

加工条件对亚油酸氧化形成呔喃的影响

张青, 李刘滨, 张梁, 朱梦婷*

(茶树生物学与资源利用国家重点实验室 安徽农业大学茶与食品科技学院 合肥 230036)

摘要 呔喃是 2B 级致癌物(可能使人类致癌),主要形成于食品热加工过程,多不饱和脂肪酸(PUFAs)氧化是形成呔喃的重要途径,然而 PUFAs 形成呔喃的研究尚处于起步阶段。本研究选用亚油酸为代表性脂肪酸,采用顶空进样-气相色谱-质谱联用法(HS-GC-MS)探究加工条件(温度、时间、pH 值、含水量、金属离子、多酚)对亚油酸氧化形成呔喃的影响。结果表明,随着加热温度的升高和加热时间的延长,呔喃含量呈现增长趋势。随着水分添加量的增加(0~100 μL),促进效果呈先上升后降低最后趋于稳定的规律。添加 Cu^+ 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等变价金属离子可显著促进亚油酸氧化形成呔喃($P < 0.05$),而加入 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 等金属离子对呔喃的形成没有显著影响。与中性条件相比,酸性条件对呔喃形成没有显著影响,而碱性条件可显著抑制呔喃的形成($P < 0.05$),抑制率达 56.64%。此外,添加多酚类物质,如表儿茶素没食子酸酯(ECG)、杨梅素、奎宁酸、对香豆酸、绿原酸可显著抑制呔喃的形成($P < 0.05$),其中杨梅素抑制效果最好,抑制率最高可达 55.54%。本研究结果可为脂质热加工过程中呔喃的调控提供一定的理论参考。

关键词 亚油酸; 呔喃; 热加工; 抑制; 顶空进样-气相色谱-质谱联用法

文章编号 1009-7848(2024)04-0278-07 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.04.026

呔喃是最简单的含氧五元杂环化合物,其分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$,沸点较低(32 $^\circ\text{C}$),易挥发。因其广泛存在于各种热加工食品中而引起欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)、美国食品和药物管理局(U.S. Food and Drug Administration, FDA)等多个国际食品组织的高度关注。1995 年,国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将呔喃列为可能使人类致癌的“2B”类物质。大量研究表明呔喃具有生殖和发育毒性、肝毒性、肾毒性、致癌性和遗传毒性^[1-5]。2017 年,EFSA 对来自欧盟成员国的总共 17 000 份热加工食品中的呔喃暴露进行评估(2011 年 5 500 份),结果表明呔喃含量最高可达 5.34 mg/kg,评估报告重申了呔喃膳食暴露可能会带来健康风险^[6]。Nie 等^[7]测定了国内市售的 13 大类共计 126 种食品中的呔喃含量,结果发现 70.6%的食品中可以检测到呔喃。由此可见,热加工食品中呔喃的潜在危害不容小觑。

在热加工食品中,氨基酸、糖的单独热降解,

糖和氨基酸之间的美拉德反应以及抗坏血酸、多不饱和脂肪酸(Polyunsaturated fatty acids, PUFAs)和类胡萝卜素的热氧化作用均可以形成呔喃^[8-16]。糖、氨基酸和 PUFAs 作为食品中的三大组分,被认为是形成呔喃的主要前体物质,与之相关的美拉德反应和脂质氧化则是食品热加工过程中形成呔喃的主要反应途径。张雅楠^[17]研究了不同前体物质热加工形成呔喃的情况,结果表明,相比于抗坏血酸、氨基酸(丝氨酸、甘氨酸和谷氨酸)、还原糖(葡萄糖和半乳糖)等,亚油酸在同等条件下产生的呔喃含量最多。相同摩尔质量的不饱和脂肪酸在热加工过程中形成的呔喃量远高于“糖-氨基酸”美拉德体系^[18]。此外,亚油酸和亚麻酸在室温储存就可以产生呔喃^[19]。橄榄油经过再加热,呔喃的含量也显著上升^[20],因此,必须探明脂质氧化途径对呔喃形成的影响,在此基础上提出调控呔喃形成的措施。

迄今为止,不同因素如加热时间、温度、pH、金属离子以及多酚等对美拉德体系中呔喃的形成影响已有大量研究^[21-25]。如 Nie 等^[7]研究了 pH、温度和加热时间对糖-甘氨酸体系中呔喃形成的影响,发现呔喃水平随加热时间的延长和温度的升高而增加;酸性和碱性条件会抑制葡萄糖体系中呔喃的形成,且在非还原糖体系(蔗糖)中呔喃的

收稿日期: 2023-06-24

基金项目: 安徽省高等学校科学研究项目重点项目
(2022AH050883)

第一作者: 张青,女,本科生

通信作者: 朱梦婷 E-mail: zhumengting@ahau.edu.cn

产生量少于在还原糖体系(葡萄糖和果糖)中的产生量。张璐^[26]研究发现茶多酚能抑制葡萄糖-丙氨酸体系中呋喃的形成。此外,毕可海^[27]研究表明儿茶素、原花青素和原儿茶酸复配后对葡萄糖-丙氨酸体系中呋喃的形成具有显著的抑制作用。然而,不同因素对脂质氧化形成呋喃的研究还处于起步阶段。本研究以亚油酸为典型脂质,探究温度、时间、pH、含水量、金属离子、多酚等对亚油酸氧化形成呋喃的影响,为调控热加工油脂及油炸食品中的呋喃提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

呋喃、*d*₄-呋喃标准品(溶于甲醇),曼哈格生物科技有限公司;亚油酸、杨梅素、绿原酸、对香豆酸(均为分析纯,≥96%),上海源叶生物科技有限公司;无水磷酸二氢钠、无水磷酸氢二钠(均为分析纯,≥99%)、奎宁酸(分析纯,≥98%)、2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT)、氯化钠(NaCl)(分析纯,≥99.5%),国药集团化学试剂有限公司;表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)(分析纯,≥98%),南京春秋生物工程有限公司;表没食子儿茶素(EGC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)(均为分析纯,≥99%),无锡太阳绿宝科技有限公司;氯化铁(FeCl₃)(分析纯,≥99.5%),上海麦克林生化科技有限公司;氯化钾(KCl)、氯化亚铜(CuCl)、氯化钙(CaCl₂)、氯化铜(CuCl₂)(均为分析纯,≥99.5%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪配备7697A 自动顶空进样器、HP-PLOT/Q 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm, 20 μm)、20 mL 钳口顶空瓶、钳口顶空瓶手动封盖器和起盖器,美国安捷伦科技有限公司;25 μL 气密性进样针,瑞士 Hamilton 公司;EX125DZH 电子天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;GZY-P20-B 科尔顿纯水机,湖南科尔顿水务有限公司。

1.3 方法

1.3.1 亚油酸氧化体系的建立 精确称取 0.05 mmol 亚油酸于 20 mL 钳口顶空瓶中,封口钳密

封,于油浴锅中反应,反应完成后冷却 5 min,随后放入 4 °C 冰箱冷藏 30 min,用气密性进样针吸取 20 μL 20 μg/mL *d*₄-呋喃溶液,隔垫片注入样品中,迅速换盖子,随后进行 HS-GC-MS 分析,所有体系一式 3 份。

1.3.2 不同反应条件对亚油酸氧化形成呋喃的影响

1.3.2.1 加热温度 分别称取 0.05 mmol 亚油酸于 20 mL 钳口顶空瓶中,封口钳密封。分别设置油浴锅温度为 80,90,100,110,120,130,140,150 °C,加热反应 30 min。反应完成后取出冷却 5 min,随后置于 4 °C 冰箱中冷藏 30 min,其它操作同 1.3.1 节步骤。探究加热温度对亚油酸氧化形成呋喃的影响。

1.3.2.2 加热时间 分别称取 0.05 mmol 亚油酸于 20 mL 钳口顶空瓶中,封口钳密封。设置油浴锅温度为 125 °C,分别加热反应 0,10,20,30,40,50,60,80 min。反应完成后取出冷却 5 min,随后置于 4 °C 冰箱中冷藏 30 min,其它操作同 1.3.1 节步骤。探究加热时间对亚油酸氧化形成呋喃的影响。

1.3.2.3 水分含量 精确称取 0.05 mmol 亚油酸于 20 mL 钳口顶空瓶中,分别加入 0,10,25,50,100 μL 纯水,密封,150 °C 油浴反应 30 min,其它操作同 1.3.1 节步骤。

1.3.2.4 pH 值 精确称取 0.05 mmol 亚油酸于 20 mL 钳口顶空瓶中,分别加入 50 μL 0.01 mol/L 不同 pH 值(4.6,7.0,8.7)的缓冲溶液,封口钳密封。油浴锅温度设定为 150 °C,加热时间为 30 min,其它操作同 1.3.1 节步骤。

1.3.2.5 金属离子 配制亚油酸(0.05 mmol)模拟体系,分别加入 50 μL 0.01 mol/L CuCl₂、FeCl₃、KCl、CaCl₂、NaCl、CuCl,混匀,密封,150 °C 油浴反应 30 min,其它操作同 1.3.1 节步骤。

1.3.2.6 多酚 配制亚油酸(0.05 mmol)模拟体系,分别加入 50 μL 0.01 mol/L EGCG、EGC、ECG、EC、奎宁酸、绿原酸、对香豆酸、杨梅素,混匀,密封,150 °C 油浴反应 30 min,其它操作同 1.3.1 节步骤,研究多酚对亚油酸氧化生成呋喃的影响。

1.3.3 HS-GC-MS 条件 亚油酸氧化体系中呋喃的测定参考申明月^[28]建立并验证的方法。

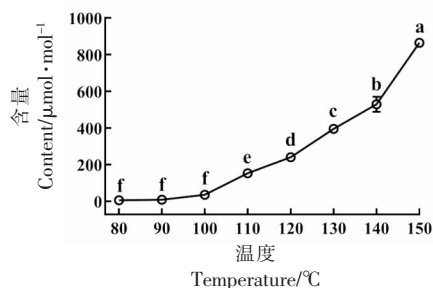
顶空条件:顶空平衡时间为 15 min,顶空平衡

温度为 60 ℃, 传输线的温度为 110 ℃, 定量环的温度为 85 ℃, 瓶压为 10 psi。

GC 条件: 采用 HP-PLOT/Q 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm, 20 μm) 对呋喃进行分离, 进样口的温度为 200 ℃, 载气是高纯氮气 (99.999%), 恒定流速为 1.5 mL/min, 分流比为 10:1, 进样量为 1 mL。升温程序: 烘箱最初温度为 50 ℃, 保持 1 min, 然后以 10 ℃/min 升温到 200 ℃, 保持 5 min, 再以 20 ℃/min 升温至 240 ℃, 保持 7 min。

MS 条件: 离子源温度 230 ℃, 传输线温度 260 ℃, 四极杆温度 150 ℃, 溶剂延迟 5 min。质谱在 70 eV 电子电离 (EI) 离子源模式下工作, 采用选择性离子监测模式 (SIM) 进行测定, d_4 -呋喃和呋喃的定量离子分别为 72 和 68, 定性离子分别为 42 和 39。

1.3.4 数据处理与分析 所有数据以“平均值±标准偏差”表示, 采用 SPSS 26.0 软件进行单因素方差 (ANOVA) 分析, $P < 0.05$ 表示有显著性差异, 采



注: 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

图 1 温度对呋喃形成的影响

Fig.1 Effect of temperatures on the formation of furan

基于上述试验结果, 进一步选定 125 ℃ 的加热温度, 研究加热时间对亚油酸氧化形成呋喃的影响, 结果如图 2 所示。随着体系加热时间的不断延长, 呋喃的形成量不断增加。当体系的加热时间从 0 min 延长至 80 min 时, 亚油酸氧化形成的呋喃含量从 0 μmol/mol 增加到 1141.87 μmol/mol。Owczarek-Fendor 等^[29]研究也发现呋喃形成量随着脂质加热时间的延长而增加。增加温度与延长加热时间都能促进亚油酸氧化, 进而促进呋喃的形成, 即呋喃的形成与亚油酸氧化程度密切相关。

用 GraphPad Prism 8.0 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 加热温度和时间

加热温度和时间对亚油酸氧化形成呋喃的影响如图 1 和图 2 所示, 随着体系加热温度的不断升高和加热时间的不断延长, 呋喃的形成量不断增加。当温度低于 110 ℃ 时, 呋喃的形成量变化不显著 ($P < 0.05$); 当温度高于 110 ℃, 亚油酸氧化形成的呋喃含量显著增加 ($P < 0.05$)。当体系温度从 80 ℃ 升高到 150 ℃ 时, 亚油酸氧化形成的呋喃含量从 5.54 μmol/mol 增加到 864.74 μmol/mol。结果表明, 亚油酸可以在较低温度下形成呋喃, 升高温度可以促进亚油酸的氧化, 从而促进呋喃的形成。Nie 等^[7]研究表明在葡萄糖/果糖-甘氨酸美拉德体系中, 当温度高于 110 ℃ 时, 呋喃也会大量生成, 且随着温度的升高而增加。由此可见, 110 ℃ 是热加工过程中呋喃形成的关键温度。

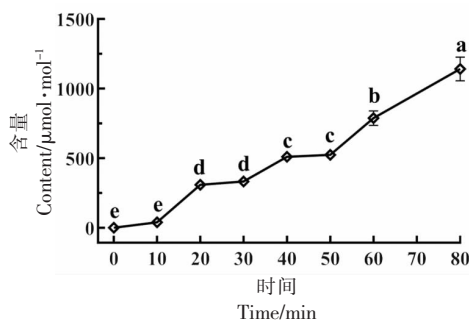


图 2 时间对呋喃形成的影响

Fig.2 Effect of time on the formation of furan

2.2 水分含量

水分含量对亚油酸氧化形成呋喃的影响如图 3 所示, 添加一定量 (0~100 μL) 的水会显著促进亚油酸氧化形成呋喃 ($P < 0.05$), 随着水分添加量的增加, 促进效果呈先上升后降低最后趋于稳定。其中, 当水分添加量为 10 μL 时, 促进效果最显著, 亚油酸氧化形成的呋喃量从 778.64 μmol/mol (未添加) 增加到 1465.23 μmol/mol (10 μL), 促进率为 88.18%。Zeng 等^[30]发现在甘氨酸-OHE (4-氧代-2-己烯醛) 体系中加入 10~30 μL 水会抑制 2-

乙烯呋喃的形成,作者解释过量的水会抑制反应过程中的脱水过程,从而导致2-乙炔呋喃的形成量降低。这与本研究的结果完全相反,水分促进呋喃形成的具体作用机理还有待深入研究。

2.3 pH值

pH值对亚油酸氧化形成呋喃的影响如图4所示,当pH值为7.0时,亚油酸氧化体系中的呋喃含量最高,为837.53 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;pH值为8.7时,呋喃的生成量最低,为363.15 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;pH值为4.6时,呋喃的生成量次之。与中性条件相比,碱性条件会显著抑制亚油酸氧化形成的呋喃含量($P < 0.05$),酸性条件对呋喃的形成没有显著影响。此外,申明月^[28]研究了pH对多不饱和脂肪酸模型(亚麻酸和亚油酸)中呋喃形成的影响,得到了类似的结果。研究表明,碱性条件会抑制脂质氧化形成呋喃。

2.4 金属离子

金属离子对亚油酸氧化形成呋喃的影响如图5所示,加入 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 对呋喃的形成没有显著影响,而加入 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 会显著促进呋喃的形成($P < 0.05$)。其中, Cu^+ 的促进效果最强(112.49%),其次是 Fe^{3+} (54.35%)和 Cu^{2+} (39.14%)。Märk等^[18]研究表明, Fe^{3+} 的添加(1%, m/m)使亚油酸热反应体系中的呋喃形成量从681 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 增加到1216 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。此外,申明月^[28]研究了 Fe^{3+} 对亚油酸缓冲溶液体系形成呋喃的影响,结果表明添加 Fe^{3+} 显著促进呋喃的形成,且促进效果随 Fe^{3+} 浓度的升高而增强,最多可使得体系中呋喃形成量是对照组的2.4倍。 Cu 、 Fe 均为脂质氧化催化剂,通过催化PUFAs氧化形成的脂质氢过氧化物的裂解,诱导4-羟基2-丁烯醛的形成,从而促进呋喃的形成。

2.5 多酚

多酚类化合物如黄烷-3-醇(EC、EGC、ECG、EGCG)、酚酸(奎宁酸、对香豆酸、绿原酸)及黄酮醇(杨梅素)对亚油酸氧化形成呋喃的影响如表1所示,添加EC、EGC和EGCG对呋喃的形成没有显著影响,而添加EGC、杨梅素、奎宁酸、绿原酸和对香豆酸会显著抑制亚油酸氧化形成呋喃($P < 0.05$),其中杨梅素抑制效果最佳(55.54%),其次是奎宁酸(36.42%)和对香豆酸(25.61%)。BHT是

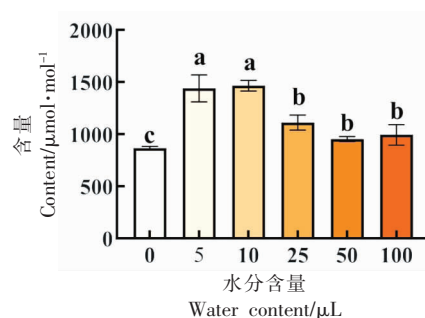


图3 水分含量对呋喃形成的影响

Fig.3 Effect of water contents on the formation of furan

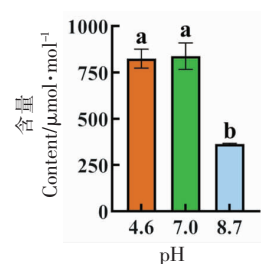


图4 pH对呋喃形成的影响

Fig.4 Effect of pH value on the formation of furan

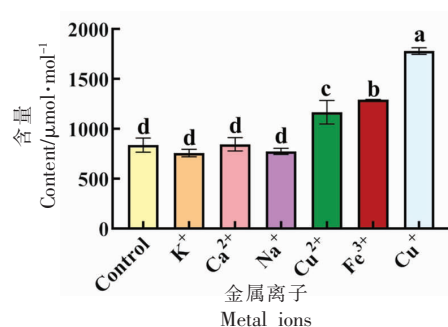


图5 金属离子对呋喃形成的影响

Fig.5 Effect of metal ions on the formation of furan

一种常用于油脂的抗氧化剂,在本研究中作为多酚抑制效果的阳性对照组,由表1可知,杨梅素、奎宁酸、对香豆酸等的抑制效果优于BHT。ECG的添加使亚油酸体系中的呋喃含量降低到666.55 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,下降率为20.41%;奎宁酸、绿原酸、对香豆酸和杨梅素的添加分别使呋喃含量降低到532.52,691.48,623.03,372.33 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,下降率分别为36.42%,17.44%,25.61%和55.54%。张雅楠^[17]研究茶多酚抑制亚油酸体系产生呋喃的量效关系,结果表明,添加茶多酚显著抑制呋喃的形成,且添加不同浓度茶多酚的抑制效果也不同,当添

加质量浓度为 10^{-4} mg/mL 时,达到最大的抑制率 (84.2%)。多酚具有抗氧化性,可通过清除亚油酸

氧化形成的自由基来抑制氧化进程,从而抑制呋喃的形成。

表 1 多酚对呋喃形成的影响

Table 1 Effect of polyphenols on the formation of furan

多酚	呋喃含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	抑制率/%
对照	837.53 ± 71.29^a	/
2,6-二叔丁基对甲苯酚	703.88 ± 25.11^b	15.96
表儿茶素	839.79 ± 50.30^a	-0.27
表没食子儿茶素	823.03 ± 56.93^a	1.73
表儿茶素没食子酸酯	666.55 ± 37.61^b	20.41
表没食子儿茶素没食子酸酯	839.61 ± 2.16^a	-0.25
杨梅素	372.33 ± 36.01^d	55.54
奎宁酸	532.52 ± 12.09^c	36.42
绿原酸	691.48 ± 41.24^b	17.44
对香豆酸	623.03 ± 3.98^b	25.61

注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

3 结论

本研究基于顶空进样-气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术,探究了不同加工条件(温度、时间、pH、水分、金属离子和多酚)对亚油酸氧化形成呋喃的影响,得出以下结论:随着加热温度的升高和加热时间的延长,呋喃呈现增长趋势,表明高温长时可以促进亚油酸氧化形成呋喃,其中 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 是呋喃大量形成的关键温度。与中性条件相比,碱性条件会显著抑制呋喃的生成($P < 0.05$),而添加水会显著促进呋喃的形成。过渡金属离子如 Cu^+ 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 作为脂质氧化催化剂,通过催化亚油酸氧化从而促进呋喃的形成。添加多酚如杨梅素、奎宁酸、绿原酸等会显著抑制呋喃的生成($P < 0.05$)。多酚(杨梅素、奎宁酸和绿原酸)可通过清除自由基来抑制亚油酸氧化,从而抑制呋喃的形成。

参 考 文 献

[1] REHMAN H, JAHAN S, ULLAH I, et al. Effects of endocrine disruptor furan on reproductive physiology of Sprague Dawley rats: An F1 extended one-generation reproductive toxicity study (EOGRTS)[J]. Human & Experimental Toxicology, 2020, 39(8): 1079-1094.

[2] EL-AKABAWY G, EL-SHERIF N M. Protective

role of garlic oil against oxidative damage induced by furan exposure from weaning through adulthood in adult rat testis[J]. Acta Histochemica, 2016, 118(5): 456-463.

- [3] TĂBĂRAN A F, O'SULLIVAN M G, SEABLOOM D E, et al. Inhaled furan selectively damages club cells in lungs of A/J mice[J]. Toxicologic Pathology, 2019, 47(7): 842-850.
- [4] 陈怡依, 李晓蒙, 陈锦瑶. 呋喃致癌作用及作用模式[J]. 卫生研究, 2021, 50(4): 681-685.
- CHEN Y Y, LI X M, CHEN J Y. Carcinogenic effect and mode of action of furan[J]. Health Research, 2021, 50(4): 681-685.
- [5] 王凯. 基于呋喃类化合物代谢活化所致 P450 酶抑制及毒性的机制研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2016.
- WANG K. Study on the mechanism of P450 enzyme inhibition and toxicity based on the metabolic activation of furan compounds[D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University, 2016.
- [6] KNUTSEN H K, ALEXANDER J, BARREGÅRD L, et al. Risks for public health related to the presence of furan and methylfurans in food[J]. EFSA Journal, 2017, 15(10): e5005.
- [7] NIE S P, HUANG J G, HU J L, et al. Effect of pH, temperature and heating time on the formation of furan in sugar-glycine model systems[J]. Food Science and Human Wellness, 2013, 2(2): 87-92.
- [8] 梁宇航. 鱼油-氨基酸模型中呋喃形成影响因素的研

- 究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- LIANG Y H. Study on the influencing factors of furan formation in fish oil–amino acid model[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [9] 张雅楠, 黄军根, 聂少平, 等. 3种常见糖类–氨基酸模型产生呋喃的影响因素研究[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 1–4.
- ZHANG Y N, HAUNG J G, NIE S P, et al. Study on the influencing factors of furan production in three common saccharide–amino acid models[J]. Food Science, 2013, 34(21): 1–4.
- [10] LANCKER F V, ADAMS A, OWCZAREK – FENDOR A, et al. Mechanistic insights into furan formation in Maillard model systems[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(1): 229–235.
- [11] HEERA C, KWANG–GEUN L. Formation and reduction of furan in Maillard reaction model systems consisting of various sugars/amino acids/furan precursors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(25): 5978–5982.
- [12] BI K H, ZHANG L, QIAO X G, et al. Tea polyphenols as inhibitors of furan formed in the Maillard model system and canned coffee model[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(5): 1271–1277.
- [13] CREWS C, CASTLE L. A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat–processed foods[J]. Trends In Food Science and Technology, 2007, 18(7): 365–372.
- [14] MESÍAS–GARCÍA M, GUERRA–HERNÁNDEZ E, GARCÍA–VILLANOVA B. Determination of furan precursors and some thermal damage markers in baby foods: Ascorbic acid, dehydroascorbic acid, hydroxymethylfurfural and furfural[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10): 6027–6032.
- [15] BATOOL Z, XU D, ZHANG X, et al. A review on furan: Formation, analysis, occurrence, carcinogenicity, genotoxicity and reduction methods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 61(3): 395–406.
- [16] ECEM EVRIM C, GÖKMEN V. Formation of Maillard reaction products in bread crust–like model system made of different whole cereal flours[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(6): 1207–1218.
- [17] 张雅楠. 大豆热加工中呋喃生成机理及控制初探[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- ZHANG Y N. Preliminary study on the formation mechanism and control of furan in soybean thermal processing[D]. Nanchang: Nanchang University, 2013.
- [18] MÄRK J, POLLIE N P, LINDINGER C, et al. Quantitation of furan and methylfuran formed in different precursor systems by proton transfer reaction mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(7): 2786–2793.
- [19] FAN X T. Furan formation from fatty acids as a result of storage, gamma irradiation, UV–C and heat treatments[J]. Food Chemistry, 2015, 175: 439–444.
- [20] JUÁNIZ I, ZOCCO C, MOURO V, et al. Effect of frying process on furan content in foods and assessment of furan exposure of Spanish population[J]. LWT –Food Science and Technology, 2016, 68: 549–555.
- [21] YU X Y, ZHAO M Y, HU J, et al. Influence of pH on the formation and radical scavenging activity of volatile compounds produced by heating glucose with histidine/tyrosine[J]. European Food Research and Technology, 2012, 234(2): 333–343.
- [22] 轩滋. 茶多酚对美拉德反应产物抗氧化性的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021.
- XUAN Z. Effect of tea polyphenols on antioxidant activity of Maillard reaction products[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2021.
- [23] 杨红琴, 陈秋凤, 赖鹏怀. 多酚对美拉德反应中丙烯酰胺等有害衍生物的影响研究[J]. 现代食品, 2021(3): 49–51.
- YANG H Q, CHEN Q F, LAI P H. Study on the effect of polyphenols on acrylamide and other harmful derivatives in Maillard reaction[J]. Modern Food, 2021(3): 49–51.
- [24] ORAL R A, DOGAN M, SARIOGLU K. Effects of certain polyphenols and extracts on furans and acrylamide formation in model system, and total furans during storage[J]. Food Chemistry, 2014, 142: 423–429.
- [25] JIN–SIL K, JAE–YOUNG H, KWANG–GEUN L. Formation and reduction of carcinogenic furan in various model systems containing food additives[J]. Food Chemistry, 2015, 189: 108–113.
- [26] 张璐. 影响美拉德模拟体系中呋喃生成的因素及其

- 茶多酚抑制作用的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.
- ZHANG L. Study on the factors affecting the formation of furan in Maillard simulation system and the inhibitory effect of tea polyphenols[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2016.
- [27] 毕可海. 复配抗氧化剂对模拟体系及面包中呋喃抑制作用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2017.
- BI K H. Study on the inhibitory effect of compound antioxidants on furan in simulated system and bread [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2017.
- [28] 申明月. 热加工食品中呋喃和2-烷基呋喃的形成与控制[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- SHEN M Y. Formation and control of furan and 2-alkylfuran in thermally processed foods [D]. Nanchang: Nanchang University, 2016.
- [29] OWCZAREK -FENDOR A, MEULENAER B D, SCHOLL G, et al. Furan formation in starch-based model systems containing carbohydrates in combination with proteins, ascorbic acid and lipids[J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 816-821.
- [30] ZENG Z, MA J M, LIU B, et al. Amino acid-catalyzed formation of 2-vinylfuran from lipid-derived 4-oxo-2-hexenal[J]. Food Chemistry, 2015, 188: 591-595.

Effect of Processing Conditions on the Formation of Furan of Linoleic Acid Oxidation

Zhang Qing, Li Liubin, Zhang Liang, Zhu Mengting*

(State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, College of Tea and Food Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract Furan is a class 2B carcinogen that may cause human cancer. It is mainly formed during the thermal processing of food. The oxidation of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) is an important way to form furan. However, the research on the formation of furan from PUFAs is still in its infancy. Therefore, linoleic acid was selected as a representative fatty acid in present study. The effects of processing conditions (temperature, time, pH, water contents, metal ions, polyphenol) on the formation of furan of linoleic acid oxidation were preliminarily investigated by headspace injection-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). The results showed that furan content increased with the increase of heating temperature and time. The addition of water significantly promoted the formation of furan, and with the increase of water content (0-100 μ L), the promoting effect increased first, then decreased and finally become stable. The addition of metal ions such as Cu^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} significantly promoted the formation of furan ($P < 0.05$), while the addition of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} has no significant effect on the formation of furan. Compared with neutral conditions, acidic conditions had no significant effect on the formation of furan, while alkaline conditions significantly inhibited the formation of furan ($P < 0.05$), with an inhibition rate of 56.64%. In addition, the addition of polyphenols, such as epicatechin gallate (ECG), myricetin, quinic acid, p-coumaric acid, and chlorogenic acid, significantly inhibited the formation of furan ($P < 0.05$). Among them, myricetin had the best inhibitory effect, and the inhibition rate was up to 55.54%. The results of this study can provide a theoretical reference for the regulation of furan during lipid thermal processing.

Keywords linoleic acid; furan; thermal processing; inhibition; headspace injection-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS)