

果酥馅料热加工过程中 5-羟甲基糠醛的形成规律

陈敏¹, 郑洁¹, 黄才欢¹, 邱瑞霞¹, 刘洋¹, 杨楠¹, 欧仕益¹, 周康宁^{1,2*}

¹暨南大学食品科学与工程系 广州 510632

²中南大学粉末冶金研究院 长沙 410083

摘要 5-羟甲基糠醛(5-HMF)是食品热加工过程中易产生的内源性有害物,目前对其研究普遍集中于面包、饼干等西式食品,对传统中式点心的研究甚少。本文分析了市售蓝莓酥和凤梨酥产品,发现蓝莓含量高的酥馅料中 5-HMF 水平显著高于凤梨酥馅料和蓝莓配料含量低的样品。通过实验室制备蓝莓酥与凤梨酥,分析馅料中 5-HMF 的形成规律,发现 5-HMF 主要产生于酥馅炒制过程,焙烤对其影响较小;且 5-HMF 在蓝莓馅料中的产生量是凤梨馅料的 4 倍。成分分析发现:造成蓝莓酥馅料 5-HMF 含量高于凤梨酥的因素有:1) 蓝莓酥馅料的低 pH 值环境有利于 5-HMF 生成;2) 蓝莓馅料中以己糖为主,葡萄糖和果糖含量分别是凤梨馅料的 2.2 倍和 3.3 倍,且加工过程中蔗糖降解严重,而凤梨馅料以蔗糖为主,酸性条件下己糖脱水是形成 5-HMF 的主要途径;3) 蓝莓馅料中氨基酸含量(主要为丝氨酸和谷氨酸)较凤梨馅料高,促进美拉德反应形成 5-HMF。以上结果提示:蓝莓作为配料添加于果酥等热加工食品制作中,有促进内源性有害物如 5-HMF 形成的风险。本文为中式糕点中内源性有害物的形成与控制提供了数据参考。

关键词 果酥馅料; 热加工; 5-羟甲基糠醛; 成分变化

文章编号 1009-7848(2022)08-0173-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.08.019

5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, 5-HMF)是具有活泼醛基的呋喃类化合物,在食品中主要来源于热处理、发酵等加工过程^[1],因而广泛存在于蜂蜜、咖啡、干果、面包、果脯等食品中,在速溶咖啡粉和含焦糖类的食品中含量最高,达 110~9 500 mg/kg^[2]。在食品热加工过程中,5-HMF 的形成途径主要有两种:己糖在酸性环境下裂解的焦糖化反应^[3]和与氨基酸作用发生的美拉德反应^[4]。碳水化合物是形成 5-HMF 的主要反应底物。此外,一些多不饱和脂肪酸类、维生素等物质在食品热加工过程中也能发生化学反应产生 5-HMF^[5-6]。

5-HMF 可以发生加氢、氧化脱氢、酯化、聚合、水解等反应,化学性质活泼,对人体具有毒副作用。Svendsen 等^[7]发现,5-HMF 在细菌和人类细胞中引起遗传毒性和诱变作用,并对大鼠结肠癌有促进作用;5-HMF 在人体内可借助酶的催化作用发生磺化和氯化反应^[8],进一步转化为 5-亚磺

酰甲基糠醛(Sulfoxymethylfurfural, SMF)、5-氯甲基糠醛(Chloromethylfurfural, CMF)等强毒性物质^[9],造成 DNA 损伤,诱导染色体断裂和畸变。Pastoriza 等^[10]给大鼠灌喂 5-HMF 后发现,在大鼠的白细胞、肝肾组织中均检测到 SMF-DNA 加合物,且其响应值与灌喂 5-HMF 的浓度呈正相关。5-HMF 被认为是一种食品内源性有害物,具有遗传、神经毒性,影响人体的肝肾脏功能,在眼、呼吸道黏膜上也容易产生不良刺激^[11]。联合国食品添加剂专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)通过急性和亚急性动物毒理实验,建议每人每天摄入 5-HMF 剂量不宜超过 540 μg ^[12]。

富含糖、淀粉的食品在热加工过程中极易产生 5-HMF。基于 5-HMF 对人体的潜在毒害作用,控制食品中 5-HMF 的形成和含量一直是食品从业者和科学界关注的热点。食品中 5-HMF 的形成受多种因素影响,如 Pereira 等^[13]和 Fels-Klerx 等^[14]的研究发现,糖和氨基酸的种类与添加量、热加工温度与时间以及 pH 值等因素,均会影响 5-HMF 的生成量。Vural 等^[15]设计曲奇模拟体系,发现在 pH 值较低条件下,葡萄糖比果糖更易促进 5-HMF 产生。李华等^[16]研究发现迷迭香酸

收稿日期: 2021-08-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31701607);
广东省自然科学基金(2019A1515011967;
2018A030313064);广东省“珠江人才计划”项目(20170096)

作者简介: 陈敏(1998—),女,硕士生

通信作者: 周康宁 E-mail: 524994696@qq.com

在中性和碱性条件下对 5-HMF 有较强的抑制作用,而槲皮素和表儿茶素在中性条件下才能表现出抑制活性。工业上常采用代糖替换还原糖,调高 pH 值,添加膨松剂、抗氧化剂等外源添加物,以及应用真空加热、紫外线照射等新型工艺技术措施抑制 5-HMF 的产生^[17-18]。

目前对焙烤食品中 5-HMF 形成规律及影响因素的研究都基于面包、饼干等配方和工艺相对简单的西式焙烤食品,而对中式焙烤食品的研究极少。中式焙烤点心在配料和制作工艺上与西式焙烤点心存在较大区别,工艺和配方往往更为复杂,如馅料需经高温炒制包馅再进行烘烤,然而这些复杂因素对产品中 5-HMF 形成的影响尚缺乏研究,限制了我国特色热加工食品中有害物控制技术的开发。

蓝莓酥和凤梨酥属于我国传统中式酥点,酸甜可口、风味极佳,广受民众喜爱,是极具代表性的中式焙烤食品。近年来,由于蓝莓抗氧化、抗衰老、抗癌、保护视网膜、预防非酒精性脂肪肝等各种生理功能的发现,以蓝莓为主的新兴小浆果成为消费热点。蓝莓富含花青素、黄酮、酚酸等多酚物质,以及多糖和氨基酸等^[19],被联合国粮农组织列为“人类五大健康食品之一”,并且成为世界卫生组织公布的十大健康食品中唯一的水果,以蓝莓为原料或配料的各类食品,包括焙烤类食品的消费量增长快速。凤梨中含有葡萄糖、果糖、有机酸和各种氨基酸,且富含维生素 C、 β -胡萝卜素、蛋白酶等成分,也极具营养价值^[20]。研究热销果酥中 5-HMF 的含量水平和其在加工过程中的形成规律和影响因素,可为评估我国消费量巨大的传统中式点心的有害物暴露水平,控制有害物风险提供参考。基于此,本研究检测了不同品牌的市售水果酥,分析蓝莓酥与凤梨酥馅料中 5-HMF 的含量水平和两种馅料的成分差异,探讨水果馅料在高温炒制和焙烤过程中 5-HMF 的形成规律及影响因素,为中式糕点中内源性有害物的控制方法及技术提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蓝莓, Camposol 农业公司; 凤梨, 都乐食品公

司; 5-羟甲基糠醛(98%), 北京百灵威科技有限公司; 甲醇、甲酸、乙腈(色谱纯级), 美国 Mallinckrodt Baker 公司。

1.2 仪器与设备

精密电子天平, 广州市艾安得仪器有限公司; KDC-12 型低速离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; N-1100 型旋转蒸发仪, 上海爱朗仪器有限公司; STARTER300 型穿刺式 pH 计, 美国奥豪斯有限公司; LC-20AT 型液相色谱分析系统, 日本岛津仪器公司; L-8900 型氨基酸分析仪, 日本 HITACHI 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 水果酥样品的制作

1.3.1.1 酥皮的制作 取黄油 200 g, 于料理盆软化 20 min 后加入 60 g 糖粉, 用电动打蛋器打发 3 min, 取 4 个蛋黄逐个加入, 每次打发 30 s, 混合完毕后打发 2 min。将干料(低筋面粉 260 g、奶粉 40 g、杏仁粉 40 g、盐 2 g)过筛加入盆中, 混合后切分成 18 g 的小面团, 用保鲜膜包裹后冷藏备用。

1.3.1.2 馅料的制作 将 550 g 去除 35% 水分的冬瓜碎与 550 g 蓝莓或凤梨、160 g 糖、110 g 玉米糖浆、20 g 柠檬汁混合放入多功能料理机^[21]中进行炒制: 110 °C 下搅拌加热 20 min 后加入 15 g 黄油, 继续搅拌加热 15 min, 再加入 10 g 玉米淀粉, 最后加热 10 min, 取出炒制后的馅料称重记录。馅料放置冷却后, 部分留样(-20 °C), 其余馅料分成每份 14 g 备用。

1.3.1.3 水果酥的制作 取 18 g 酥皮包裹 14 g 馅料, 置模具中压制成型, 放入 190 °C 预热好的烤箱中, 烤制 20 min。取出水果酥, 冷却后, 将酥皮和馅料剥离, 分别留样(-20 °C)。

1.3.2 馅料中水分含量和 pH 值测定 分别取蓝莓酥馅料的原料混合物、炒制后馅料、烤制后馅料样品约 3 g, 精确称量后, 放置在表面皿中, 于 110 °C 烘箱中烘干至恒重, 测定样品含水量。

分别取两种馅料的原料混合物、炒制后馅料、烤制后馅料样品, 待稳定至室温后, 用穿刺式 pH 计检测馅料在制作过程中不同阶段的 pH 值。

1.3.3 馅料中 5-HMF 的提取及测定 精确称取馅料样品约 3 g 或原料混合物约 6 g, 加入 15 mL 80% 甲醇水溶液, 涡旋提取 5 min 后, 于 25 °C 下,

10 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 重复操作提取 3 次; 将收集的上清液用旋转蒸发仪在 40 °C 旋转蒸发, 浓缩至剩余 1 mL 左右; 将浓缩物用水溶解, 移入 5 mL 容量瓶, 定容至 5 mL。经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 参照 Zou 等^[22]的方法, 采用 HPLC 对馅料中的 5-HMF 进行定量测定: 色谱柱为 Zorbax® SB-Aq C18(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 检测器为 SPD-M20A 光电二极管阵列检测器; 洗脱条件: 流动相为 5% 甲醇, 流速为 0.6 mL/min, 柱温为 40 °C, 检测波长为 284 nm。采用不同浓度的 5-HMF 标准溶液绘制标准曲线。

1.3.4 馅料中糖的提取及测定 取 0.5 g 水果酥馅料样品或 2 g 原料混合物, 放入玻璃研钵中, 加入 2 mL 水, 研磨均匀。将研磨液倒入 10 mL 离心管中, 重复 3 次, 将收集的研磨液超声波提取 20 min。在 10 000 r/min、常温下离心 20 min, 取上清液至 10 mL 容量瓶中, 定容至 10 mL, 得到糖的提取液。

糖测定: 取提取液 50 μL, 用纯水稀释至最终浓度在标准曲线检测范围内, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 采用离子色谱法测定馅料水提液中的蔗糖、葡萄糖和果糖含量: 色谱柱为 Dionex CarboPac™ PA-10(4 mm×250 mm, 5 μm); 检测器为 IntAmp 积分安培检测器; 洗脱条件: 18 mmol/L NaOH 作为流动相, 流速为 0.8 mL/min, 柱温为 30 °C。分别用不同浓度的蔗糖、葡萄糖和果糖标准溶液, 采用同样方法测定绘制标准曲线。

1.3.5 馅料中氨基酸的提取及测定 氨基酸提取方法同 1.3.4 节馅料中糖的提取方法。

氨基酸测定: 取提取液 1 mL, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 参照游离氨基酸国标检测标准^[23], 用 L-8900 氨基酸分析仪对馅料中 16 种氨基酸含量进行分析。分析条件: 进样量 20 μL; 离子交换柱为磺酸型阳离子树脂 (4.6 mm×60 mm, 3 μm); 柱温 57 °C; 流动相流速 0.35 mL/min; 反应柱温度 135 °C; 茚三酮反应液流速 0.3 mL/min; 检测波长分别为 570 nm 和 440 nm。采用不同梯度浓度的混合氨基酸标准溶液绘制标准曲线。

1.4 数据分析

数据使用 Microsoft Excel 软件处理, 采用 SPSS 22.0 软件进行方差分析, 以平均数±标准差

($\bar{x}\pm s$) 的形式表示, 并在 $P=0.05$ 水平下进行 Duncan's 显著性差异分析。

2 结果与分析

2.1 市售蓝莓酥和凤梨酥中 5-HMF 的含量

本文分析了 18 个市售品牌蓝莓酥和凤梨酥中 5-HMF 的含量, 结果如表 1 所示, 蓝莓酥(品牌 1~14)馅料中 5-HMF 的含量总体高于凤梨酥(品牌 15~18)中 5-HMF 的含量。根据 GB 7718-2011《食品安全国家标准 预包装食品标签通则》规定, 各种配料应按制造或加工食品时加入量的递减顺序排列。由表 1 可见, 蓝莓酥品牌 1~6 馅料中的 5-HMF 含量与凤梨酥中 5-HMF 的含量存在显著差异 ($P<0.05$), 以纯蓝莓为馅料的蓝莓酥品牌 1 中 5-HMF 的含量高达 (323.11 ± 28.74) mg/100 g, 约是凤梨酥的 12~19 倍 ($P<0.05$)。蓝莓酥品牌 1 和 2 是蓝莓添加量最多的两个产品, 相应馅料中 5-HMF 的生成量也最多。而随着冬瓜配料的加入, 5-HMF 的形成量显著减少, 未添加蓝莓或添加量少的品牌 9~14 蓝莓酥中未检出 5-HMF。冬瓜是常用于制作水果酥的填充馅料, 用以降低成本, 提供果酥馅料良好的口感。由此推测, 蓝莓的物质组成对 5-HMF 的形成可能有较大影响。添加不同量的蓝莓可能会造成馅料中糖类、氨基酸、多酚物质品种与含量的差异, 以及 pH 值等条件的差异, 从而影响 5-HMF 的产生。

2.2 不同果酥馅料制作过程中 5-HMF 的形成规律

基于蓝莓某些成分引起果酥馅料中 5-HMF 含量升高现象的发现, 本研究进一步以蓝莓和凤梨为材料, 控制其它配料变量及制作工艺条件一致, 验证蓝莓作为制作配料是否会导致果酥馅料中 5-HMF 含量的升高。结果如表 2 所示, 与市售蓝莓酥和凤梨酥馅料 5-HMF 检测结果一致, 蓝莓酥经加工后, 馅料中 5-HMF 含量为 14.34 mg/100 g, 高于凤梨酥馅料近 4 倍 ($P<0.05$)。冬瓜是市售果酥、月饼等中式糕点的常用馅料填充物。本试验采用纯冬瓜取代蓝莓或凤梨, 检测馅料经炒制和焙烤后 5-HMF 的含量, 发现冬瓜酥馅料中的 5-HMF 含量在制作不同阶段均低于检测限, 因此凤梨酥与蓝莓酥馅料中 5-HMF 的形成应与凤梨和

表1 市售蓝莓酥与凤梨酥馅料中5-HMF的含量

Table 1 The content of 5-HMF in fillings of commercial blueberry-filled pastries and pineapple-filled pastries

果酥类型	产品编号	配料表	5-HMF含量/mg·(100 g) ⁻¹
蓝莓酥	品牌1	蓝莓馅(蓝莓、白砂糖、椰果、麦芽糖浆、食用植物油)、小麦粉、奶油、白砂糖等	323.11 ± 28.74 ^a
	品牌2	蓝莓馅(有机蓝莓(添加量≥80%)、绵白糖、麦芽糖浆)、小麦粉、黄油等	269.94 ± 3.74 ^b
	品牌3	蓝莓馅(冬瓜、麦芽糖、食用棕榈油、白砂糖、蓝莓果酱)、小麦粉、人造奶油等	99.39 ± 1.56 ^c
	品牌4	蓝莓馅(冬瓜、蓝莓果肉、麦芽糖、白砂糖、大豆油)、小麦粉、奶油、白砂糖等	52.57 ± 1.98 ^c
	品牌5	小麦粉、白砂糖、麦芽糖、冬瓜、蓝莓、人造奶油、奶油、蛋、奶粉等	51.45 ± 1.35 ^c
	品牌6	小麦粉、蓝莓馅(冬瓜、蓝莓酱、白砂糖、麦芽糖、大豆油、淀粉)、奶油、白砂糖等	43.03 ± 2.17 ^c
	品牌7	蓝莓酱(蓝莓、冬瓜、白砂糖、调味糖浆)、小麦粉、起酥油、白砂糖、无水奶油、奶粉等	19.79 ± 1.07 ^f
	品牌8	小麦粉、蓝莓馅(冬瓜蓉、蓝莓、食用植物油、白砂糖)、奶油、全糖粉等	17.03 ± 1.97 ^f
	品牌9	蓝莓馅(冬瓜、麦芽糖馅、白砂糖、植物油、淀粉、蓝莓色香油)、小麦粉、人造奶油、鸡蛋、奶粉等	-
	品牌10	小麦粉、黄奶油、白砂糖、全脂奶粉、蓝莓果肉、冬瓜蓉、鸡蛋等	-
	品牌11	小麦粉、葡萄糖浆、冬瓜、白砂糖、鲜鸡蛋、精炼植物油、无水奶油、浓缩蓝莓汁等	-
	品牌12	蓝莓馅(冬瓜、白砂糖、麦芽糖浆、植物油、葡萄皮红)、小麦粉、起酥油、鸡蛋等	-
	品牌13	小麦粉、精炼植物油、白砂糖、奶粉、蓝莓馅、蜂蜜等	-
	品牌14	蓝莓馅(白砂糖、冬瓜蓉、白砂糖、食用植物油、麦芽糖、蓝莓粉≥15%)、小麦粉、人造奶油等	-
凤梨酥	品牌15	小麦粉、起酥油、全蛋液、凤梨馅(冬瓜蓉、凤梨果肉、麦芽糖、白砂糖、大豆油)等	27.75 ± 1.95 ^f
	品牌16	面粉、进口天然奶油、蛋、白砂糖、凤梨、冬瓜等	22.50 ± 1.71 ^f
	品牌17	凤梨馅(菠萝肉、白砂糖、麦芽糖、植物油)、小麦粉、黄油、乳粉、鸡蛋等	16.88 ± 0.85 ^f
	品牌18	小麦粉、葡萄糖浆、冬瓜食品馅料、无水奶油、白砂糖、鲜鸡蛋、凤梨果酱(添加量≥6%,以凤梨原果肉汁≥12%)、精炼植物油、乳粉、凤梨果肉等	-

注:1)n=3; 2)“-”表示低于检测限; 3)a-f代表不同组间的显著性差异($P < 0.05$)。

蓝莓的成分密切相关。本文也对酥皮进行了5-HMF含量测定,发现其含量低于检测限,说明酥皮在热加工过程中5-HMF的产生量极少。

为了解果酥馅料在制作过程中5-HMF的形成规律,在馅料炒制后和烤制后分别取样,分析引起5-HMF形成的主要工艺阶段。如表2所示,5-HMF在原料混合物中均未检出,蓝莓馅料在炒制

后5-HMF的生成量达到12.81 mg/100 g,含量是凤梨馅料的3.6倍。两种馅料的5-HMF含量在后续的焙烤阶段均变化不显著($P > 0.05$),因此馅料中5-HMF的形成主要发生在炒制阶段,焙烤对其形成影响不大。所以在控制果酥中5-HMF水平时,应针对炒制工艺过程进行控制措施的研究和改良。

2.3 加工过程中馅料的水分含量及 pH 值变化

2.3.1 加工过程中馅料的水分含量变化 两种果酥馅料在加工过程中水分含量变化趋势一致。如图 1 所示,在蓝莓酥馅料整个制作过程中,含水量减少 44.0%,主要发生在炒制阶段,而在烤制过程中,含水量损失较小,与炒后馅料相比,损失 18.9% ($P > 0.05$),而与馅料的原料混合物相比,烤制过程中水分损失仅占 9.5%。研究指出低水分活度可促进 5-HMF 的产生^[24]。

2.3.2 馅料的 pH 值 如表 3 所示,蓝莓酥和凤梨酥馅料的 pH 值相近,均偏酸性,且馅料的 pH 值在加工过程的各个阶段变化不大,整体上凤梨酥馅料的 pH 值比蓝莓酥略高。蓝莓酥 pH 值约为 3,低于普通面包的 pH 值,研究发现 $pH < 5$ 的体系环境会促进 5-HMF 生成^[24],可以推测较低的 pH 值在一定程度上促进了蓝莓酥中 5-HMF 的产生。有研究显示,向饼干中添加柠檬酸使 pH 由 4 降低至 3 后,5-HMF 含量从 10 mg/kg 迅速增长至 220 mg/kg^[17],仍略低于蓝莓馅料中测出的 5-HMF 水平。

2.4 不同果酥馅料中糖含量的变化

由于蓝莓酥馅料在制作过程中产生的内源性有害物 5-HMF 水平显著高于凤梨酥,本文通过分析比较两种水果酥馅料中的成分区别及其在加工过程中的变化,以期分析导致两种馅料内源性有害物形成量差异的因素。表 4 为两种水果酥在 3 个不同制作阶段下,馅料中糖组成(果糖、葡萄糖和蔗糖)的含量变化。由表 4 可知,两种水果馅料中所含糖的种类和含量差异较大:凤梨馅料中蔗糖含量最高,比蓝莓酥馅料蔗糖含量高 71.1%;蓝莓馅料中己糖含量显著高于凤梨馅料($P < 0.05$),其中葡萄糖含量是凤梨酥的 2.2 倍,果糖含量是其 3.3 倍。由于己糖在酸性环境下加热易发生焦糖化反应产生 5-HMF,推测蓝莓中的高己糖含量是导致其馅料中 5-HMF 含量高于凤梨馅料的主要原因之一。

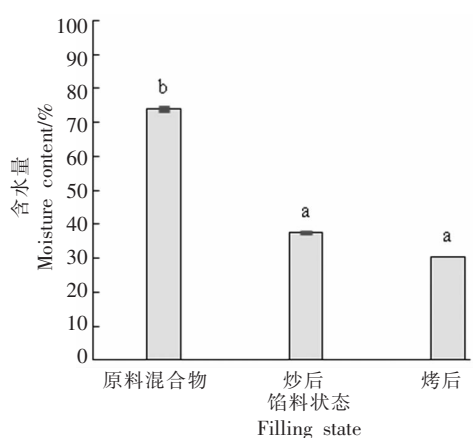
两种馅料在炒制过程中,蔗糖含量明显降低($P < 0.05$)。馅料在料理机炒制过程中中心温度高,受热时间长,推测蔗糖在热加工条件下分解产生果糖和葡萄糖^[25],而烤制过程馅料受热时间短,中心温度较低^[26],蔗糖降解幅度较小,凤梨馅料中

表 2 蓝莓酥与凤梨酥馅料加工过程中 5-HMF 的形成量

Table 2 The generation of 5-HMF in blueberry and pineapple fillings during pastry preparation

果酥种类	馅料状态	5-HMF 含量/ mg·(100 g) ⁻¹
蓝莓酥	原料混合物	-
	炒制后	12.81 ± 1.02 ^b
	烤制后	14.34 ± 0.77 ^b
凤梨酥	原料混合物	-
	炒制后	3.52 ± 0.18 ^a
	烤制后	3.75 ± 0.22 ^a

注:1)n=3; 2)“-”表示低于检测限; 3)a~b 代表不同组间的显著性差异($P < 0.05$)。



注:a~b 代表不同组间的显著性差异($P < 0.05$)。

图 1 蓝莓酥制作过程中馅料的含水量

Fig.1 Moisture content of blueberry filling during pastry preparation

表 3 蓝莓酥与凤梨酥制作过程中馅料的 pH 值

Table 3 The pH values of the blueberry and pineapple fillings during pastry preparation

果酥种类	馅料状态	pH 值
蓝莓酥	原料混合物	3.10
	炒制后馅料	2.93
	烤制后馅料	2.92
凤梨酥	原料混合物	3.50
	炒制后馅料	3.69
	烤制后馅料	3.69

蔗糖含量在焙烤前后没有显著差别($P > 0.05$)。随着蔗糖降解,凤梨馅料在炒制过程中己糖含量增加,其中果糖含量增加 61.4%,葡萄糖含量增加

36.4%。然而,在蓝莓馅料的炒制过程中,果糖和葡萄糖的含量并没有随蔗糖降解发生显著性变化($P > 0.05$),葡萄糖增加了 8.3%,而果糖含量则降低

了 2.9%,推测原因是馅料的低 pH 值促进蔗糖水解产物果糖和葡萄糖进一步转化成了其它物质,如 5-HMF^[27]。

表 4 加工过程蓝莓酥与凤梨酥馅料中糖的含量(mg/g)

Table 4 Sugar content in blueberry and pineapple fillings during pastry preparation (mg/g)

成分	凤梨酥馅料			蓝莓酥馅料		
	原料混合物	炒后	烤后	原料混合物	炒后	烤后
果糖	87.1 ± 7.5 ^a	140.6 ± 1.6 ^b	173.3 ± 13.6 ^b	288.3 ± 37.2 ^c	280.3 ± 14.3 ^c	161.6 ± 11.9 ^b
葡萄糖	117.6 ± 8.5 ^a	160.4 ± 0.5 ^b	180.1 ± 6.5 ^b	254.3 ± 26.9 ^c	275.5 ± 8.1 ^c	170.7 ± 9.1 ^b
蔗糖	415.7 ± 31.1 ^c	335.8 ± 3.1 ^d	322.4 ± 25.4 ^d	242.9 ± 27.5 ^c	55.8 ± 3.4 ^b	5.8 ± 2.1 ^a

注:1)n=3; 2)a~e 代表不同组间的显著性差异($P < 0.05$)。

2.5 水果酥馅料中氨基酸的含量

从表 5 可知,两种馅料原料混合物中的氨基酸在种类上差别不大,凤梨馅料中含有全部 16 种氨基酸,蓝莓馅料中含有除脯氨酸外其它 15 种氨基酸,然而两种馅料在各种氨基酸的含量组成上有所差异。两种馅料中含量较高的氨基酸都是丝氨酸和谷氨酸,其它氨基酸含量相对较少,蓝莓酥中丝氨酸含量是凤梨馅料中的 1.9 倍,谷氨酸的含量是凤梨馅料中的 1.2 倍,除丝氨酸、谷氨酸、天冬氨酸和精氨酸外,在蓝莓馅料中的含量均低

于凤梨馅料。蓝莓馅料的氨基酸总量为 38.1 $\mu\text{g/g}$,略高于凤梨馅料,但差异不显著($P > 0.05$)。

在制作过程中,两种馅料中的氨基酸都有不同程度的减少。其中丝氨酸在热加工时损失最多:蓝莓馅料在炒制时几乎损失了全部的丝氨酸,仅剩余 6.6%,烤制后仅剩 1.3%;凤梨馅料中的丝氨酸相比蓝莓馅料损失较少,在炒制后仅损失了 30.5%,烤制结束后还剩余 43.2%。Kavousi 等^[28]报道丝氨酸可促进 5-HMF 的形成,在模拟体系中添加丝氨酸,5-HMF 的形成量比单独加热果糖和葡

表 5 烘焙过程蓝莓酥与凤梨酥馅料中氨基酸的含量($\mu\text{g/g}$)

Table 5 Amino acid content in blueberry and pineapple fillings during baking ($\mu\text{g/g}$)

成分	凤梨酥馅料			蓝莓酥馅料		
	原料混合物	炒后	烤后	原料混合物	炒后	烤后
天冬氨酸(Asp)	1.3 ± 0.0 ^a	3.2 ± 0.0 ^c	3.1 ± 0.1 ^c	2.1 ± 0.1 ^b	4.6 ± 0.1 ^d	3.3 ± 0.3 ^c
丝氨酸(Ser)	11.8 ± 0.1 ^c	8.2 ± 0.0 ^{bc}	5.1 ± 0.1 ^b	22.8 ± 0.8 ^d	1.5 ± 0.0 ^a	0.3 ± 0.0 ^a
苏氨酸(Thr)	3.0 ± 0.0 ^b	3.2 ± 0.0 ^b	3.1 ± 0.1 ^b	0.6 ± 0.0 ^a	0.7 ± 0.0 ^a	0.5 ± 0.0 ^a
谷氨酸(Glu)	4.6 ± 0.0 ^b	4.8 ± 0.0 ^b	4.8 ± 0.1 ^b	5.5 ± 0.2 ^b	4.4 ± 0.1 ^b	2.8 ± 0.3 ^a
甘氨酸(Gly)	0.9 ± 0.0 ^b	1.0 ± 0.0 ^b	1.0 ± 0.0 ^b	0.2 ± 0.0 ^a	0.2 ± 0.0 ^a	0.2 ± 0.0 ^a
丙氨酸(Ala)	2.8 ± 0.0 ^b	2.5 ± 0.0 ^b	2.4 ± 0.0 ^b	0.6 ± 0.1 ^a	0.6 ± 0.0 ^a	0.7 ± 0.1 ^a
缬氨酸(Val)	1.0 ± 0.0 ^b	1.2 ± 0.0 ^b	1.2 ± 0.1 ^b	0.5 ± 0.0 ^a	0.6 ± 0.0 ^a	0.5 ± 0.0 ^a
蛋氨酸(Met)	0.5 ± 0.0 ^b	0.5 ± 0.0 ^b	0.8 ± 0.3 ^c	0.2 ± 0.0 ^a	0.1 ± 0.0 ^a	0.0 ± 0.0 ^a
异亮氨酸(Ile)	1.5 ± 0.0 ^c	1.5 ± 0.0 ^c	1.7 ± 0.3 ^c	1.1 ± 0.0 ^b	0.8 ± 0.0 ^{ab}	0.6 ± 0.1 ^a
亮氨酸(Leu)	0.8 ± 0.1 ^c	0.5 ± 0.0 ^b	0.6 ± 0.1 ^b	0.4 ± 0.0 ^b	0.2 ± 0.0 ^a	0.2 ± 0.0 ^a
酪氨酸(Tyr)	0.8 ± 0.0 ^c	0.9 ± 0.0 ^{cd}	1.1 ± 0.1 ^d	0.2 ± 0.0 ^a	0.4 ± 0.0 ^b	0.4 ± 0.0 ^b
苯丙氨酸(Phe)	2.0 ± 0.1 ^b	2.0 ± 0.3 ^b	2.3 ± 0.2 ^b	1.0 ± 0.0 ^a	1.3 ± 0.0 ^a	2.2 ± 0.2 ^b
赖氨酸(Lys)	1.1 ± 0.2 ^c	0.7 ± 0.1 ^b	0.6 ± 0.0 ^b	0.3 ± 0.0 ^a	0.3 ± 0.0 ^a	0.5 ± 0.0 ^{ab}
组氨酸(His)	0.9 ± 0.5 ^{bc}	0.8 ± 0.0 ^b	0.7 ± 0.0 ^{ab}	0.5 ± 0.0 ^a	0.5 ± 0.0 ^a	0.5 ± 0.1 ^a
精氨酸(Arg)	1.2 ± 0.2 ^a	3.0 ± 0.0 ^c	2.7 ± 0.0 ^c	2.1 ± 0.1 ^b	2.2 ± 0.0 ^b	1.4 ± 0.2 ^a
脯氨酸(Pro)	0.9 ± 0.0 ^b	1.1 ± 0.0 ^b	1.1 ± 0.0 ^b	0.0 ± 0.0 ^a	0.0 ± 0.0 ^a	0.0 ± 0.0 ^a

注:1)n=3; 2)a~d 代表不同组间的显著性差异($P < 0.05$)。

葡萄糖分别增加了77.0%和23.0%，而在蔗糖体系中，添加丝氨酸使5-HMF含量增加了近30倍。此外，谷氨酸也被报道可显著促进5-HMF生成^[29]。Zhang等^[27]的研究显示，单独加热(105℃,4h)蔗糖溶液，5-HMF的生成量为0.3mg/kg；而在蔗糖体系中添加谷氨酸后，5-HMF生成量剧增至1440.0mg/kg。凤梨馅料中的谷氨酸在炒制和烤制过程中变化不大，而蓝莓馅料中的谷氨酸在炒制过程中损失了20.0%，烤制后剩余50.9%，其损失可能与这些氨基酸参与美拉德反应有关。因此，蓝莓馅料中的主要氨基酸丝氨酸和谷氨酸含量高于凤梨酥馅料也可能是蓝莓酥中5-HMF形成量高的原因之一。

此外，烤制后凤梨馅料中除了含量最高的丝氨酸减少超50%以外，其它氨基酸在热加工过程中变化不大。而烤制后蓝莓馅料中丝氨酸和谷氨酸分别降低98.7%和49.1%，除了这两种氨基酸降低非常明显外，亮氨酸、异亮氨酸、精氨酸等也有一定程度的减少，推测蓝莓馅料的体系环境更有利于糖与氨基酸发生美拉德反应^[30]。

3 结论

本文通过比较凤梨酥和蓝莓酥的成分差异和变化，分析果酥馅料在热加工过程中5-HMF的形成规律及影响因素。结果表明：相比焙烤，开放体系下的高温炒制是导致果酥馅料中产生5-HMF的关键工艺过程；在相同的制作条件下，蓝莓酥馅料中5-HMF的生成量显著高于凤梨酥，其含量是凤梨馅料的3.6倍，与市售蓝莓酥与凤梨酥的比较结果基本一致，这应与蓝莓馅料的成分组成及低pH值环境有关；分析发现蓝莓酥和凤梨酥馅料的糖组成差异较大：凤梨馅料中蔗糖比蓝莓馅料高约70%，而蓝莓馅料中还原糖含量明显高于凤梨酥，蓝莓馅料中的还原糖易发生焦糖化反应从而促进5-HMF的形成；此外，蓝莓酥馅料中氨基酸含量较凤梨酥高，两种馅料中主要的氨基酸丝氨酸和谷氨酸均具有促进5-HMF的作用，在热加工过程中均有减少，且在蓝莓馅料中显著减少，而在凤梨馅料变化不大，说明蓝莓馅料的体系环境更利于氨基酸与糖发生Maillard反应形成5-HMF。蓝莓馅料相较于凤梨馅料多酚类物质含量

高，且蓝莓相较于凤梨中独有的花色苷类物质对热加工过程中5-HMF形成的影响及机理尚不明确，还有待未来做进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] QI X H, WATANABE M, AIDA T M, et al. Selective conversion of *D*-fructose to 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in acetone/dimethyl sulfoxide solvent mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(23): 9234-9239.
- [2] ZHAO Q Z, OU J Y, HUANG C H, et al. Absorption of 1-dicysteinethioacetal-5-hydroxymethylfurfural in rats and its effect on oxidative stress and gut microbiota[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(43): 11451-11458.
- [3] TEONG S P, YI G S, ZHANG Y G. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: Past, present and future[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(4): 2015-2026.
- [4] MILJKOVIC M. Carbohydrates: Synthesis, mechanisms, and stereoelectronic effects[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2009: 221-240.
- [5] 温超, 王紫梦, 石星波, 等. 食品中丙烯酰胺与5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(13): 257-264.
WEN C, WANG Z M, SHI X B, et al. A review of acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in foods[J]. *Food Science*, 2015, 36(13): 257-264.
- [6] AKTAĞ G I, GÖKMEN V. Multiresponse kinetic modelling of α -dicarbonyl compounds formation in fruit juices during storage[J]. *Food Chemistry*, 2020, 320: 126620.
- [7] SVENDSEN C, MEINL W, GLATT H, et al. Intestinal carcinogenesis of two food processing contaminants, 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine and 5-hydroxymethylfurfural, in transgenic FVB min mice expressing human sulfotransferases[J]. *Molecular Carcinogenesis*, 2012, 51(12): 984-992.
- [8] 阚旭辉, 郭红英, 谭兴和, 等. 食品中5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. *食品工业*, 2017, 38(3): 251-255.
KAN X H, GUO H Y, TAN X H, et al. Research

- progress on 5-hydroxymethylfurfural in food[J]. The Food Industry, 2017, 38(3): 251-255.
- [9] DURLING L J K, BUSK L, HELLMAN B E. Evaluation of the DNA damaging effect of the heat-induced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfotransferases [J]. Food Chemical Toxicol, 2009, 47(4): 880-884.
- [10] PASTORIZA C, 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(3): 1600773.
- [11] European Food Safety Authority. Scientific opinion on the re-evaluation of caramel colours (E 150 a, b,c,d) as food additives[J]. EFSA Journal, 2011, 9(3): 2004.
- [12] 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 Y Y, SONG Y, LI Q H. 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.
- [13] PEREIRA V, ALBUQUERQUE F M, FERREIRA A C, et al. Evolution of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (F) in fortified wines submitted to overheating conditions[J]. Food Research International, 2011, 44(1): 71-76.
- [14] FELS-KLERX H J V D, CAPUANO E, NGUYEN H T, 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.
- [15] VURAL G, AÇAR C O, HAMIT K, et al. Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies[J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 1136-1142.
- [16] 李华, 轩滋. 多酚对美拉德反应有害衍生物影响的研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 132-138.
- LI H, XUAN Z. Research progress on the influences of polyphenols on harmful Maillard reaction derivatives[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(1): 132-138.
- [17] 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 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.
- [18] GRACE M H, ESPOSITO D, DUNLAP K L, et al. Comparative analysis of phenolic content and profile, antioxidant capacity, and anti-inflammatory bioactivity in wild Alaskan and commercial *Vaccinium* berries [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2014, 62(18): 4007-4017.
- [19] LEE C H, CHEN K T, LIN J A, et al. Recent advances in processing technology to reduce 5-hydroxymethylfurfural in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 93: 271-280.
- [20] 王俊伟, 吕美. 菠萝火龙果复合饮料制作工艺的研究[J]. 饮料工业, 2015, 18(1): 54-56, 61.
- WANG J W, LÜ M. Study on the technology of compound beverage made from *Ananas* and *Pitaya*[J]. Beverage Industry, 2015, 18(1): 54-56, 61.
- [21] ALEJANDRA A, PAULA V, TERESA S, et al. Formulating fruit fillings. Freezing and baking stability of a tapioca starch-pectin mixture model[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40: 203-213.
- [22] ZOU Y Y, PEI K H, PENG X C, et al. Possible adducts formed between hydroxy-methylfurfural and selected amino acids, and their release in simulated gastric model[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(4): 1002-1009.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 植物中游离氨基酸的测定: GB/T 30987-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Determination of free amino acids in plant: GB/T 30987-2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [24] 裴珂哈, 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 K H, OU S Y. Formation and mitigation of 5-hydroxymethylfurfural in foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(1): 251-256.

- [25] 许丽梅, 徐旭耀, 马琳. 蔗糖水解反应速率常数测定实验的设计及改进[J]. 实验室科学, 2016, 19(1): 23-25.
- XU L M, XU X Y, MA L. Design and improvement of speed constant determination in sucrose hydrolysis reaction[J]. Laboratory Science, 2016, 19(1): 23-25.
- [26] YANG N, QIU R X, YANG S, et al. Influences of stir-frying and baking on flavonoid profile, antioxidant property, and hydroxymethylfurfural formation during preparation of blueberry-filled pastries [J]. Food Chemistry, 2019, 287: 167-175.
- [27] ZHANG L L, KONG Y, YANG X, et al. Kinetics of 5-hydroxymethylfurfural formation in the sugar-amino acid model of Maillard reaction[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(5): 2340-2347.
- [28] 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.
- [29] LI Z, YUAN Y H, YAO Y X, et al. Formation of 5-hydroxymethylfurfural in industrial-scale apple juice concentrate processing[J]. Food Control, 2019, 102: 56-68.
- [30] LIU P L, LU X M, LI N Y, et al. Effects and mechanism of free amino acids on browning in the processing of black garlic[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(10): 4670-4676.

Formation of 5-Hydroxymethylfurfural during the Thermal Processing of Fruit-filled Pastries

Chen Min¹, Zheng Jie¹, Huang Caihuan¹, Qiu Ruixia¹, Liu Yang¹, Yang Nan¹, Ou Shiyi¹, Zhou Kangning^{1,2*}

¹Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632

²Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083)

Abstract 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) is an endogenous hazardous compound easily generated during thermal processing of foods rich in carbohydrates. Recent research on the generation of 5-HMF in bakery foods generally focuses on western foods such as bread and cookies, while little is known about the level, the formation of 5-HMF and its influencing factors in Chinese desserts. This study analyzed the content of 5-HMF in commercial blueberry-filled pastries and pineapple-filled pastries, and found that its level was significantly higher in the fillings of pastries containing relatively higher amounts of blueberries than in those of pineapple-filled pastries and pastries containing lower amounts of blueberries. Such finding was confirmed by the comparison study of blueberry-filled and pineapple-filled pastries prepared under the same conditions and ingredients other than the fruit incorporated. 5-HMF in blueberry-fillings was 4 times higher than in pineapple fillings, and mostly generated during the stir-frying procedure. The values of water content and pH, as well as the compositional profile of sugar and amino acids in the fillings were compared to explore the possible factors influencing the abundant formation of 5-HMF in blueberry fillings. Firstly, the comparable low pH of blueberry-filling might be one cause of the increased formation of 5-HMF. Secondly, the high amounts of hexoses in blueberry fillings should contribute to the elevated generation of 5-HMF through their dehydration during thermal processing, especially under acidic conditions. Hexoses, i.e. glucose and fructose, were found to be 2.2 times and 3.3 times higher in blueberry fillings than that in pineapple fillings, whereas the predominant sugar in pineapple fillings was sucrose. Moreover, the hydrolysis of sucrose in blueberry fillings was more severe than in pineapple fillings. Thirdly, the amino acids, with serine and glutamic acid being the predominant ones, were higher in blueberry filling than in pineapple fillings, which might further accelerate the formation of 5-HMF through Maillard reactions. The results indicated that the application of blueberry in the thermally processed foods might brought negative impacts by accelerating the endogenous generation of 5-HMF. The current study provides important information and theoretical guidelines for the control of the formation of hazardous compounds in traditional Chinese desserts.

Keywords fruit-filled pastries; thermal processing; 5-hydroxymethylfurfural; composition change