软件进行动力学分析。

2 结果分析

2.1 糖的种类对糖-柠檬酸反应体系中 3-DG 及 5-HMF 形成的影响

在 pH3、糖液浓度为 50 mmol/L、温度 100 °C 条件下, 研究糖的种类(果糖、蔗糖和葡萄糖)对 3-DG 和 5-HMF 形成的影响, 结果如图 1 所示。从图 1A 可知, 随加热时间延长, 3 种糖-柠檬酸反应体系中 3-DG 的生成量均逐渐增加, 且果糖和蔗糖反应体系 3-DG 生成量远高于葡萄糖反应体系; 反应结束时(9 h), 果糖和蔗糖反应体系中 3-DG 生成量分别为葡萄糖反应体系的 32.8 和 31.2 倍。在果糖和蔗糖反应体系中, 3-DG 的形成过程可分为两个阶段。a. 快速形成阶段(0~5 h): 两反应体系中 3-DG 生成量分别高达 106.9 和 111.8 mg/L; b. 缓慢形成阶段(5~

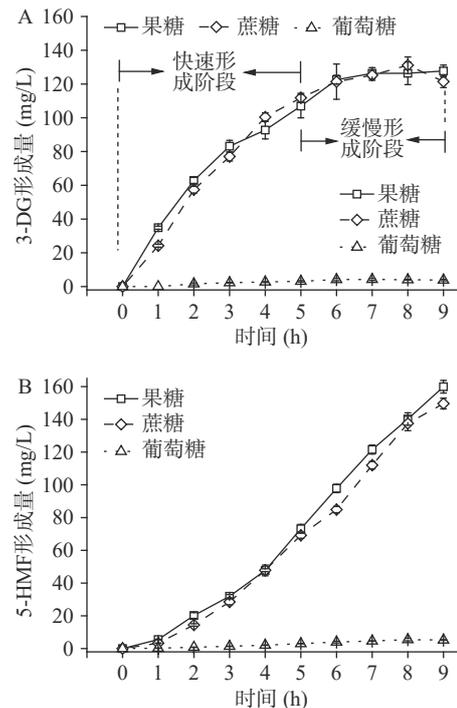


图 1 糖种类对 3-DG(A) 和 5-HMF(B) 形成的影响

Fig.1 Effects of sugar types on the formation of 3-DG(A) and 5-HMF(B)

9 h): 两反应体系 3-DG 的量继续逐渐增加, 但增长趋势变慢, 仅分别增加了 20.8 和 9.6 mg/L; 反应 9 h 时, 两反应体系 3-DG 生成量分别达到 127.7 和 121.4 mg/L 的最大值。在酸性条件下加热, 蔗糖易发生水解形成葡萄糖和果糖。葡萄糖的结构在溶液中较果糖稳定, 这导致单独的葡萄糖体系形成 3-DG 的量较蔗糖和果糖体系少^[14]。

5-HMF 的形成如图 1B 所示, 随加热时间延长, 果糖、蔗糖和葡萄糖反应体系中 5-HMF 含量均逐渐增加, 反应 9 h 时, 果糖和蔗糖反应体系中 5-HMF 生成量分别达到 159.9 和 149.6 mg/L 的最大值, 为葡萄糖反应体系的 30.8 和 28.8 倍, 该结果与张玉玉等^[14]的研究一致。这是因为在酸性加热条件下, 蔗糖易发生水解形成葡萄糖和果糖, 而水解产生的果糖是蔗糖反应体系中形成 5-HMF 的主要反应物, 且果糖转化成 5-HMF 的速率比葡萄糖快; 另一方面, 葡萄糖在水中以环状的结构稳定存在, 不易发生烯醇化反应, 难以转化为 5-HMF^[15]。因此, 本实验中果糖和蔗糖反应体系 5-HMF 形成趋势相似, 且形成量远多于葡萄糖。

采用零级动力学、一级动力学和二级动力学模型对 3 种反应体系中 3-DG 和 5-HMF 生成过程进行拟合, 结果如表 1 和表 2 所示。从表 1 可以看出, $R^2_{\text{二级动力学}} > R^2_{\text{零级动力学}} > R^2_{\text{一级动力学}}$, 且二级动力学模型的 R^2 均大于 0.95, 说明本研究条件下, 3-DG 的形成更符合二级动力学模型, 即其生成量与加热时间成对数关系。从表 2 可以看出, 采用零级动力学模型分析 5-HMF 的形成时, 各决定系数 R^2 均大于 0.95,

表1 不同糖-柠檬酸反应体系中3-DG的形成动力学分析

Table 1 Kinetics analysis of 3-DG formation in different sugar-citric acid reaction systems

糖种类	零级动力学			一级动力学			二级动力学		
	公式	k	R^2	公式	k	R^2	公式	k	R^2
蔗糖(1~9 h)	$C_t=36.03+12.13t$	12.13	0.8282	$C_t=37.58\exp(0.17t)$	0.17	0.6982	$C_t=25.61+49.95\ln t$	49.95	0.9691
果糖(1~9 h)	$C_t=41.65+11.30t$	11.30	0.8868	$C_t=45.44\exp(0.14t)$	0.14	0.7793	$C_t=33.67+45.34\ln t$	45.34	0.9846
葡萄糖(1~9 h)	$C_t=0.56+0.47t$	0.47	0.8141	$C_t=0.16\exp(0.47t)$	0.47	0.4402	$C_t=0.16+1.92\ln t$	1.92	0.9529

表2 不同糖-酸柠檬酸反应体系中5-HMF的形成动力学分析

Table 2 Kinetics analysis of 5-HMF formation in different sugar-citric acid systems

糖种类	零级动力学			一级动力学			二级动力学		
	公式	k	R^2	公式	k	R^2	公式	k	R^2
蔗糖(1~9 h)	$C_t=-24.61+19.31t$	19.31	0.9899	$C_t=5.54\exp(0.42t)$	0.42	0.8593	$C_t=-25.34+68.38\ln t$	68.38	0.8565
果糖(1~9 h)	$C_t=-23.01+20.11t$	20.11	0.9900	$C_t=8.03\exp(0.38t)$	0.38	0.8880	$C_t=-23.76+71.22\ln t$	71.22	0.8563
葡萄糖(1~9 h)	$C_t=-1.19+0.72t$	0.72	0.9839	$C_t=0.04\exp(0.63t)$	0.63	0.7485	$C_t=-1.17+2.51\ln t$	2.51	0.8304

说明其生成量与加热时间成线性关系。以上动力学结果表明,二级动力学和零级动力学可以分别预测3种反应体系中3-DG和5-HMF的形成。此外,蔗糖和果糖反应体系中3-DG和5-HMF的反应速率常数k均明显大于葡萄糖反应体系,说明这两种反应体系中3-DG和5-HMF的形成速率比葡萄糖反应体系的更快。蔗糖和果糖反应体系中,3-DG的反应速率常数非常接近,5-HMF的速率常数也呈现相似规律,说明两个体系3-DG和5-HMF的形成速率均较为接近,与图1中两反应体系3-DG(A)和5-HMF(B)生成曲线一致的结果吻合。

2.2 pH对果糖-柠檬酸反应体系中3-DG及5-HMF形成的影响

在果糖浓度为50 mmol/L,温度100 °C条件下,研究pH(3~6)对3-DG和5-HMF形成的影响,结果如图2所示。方差分析表明,pH对3-DG的形成具有显著影响($P<0.05$),且反应体系pH越小,3-DG生成量越大;反应结束时(9 h),pH3的反应体系中3-DG生成量高达127.7 mg/L,分别是pH为4、5、6的1.2、1.6和4.1倍。其原因可能是:反应体系pH的降低促进了果糖发生烯醇化反应生成3-DG^[10]。另外,pH4~6的反应体系中,反应后期(8~9 h)3-DG含量略有下降,这与3-DG化学性质活泼可能进一步降解形成丙酮醛、5-HMF等产物有关^[2]。

pH对5-HMF形成的影响如图2B所示,pH的降低能显著促进5-HMF形成($P<0.05$),反应9 h时,在pH3的反应体系中,5-HMF生成量分别是pH为4、5、6反应体系的1.3、5.7和69.4倍;这可能与低pH下3-DG(5-HMF的前体物)生成量增大有关。Pham等的研究发现,降低橙汁pH能促进5-HMF的形成^[16],陈醋中5-HMF含量与有机酸含量之间也存在正相关关系^[17],这与本实验的规律一致。因此,在实际生产过程中可适当提高反应体系pH以抑制3-DG和5-HMF的形成。

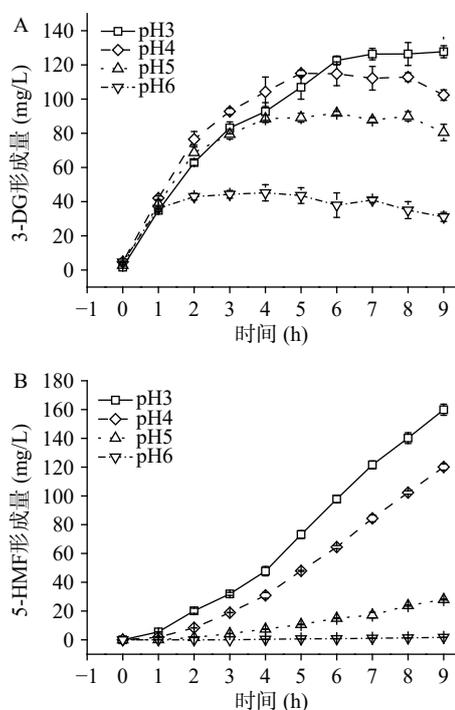


图2 pH对3-DG(A)和5-HMF(B)形成的影响
Fig.2 Effects of pH on the formation of 3-DG(A) and 5-HMF(B)

为探究不同pH下3-DG和5-HMF的生成规律,分别采用零级动力学、一级动力学和二级动力学模型对3-DG和5-HMF的生成过程进行拟合(pH为4、5、6的反应体系中,3-DG生成量在后期呈现下降趋势,故分别选取三者中1~8、1~6和1~3 h的时间段进行3-DG形成动力学分析),结果如表3所示。从表3可以看出, $R^2_{\text{二级动力学}} > R^2_{\text{零级动力学}} > R^2_{\text{一级动力学}}$,且二级动力学模型的 R^2 均大于0.92,说明3-DG的形成符合二级动力学模型,即其生成量与加热时间成对数关系。5-HMF的动力学分析结果如表4所示,通过比较这3个动力学模型的 R^2 ,发现5-HMF的形成符合零级动力学模型($R^2 > 0.90$),其

表 3 不同 pH 下 3-DG 的形成动力学分析

Table 3 Kinetics analysis of 3-DG formation under different pH values

pH	零级动力学			一级动力学			二级动力学		
	公式	k	R ²	公式	k	R ²	公式	k	R ²
pH3(1~9 h)	C _t =41.65+11.30t	11.30	0.8868	C _t =45.44exp(0.14t)	0.14	0.7793	C _t =33.67+45.34Int	45.34	0.9846
pH4(1~8 h)	C _t =56.09+8.94t	8.94	0.7246	C _t =55.21exp(0.11t)	0.11	0.6456	C _t =49.62+35.22Int	35.22	0.9278
pH5(1~6 h)	C _t =42.45+9.59t	9.59	0.7917	C _t =43.43exp(0.15t)	0.15	0.7134	C _t =43.47+29.68Int	29.68	0.9513
pH6(1~3 h)	C _t =32.81+4.13t	4.13	0.8708	C _t =33.27exp(0.10t)	0.10	0.8615	C _t =36.42+7.78Int	7.78	0.9534

表 4 不同 pH 下 5-HMF 的形成动力学分析

Table 4 Kinetics analysis of 5-HMF formation under different pH values

pH	零级动力学			一级动力学			二级动力学		
	公式	k	R ²	公式	k	R ²	公式	k	R ²
pH3(1~9 h)	C _t =-23.01+20.11t	20.11	0.9900	C _t =8.03exp(0.38t)	0.38	0.8880	C _t =-23.76+71.22Int	71.22	0.8563
pH4(1~9 h)	C _t =-23.36+15.32t	15.32	0.9827	C _t =3.04exp(0.47t)	0.47	0.8716	C _t =-22.80+53.46Int	53.46	0.8252
pH5(1~9 h)	C _t =-5.59+3.53t	3.53	0.9778	C _t =0.37exp(0.56t)	0.56	0.7750	C _t =-5.46+12.30Int	12.30	0.8207
pH6(1~9 h)	C _t =-0.46+0.23t	0.23	0.9567	C _t =0.0046exp(0.76t)	0.76	0.8190	C _t =-0.43+0.78Int	0.78	0.7777

形成量与时间成线性关系。以上动力学结果表明, 二级动力学和零级动力学可以分别较好地预测 pH3~6 的反应体系中 3-DG 和 5-HMF 的形成。通过比较 3-DG 和 5-HMF 最适动力学模型的 k 值发现, k 值均随 pH 的降低而增大, 说明 pH 越小, 3-DG 和 5-HMF 生成速率越高。

2.3 温度对果糖-柠檬酸反应体系中 3-DG 及 5-HMF 形成的影响

本实验研究了 pH3、果糖浓度为 50 mmol/L 条件下, 温度(70、80、90、100 °C)对果糖-柠檬酸反应体系中 3-DG 和 5-HMF 形成的影响, 结果如图 3 所示。方差分析结果表明, 温度显著影响反应体系 3-DG 及 5-HMF 的形成(P<0.05), 且温度越高, 3-DG 及 5-HMF 生成量越大。温度 70~90 °C 时, 温度每升高 10 °C, 相同反应时间下 3-DG 生成量约增加了 1.9~3.3 倍, 但温度从 90 °C 提升至 100 °C 时, 其生成量增加了 10.4~19.5 倍。温度对 5-HMF 形成的影响表现出类似的规律(图 3B), 反应 9 h 时, 100 °C 条件下 5-HMF 的生成量分别为 90、80、70 °C 的 5.4、23.5 和 181.9 倍。温度提高对 3-DG 和 5-HMF 形成的促进作用体现在两方面: 一是温度的提升可促进果糖的开环, 而开环的果糖具有较高的反应活性^[18]; 二是较高的温度可促进烯醇化作用和脱水反应, 有利于果糖经烯醇化作用形成 3-DG, 后者进一步脱水形成 5-HMF^[8,19]。此外, 果糖的熔点为 95 °C, 当温度提高至 100 °C 时, 果糖已处于熔融状态, 该状态下的果糖极易发生焦糖化反应, 导致 3-DG 和 5-HMF 大量形成^[20]。

分别采用零级动力学、一级动力学和二级动力学模型对不同温度下 3-DG 和 5-HMF 的形成过程进行拟合, 结果如表 5 和表 6 所示。从表 5 可知, 温度 100 °C 条件下, R²_{二级动力学}>R²_{零级动力学}>R²_{一级动力学},

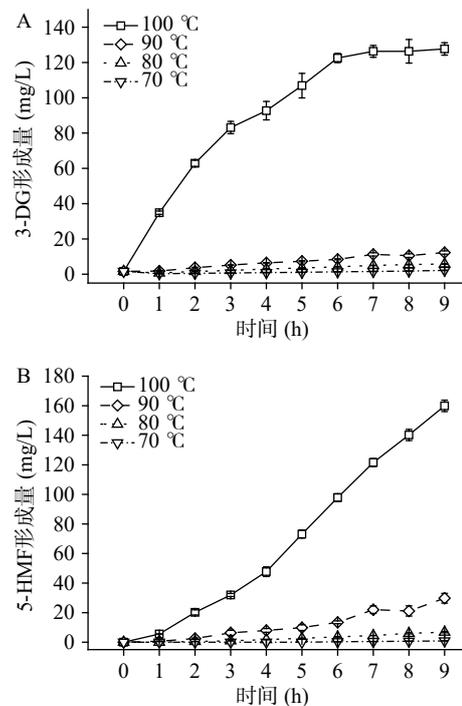


图 3 温度对 3-DG(A)和 5-HMF(B)形成的影响
Fig.3 Effects of temperature on the formation of 3-DG(A) and 5-HMF(B)

与零级动力学和一级动力学模型相比, 采用二级动力学模型拟合 3-DG 的形成过程时, 所得方程的 R² 更高, 说明该模型可以很好地描述 100 °C 时 3-DG 的形成; 温度为 70、80 和 90 °C 时, 零级动力学模型的 R² 最高, 说明上述温度条件下, 3-DG 的形成符合零级动力学模型。5-HMF 的动力学结果如表 6 所示(在 70 °C 条件下, 反应 1~5 h 内无 5-HMF 形成, 故该温度下仅采用 6~9 h 的数据对 5-HMF 形成动力学进行分析), 温度在 70~100 °C 时, 零级动力学模型的 R² 更高, 说明 5-HMF 的形成与时间成线性关系。上述动力学结果表明, 在 70~90 和 100 °C 条件

表5 不同温度下3-DG的形成动力学分析

Table 5 Kinetics analysis of 3-DG formation at different temperatures

温度	零级动力学			一级动力学			二级动力学		
	公式	k	R ²	公式	k	R ²	公式	k	R ²
100 °C(1~9 h)	C _t =41.65+11.30t	11.30	0.8868	C _t =45.44exp(0.14t)	0.14	0.7793	C _t =33.67+45.34/t	45.34	0.9846
90 °C(1~9 h)	C _t =1.07+1.28t	1.28	0.9735	C _t =2.26exp(0.21t)	0.21	0.8740	C _t =0.69+4.75/t	4.75	0.9304
80 °C(1~9 h)	C _t =0.24+0.65t	0.65	0.9926	C _t =0.90exp(0.24t)	0.24	0.8821	C _t =0.06+2.41/t	2.41	0.9394
70 °C(1~9 h)	C _t =0.13+0.18t	0.23	0.9919	C _t =0.30exp(0.23t)	0.23	0.9409	C _t =-0.0040+0.82/t	0.82	0.8752

表6 不同温度下5-HMF的形成动力学分析

Table 6 Kinetics analysis of 5-HMF formation at different temperatures

温度	零级动力学			一级动力学			二级动力学		
	公式	k	R ²	公式	k	R ²	公式	k	R ²
100 °C(1~9 h)	C _t =-23.01+20.11t	20.11	0.9900	C _t =8.03exp(0.38t)	0.38	0.8880	C _t =-23.76+71.22/t	71.22	0.8563
90 °C(1~9 h)	C _t =-4.80+3.48t	3.48	0.9479	C _t =1.03exp(0.41t)	0.41	0.8681	C _t =-4.62+12.12/t	12.12	0.7914
80 °C(1~9 h)	C _t =-1.41+0.88t	0.88	0.9800	C _t =0.06exp(0.62t)	0.62	0.7062	C _t =-1.38+3.06/t	3.06	0.8220
70 °C(6~9 h)	C _t =-0.81+0.19t	0.19	0.9960	C _t =0.05exp(0.33t)	0.33	0.9953	C _t =-2.15+1.37/t	1.37	0.9811

下,3-DG的形成分别符合零级和二级动力学模型;零级动力学模型可用于预测70~100 °C下5-HMF的形成。

2.4 金属离子种类对果糖-柠檬酸反应体系中3-DG及5-HMF形成的影响

本研究在pH3、果糖浓度为50 mmol/L、温度100 °C、加热5 h的条件下,分析金属离子种类(K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺及Al³⁺,0~100 mmol/L)对果糖-柠檬酸反应体系3-DG及5-HMF形成的影响,结果如图4所示。从图4A可知,K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺和Al³⁺离子的添加能显著促进3-DG的形成(P<0.05),当其浓度分别为40、100、80、80 mmol/L时,对3-DG形成的促进作用最大,与对照相比,分别增加了12.2%、74.9%、26.6%和48.8%。然而,在一定浓度下,K⁺(20、60、80 mmol/L)、Mg²⁺(20 mmol/L)和Al³⁺(20 mmol/L)的添加对3-DG的形成与对照相比无显著影响(P>0.05)。上述结果表明,金属离子对果糖-柠檬酸反应体系中3-DG形成的影响与其种类和浓度均有关。

离子种类对5-HMF形成的影响如图4B所示。Ca²⁺、Mg²⁺和Al³⁺的添加可显著促进5-HMF的形成(P<0.05),并且三者的促进作用随其浓度的升高而增强,当其浓度为100 mmol/L时,5-HMF的生成量最大,分别高达165.2、129.9和539.2 mg/L,与对照相比,分别增加了125.5%、77.5%和623.3%。该结果与Mesías等^[21]的研究结果一致。其原因可能为,Ca²⁺、Mg²⁺可催化己糖水解,形成具有高反应活性的呋喃果糖阳离子,该物质进一步转化为5-HMF^[22]。Al³⁺能同时促进3-DG(图4A)和5-HMF的形成,但是其对5-HMF的促进作用远大于3-DG,可能是因为Al³⁺催化果糖形成呋喃果糖阳离子的作用强于形成3-DG,前者则比3-DG更能有效转化成5-

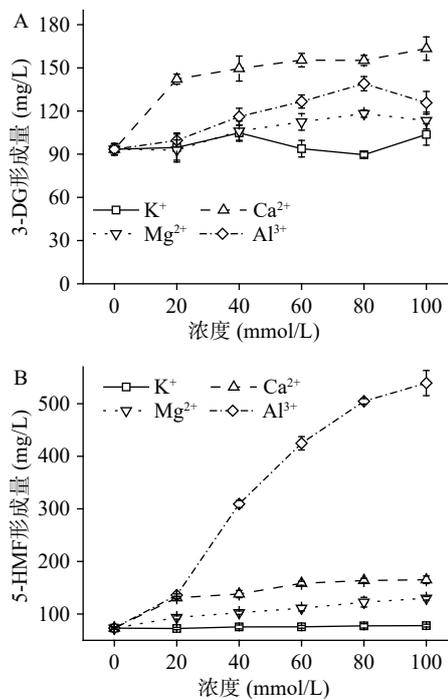


图4 金属离子对3-DG(A)和5-HMF(B)形成的影响
Fig.4 Effects of metal ions on the formation of 3-DG(A) and 5-HMF(B)

HMF^[23]。此外,从图4B可知,K⁺对5-HMF的形成无显著影响(P>0.05)。Wen等^[24]发现K⁺可促进葡萄糖-天冬酰胺反应体系中5-HMF的形成,这与本实验结果不同,可能与反应体系和反应条件有关。

2.5 含不同价态硫的化合物对果糖-柠檬酸反应体系3-DG及5-HMF形成的影响

本研究在pH3、果糖浓度为50 mmol/L、温度100 °C、加热5 h的条件下,分析了含不同价态硫的化合物(Na₂S₂O₃、Na₂SO₃、Na₂S₂O₅、Na₂SO₄,+2、+4、+4、+6,0~100 mmol/L)对果糖-柠檬酸反应体系中3-DG和5-HMF形成的影响,结果如图5所示。

从图 5A 可以看出: 当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度为 40 mmol/L 时, 其对 3-DG 的形成有明显抑制作用, 抑制率为 7.1%, 但其他浓度下对 3-DG 的形成无显著影响 ($P>0.05$), 这表明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对 3-DG 的作用效果与其浓度有关; 随 Na_2SO_3 浓度增大, 其对 3-DG 形成的抑制效果增强, 当其浓度为 100 mmol/L 时, 3-DG 生成量与对照相比减少了 30.4%, 亚硫酸根可与糖类物质的醛基形成加合物^[20], 在本研究中, 推测亚硫酸根可能通过与果糖发生缩合反应, 从而抑制 3-DG 的形成; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 对 3-DG 的形成无显著作用效果 ($P>0.05$); Na_2SO_4 则可显著促进 3-DG 的形成 ($P<0.05$), 且随 Na_2SO_4 浓度从 20 mmol/L 提高至 80 mmol/L, 3-DG 生成量增加了 18.7%。上述结果表明, 含不同价态硫的化合物对 3-DG 形成的影响不同, 含低价态硫的化合物 (+2、+4 价) 对 3-DG 的形成无显著影响 ($P>0.05$) 或可抑制其形成, 而含高价态 (+6 价) 硫的化合物对其形成具有促进作用。

含不同价态硫的化合物对 5-HMF 形成的作用效果与 3-DG 不同 (图 5B)。首先, 随 Na_2SO_4 浓度增大, 其对 5-HMF 形成的促进作用增强, 当其浓度为 100 mmol/L 时, 与对照相比, 5-HMF 生成量增加了 70.6%, 该结果与 Sun 等^[25] 的研究一致, 其原因为 Na_2SO_4 可催化果糖转化成 5-HMF 的反应, 促进 5-HMF 的形成。其次, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和 Na_2SO_3 则显著抑制 5-HMF 的形成 ($P<0.05$); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度从 40 mmol/L 增加至 100 mmol/L 时, 5-HMF 生成量降低, 5-HMF 抑制率从 11.2% 提升至 26.3%;

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和 Na_2SO_3 对 5-HMF 的抑制有相似的规律, 当浓度为 40 mmol/L 时, 二者对 5-HMF 抑制率分别为 99.1% 和 96.2%, 但随浓度 (60~100 mmol/L) 进一步增大, 与 40 mmol/L 相比, 二者对 5-HMF 的抑制效果已无显著提升 ($P>0.05$), 这与 Li 等^[26] 的结果一致。 Na_2SO_3 的添加可同时抑制 3-DG (图 5A) 和 5-HMF 的形成, 这表明 Na_2SO_3 引起 5-HMF 含量的减少与其抑制了 5-HMF 的前体物 3-DG 形成有关。此外, 亚硫酸根可与 5-HMF 的羰基发生反应, 从而减少已生成 5-HMF 的量^[27]。综上所述, 含低价态硫的化合物 (+2、+4 价) 能抑制 5-HMF 的形成, 而含高价态 (+6 价) 硫的化合物对其形成具有促进作用。

3 结论

本研究分析了糖种类、pH、温度、离子种类和含不同价态硫的化合物对糖-柠檬酸体系中 3-DG 和 5-HMF 形成的影响及二者的形成动力学。得出如下结论:

a. 果糖和蔗糖较葡萄糖更容易转化成 3-DG 及 5-HMF, 果糖/蔗糖-柠檬酸反应体系中 3-DG 生成量分别高达 127.7 和 121.4 mg/L, 5-HMF 的生成量分别高达 159.9 和 149.6 mg/L。3-DG 及 5-HMF 生成量随 pH (3~6) 的提高而降低。温度升高 (70~100 °C) 可促进 3-DG 和 5-HMF 的生成。在 70~90 °C 下, 3-DG 的形成符合零级动力学模型; 100 °C 下, 其形成符合二级动力学模型。在 100 °C 条件下, 5-HMF 的形成符合零级动力学。

b. 金属离子种类和含不同价态硫的化合物对果糖-柠檬酸反应体系 3-DG 及 5-HMF 的形成有显著影响 ($P<0.05$)。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 均能促进体系中 3-DG 和 5-HMF 的形成, 且金属离子浓度越高, 二者生成量越大; K^+ 仅能促进体系中 3-DG 的形成。硫价态为 +2 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可抑制 3-DG 与 5-HMF 的形成, 且对 3-DG 的抑制作用与其浓度有关; 硫的价态为 +4 的化合物中, Na_2SO_3 可同时抑制 3-DG 和 5-HMF 的形成, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 对 3-DG 形成无显著影响 ($P>0.05$), 但可抑制 5-HMF 的形成; 硫价态为 +6 的 Na_2SO_4 对 3-DG 和 5-HMF 的形成起促进作用。本研究可为食品中 3-DG 和 5-HMF 的形成与控制提供理论参考。

参考文献

- [1] AKTAG I G, GOKMEN V. A survey of the occurrence of alpha-dicarbonyl compounds and 5-hydroxymethylfurfural in dried fruits, fruit juices, puree and concentrates [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 91: 103523.
- [2] AKTAG I G, GOKMEN V. Multiresponse kinetic modelling of alpha-dicarbonyl compounds formation in fruit juices during storage [J]. *Food Chemistry*, 2020, 320: 126620.
- [3] 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-

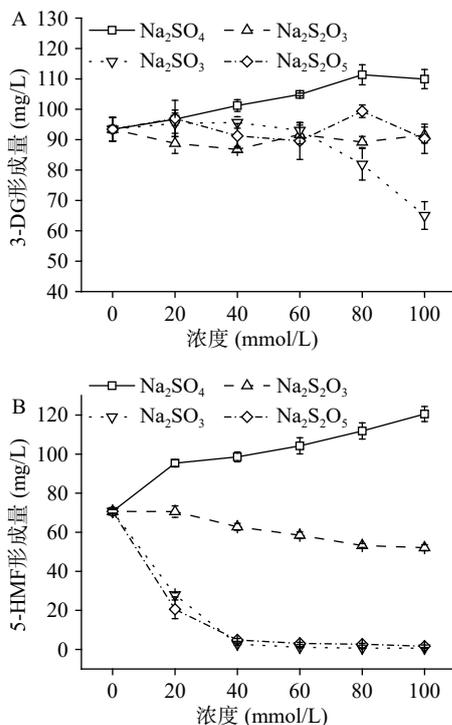


图 5 含不同价态硫的化合物对 3-DG(A) 和 5-HMF(B) 形成的影响

Fig.5 Effects of compounds with different valences of sulfur on the formation of 3-DG(A) and 5-HMF(B)

- 333,347. [ZHANG Z Y, CAO Y P, ZHU Y C. Mitigation strategies on acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in foods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(12): 324–333,347.]
- [4] BEISSWENGER P J, DRUMMOND K S, NELSON R G, et al. Susceptibility to diabetic nephropathy is related to dicarbonyl and oxidative stress[J]. *Diabetes*, 2005, 54(11): 3274–3281.
- [5] TANG R, FAISAL M, ALATAR A A, et al. Glycation of heme-protein, “myoglobin” by 3-deoxyglucosone: Implications in immunogenicity[J]. *Journal of King SAUD University Science*, 2020, 32(5): 2598–2602.
- [6] SHAPLA U M, SOLAYMAN M, ALAM N, et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: Effects on bees and human health[J]. *Chemistry Central Journal*, 2018, 12(1): 1–18.
- [7] ABRAHAM K, GUERTLER R, BERG K, et al. Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2011, 55(5): 667–678.
- [8] GLATT H, SCHNEIDER H, MURKOVIC M, et al. Hydroxymethyl-substituted furans: Mutagenicity in *Salmonella typhimurium* strains engineered for expression of various human and rodent sulphotransferases[J]. *Mutagenesis*, 2012, 27(1): 41–48.
- [9] PASTORIZA DE LA CUEVA S, ALVAREZ J, VEGVARI A, et al. Relationship between HMF intake and SMF formation *in vivo*: An animal and human study[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2017, 61: 16007733.
- [10] 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.
- [11] ZHANG Y, AN X. Inhibitory mechanism of quercetin against the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in buckwheat flour bread by ultra-performance liquid chromatography coupled with high-resolution tandem mass spectrometry[J]. *Food Research International*, 2017, 95: 68–81.
- [12] 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(15): 6717–6723.
- [13] HELLWIG M, DEGEN J, HENLE T. 3-Deoxygalactosone, a “new” 1, 2-dicarbonyl compound in milk products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(19): 10752–10760.
- [14] 张玉玉, 张兴, 章慧莺, 等. 3种单糖模拟体系中5-羟甲基糠醛的形成动力学分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(17): 41–47. [ZHANG Y Y, ZHANG X, ZHANG H Y, et al. Kinetic studies on 5-hydroxymethylfurfural formation in three kinds of monosaccharide solution model systems during thermal processing[J]. *Food Science*, 2014, 35(17): 41–47.]
- [15] MEDNICK M L. The acid-base-catalyzed conversion of aldohexose into 5-(hydroxymethyl)-2-furfural²[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1962, 27(2): 398–403.
- [16] PHAM H T, KITYO P, BUVÉ C, et al. Influence of pH and composition on nonenzymatic browning of shelf-stable orange juice during storage[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(19): 5402–5411.
- [17] GONG M, ZHOU Z, YU Y, et al. Investigation of the 5-hydroxymethylfurfural and furfural content of Chinese traditional fermented vinegars from different regions and its correlation with the saccharide and amino acid content[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 124: 109175.
- [18] AJANDOUZ E H, TCHIAKPE L S, ORE 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.
- [19] AIDA T M, TAJIMA K, WATANABE M, et al. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 42(1): 110–119.
- [20] 阚建全, 谢笔钧. 食品化学[M]. 第三版. 北京: 中国农业大学出版社, 2016: 96–102. [KAN J Q, XIE B J. Food chemistry[M]. The Third Edition. Beijing: China Agricultural University Press, 2016: 96–102.]
- [21] MESÍAS M, HOLGADO F, MÁRQUEZ-RUIZ G, et al. Effect of sodium replacement in cookies on the formation of process contaminants and lipid oxidation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 62(1): 633–639.
- [22] GÖKMEN V, ŞENYUVA H Z. Effects of some cations on the formation of acrylamide and furfurals in glucose-asparagine model system[J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 225(5-6): 815–820.
- [23] YANG Y, LIU W, WANG N, et al. Effect of different ionic liquids on 5-hydroxymethylfurfural preparation from glucose in DMA over AlCl₃: Experimental and theoretical study[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2015, 33(5): 583–588.
- [24] WEN C, SHI X, WANG Z, et al. Effects of metal ions on formation of acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in asparagine-glucose model system[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2016, 51(2): 279–285.
- [25] SUN K, ZHANG L, SHAO Y, et al. Conversion of monosaccharides into levulinic acid/esters: Impacts of metal sulfate addition and the reaction medium[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(11): 3676–3686.
- [26] LI Y, CAI K, HU G, et al. Substitute salts influencing the formation of PAHs in sodium-reduced bacon relevant to Maillard reactions[J]. *Food Control*, 2021, 121: 107631.
- [27] GUAN Y, ZHU S, YU S, et al. Possible mechanism for inhibiting the formation of polymers originated from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by sulfite groups in the dairy thermal process[J]. *Journal of Dairy Science*, 2013, 96(5): 2826–2831.