

绿原酸对果汁加热过程中 5-羟甲基糠醛形成的影响

裴珂晗, 黄才欢, 欧仕益*

(暨南大学 食品科学与工程系, 广东 广州, 510632)

摘 要 绿原酸是水果中常见的酚酸, 而 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF)是干制水果中含量较高的食品内源性污染物。将水果中绿原酸的主要组分 3-咖啡酰奎尼酸(3-O-caffeoylquinic acid, 3-CQA)添加到 4 种果汁中, 在 90 ℃ 下热处理 48 h, 以探讨绿原酸对水果热加工中 5-HMF 形成的影响。结果表明: 3-CQA 促进 5-HMF 形成。果汁中 3-CQA 浓度分别为 0.5、5、50 mmol/L 时, 苹果汁中 5-HMF 含量分别增加 23.5%、60.4% 和 115.6%; 葡萄汁中的 5-HMF 分别增加 5.6%、35.3% 和 74.5%; 桃汁中的 5-HMF 分别增加 12.5%、73.7% 和 199.8%; 橙汁中的 5-HMF 分别增加 22.0%、56.3% 和 125.0%。同时发现, 3-CQA 含量随着加热时间的延长而减少, 其中 35.8% 的 3-CQA 转化为 4-咖啡酰奎尼酸、5-咖啡酰奎尼酸、咖啡酸和奎尼酸, 这些降解产物都促进 5-HMF 形成。

关键词 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF); 果汁; 绿原酸; 水果; 热加工; 降解

5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF)是食品热加工过程中一种常见的内源性污染物, 主要通过美拉德反应和己糖在酸性条件下脱水产生^[1], 广泛存在于咖啡、果汁、蜂蜜、干果制品、焦糖制品、焙烤食品等中^[2], 人均每天摄入量为 30 ~ 150 mg^[3]。5-HMF 具有低毒性, 其大鼠的 LD₅₀ 为 3 100 mg/kg, 小鼠 LD₅₀ 为 1 910 mg/kg^[4]; 较低剂量的 5-HMF 具有抗心肌缺血、抗氧化、改变血液流变性和抑制癌细胞增殖等生物活性^[5-6]。但是, 5-HMF 摄入后可在体内转硫酶作用下, 生成致癌物羟甲基糠醛次硫酸盐^[7]; 后者具有致癌和致突变活性^[8-9]。因此, 研究食品热加工过程中内源性物质对 5-HMF 形成的影响, 为抑制 5-HMF 形成提供理论依据, 具有重要意义。

绿原酸, 又名咖啡酰奎尼酸, 是一类由奎尼酸(quinic acid, QA)和数目不等咖啡酸(caffeic acid, CA)通过酯化反应缩合而成^[10]的酚酸; 分为二咖啡酰奎尼酸(如 4,5-二咖啡酰奎尼酸)和单咖啡酰奎尼酸。后者因 CA 与 QA 连接位置不同, 主要存在 3 种同分异构体: 3-咖啡酰奎尼酸(3-O-caffeoylquinic acid, 3-CQA)、4-咖啡酰奎尼酸(4-O-caffeoylquinic acid, 4-CQA)和 5-咖啡酰奎尼酸(5-O-caffeoylquinic acid, 5-CQA)^[11]。三者皆具有抗氧化、抗菌、抑制突

变和抗肿瘤等生物活性^[12-13], 在金银花、杜仲、苍耳等中草药和番薯、土豆、雪莲果等作物中广泛存在^[14-15], 其中 3-CQA 在许多水果中的含量最高。

据研究表明, 5-HMF 在水果制品如果汁中含量为 2 ~ 22 mg/kg^[2], 果酱中为 1 ~ 352 mg/kg^[16], 而李子干中含量可高达 2 200 mg/kg^[17], 并且 3-CQA 在杏果、菊苣和李子中含量很高^[18]。研究发现, 3-CQA 在一定浓度内可促进模拟体系中 5-HMF 的形成, 如: 果糖脱水、葡萄糖-氨基酸或果糖-氨基酸体系等^[19-20]; 因此, 3-CQA 可能在水果热加工过程中对 5-HMF 的形成具有重要作用。为了阐明 3-CQA 影响水果热加工过程中 5-HMF 的形成, 本研究将不同浓度的 3-CQA 添加到绿原酸含量较低的 4 种果汁(苹果汁、葡萄汁、桃汁和橙汁)中, 而后在 90 ℃ 下热处理 48 h, 探讨了 3-CQA 对果汁加热过程中 5-HMF 形成的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苹果汁、葡萄汁、桃汁和橙汁皆为汇源 100% 果汁系列, 购于广州美思佰乐超市。

5-HMF(纯度 98%)、CA(纯度 99%)、QA(纯度 99%), 北京百灵威科技有限公司; 蔗糖(分析纯)、葡萄糖(分析纯)、果糖(分析纯)、4-CQA(纯度 98%)、5-CQA(纯度 98%), 上海晶纯生化科技股份有限公司; 3-CQA(纯度 98%), 湖南怀化盛德生物科技有限公司; 乙腈(色谱纯), 美国 Mallinckrodt Baker 公司;

第一作者: 硕士研究生(欧仕益教授为通讯作者, E-mail: tosy@jnu.edu.cn)。

基金项目: 国家自然科学基金(31371745)

收稿日期: 2016-07-03, 改回日期: 2016-08-05

甲酸(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;液相用水,华润怡宝食品饮料(深圳)有限公司。

1.2 仪器与设备

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 Shimadzu 公司;ICS-2500 离子色谱仪(配备 ED50A 脉冲安培检测器),美国 Dionex 公司;DZX-6020B 真空干燥箱,上海福玛实验设备有限公司;ORP-422 型氧化还原电位测定仪,北京中西远大科技有限公司;KDC-12 低速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 3-CQA 对果汁加热过程中 5-HMF 形成的影响

在 10 mL 具塞比色管中加入 2 mL 果汁(苹果汁、葡萄汁、桃汁或橙汁)和 2 mL 不同浓度(0、1、10、100 mmol/L) 3-CQA(即果汁中最终浓度分别为 0、0.5、5、50 mmol/L),盖紧盖子,将试管置于 90 °C 干燥箱中反应 48 h。反应结束后,自来水冷却,定容至 10 mL,4 000 r/min 下离心 20 min,取上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,测定果汁体系中 5-HMF。为了排除添加 3-CQA 引起体系 pH 值下降的影响,在 3-CQA 加入果汁前实验设置了调节 pH 值的处理,即用 0.1 mol/L NaOH 将 3-CQA 溶液的 pH 值调节至 7.0,再与果汁混合。

1.3.2 3-CQA 对果汁加热过程中糖组分的影响

在 10 mL 具塞比色管中加入 2 mL 苹果汁和 2 mL 10 mmol/L 3-CQA(将 3-CQA 溶液 pH 值调节 7.0 或不调节),加入同体积的去离子水作对照,按 1.3.1 步骤处理,研究添加绿原酸后,果汁中果糖、葡萄糖和蔗糖在加热过程中的变化规律。

1.3.3 果汁加热过程中 3-CQA 和 5-HMF 的变化规律

在 10 mL 具塞比色管中加入 2 mL 葡萄汁和 2 mL 10 mmol/L 3-CQA,盖紧盖子,将试管置于 90 °C 干燥箱分别反应 4、8、12、16、20、24、30、36、42、48 h,测定不同加热时间果汁体系中 5-HMF、3-CQA、4-CQA、5-CQA、CA 和 QA 的含量。

1.3.4 3-CQA 降解产物对果汁加热过程中 5-HMF 形成的影响

在 10 mL 具塞比色管中加入 2 mL 葡萄汁,并分别加入 2 mL 10 mmol/L 4-CQA、5-CQA、CA 和 QA(即最终浓度为 5 mmol/L),按 1.3.1 步骤处理,研究 3-CQA 各降解产物在不同反应时间(4、8、12、16、20、24、30、36、

42、48 h)对果汁体系中 5-HMF 形成的影响。

1.3.5 分析方法

1.3.5.1 糖组分的测定

取 2 mL 样品,用 0.1 mol/L NaOH 将样品 pH 值调节至 10.0,采用离子色谱法测定果汁体系中的蔗糖、葡萄糖和果糖含量;色谱柱为 AminoPac® PA-10 (2 mm × 250 mm, 5 μm);检测器为 ED50A 脉冲安培检测器;洗脱条件:0.24 mol/L NaOH 作为流动相,流速:0.2 mL/min,柱温:30 °C。分别用蔗糖、葡萄糖和果糖标准溶液,采用同样方法测定绘制标准曲线。

1.3.5.2 5-HMF 的测定

参照 ZOU 等^[21]方法,采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)对果汁体系中的 5-HMF 进行测定;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:流动相为纯水,流速:0.6 mL/min,柱温:40 °C,检测波长:284 nm。采用不同浓度的 HMF 标准溶液绘制标准曲线。

1.3.5.3 果汁体系 3-CQA 及其降解产物的测定

采用 HPLC 法测定果汁中 3-CQA 及其降解产物 4-CQA、5-CQA、CA 和 QA 含量。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 V(1.0% 甲酸):V(乙腈)=91:9,流速:0.5 mL/min,柱温:40 °C,检测波长:3-CQA、4-CQA、5-CQA 和 CA 为 324 nm,QA 为 210 nm^[22]。

1.3.6 数据分析

试验数据采用 Microsoft Excel 软件处理,应用 SPSS 21.0 软件进行方差分析,并在 $P=0.05$ 水平进行 Duncans 显著性差异分析。

2 结果与分析

2.1 果汁中相关成分

4 种果汁中 3-CQA、5-HMF 和糖含量如表 1 所示。果汁中 3-CQA 和 5-HMF 含量都较低,其中,3-CQA 含量从高到低依次为橙汁、苹果汁、桃汁、葡萄汁;苹果汁和葡萄汁中 5-HMF 的含量约为桃汁和橙汁的 4 倍。

由于糖种类和含量是影响 5-HMF 生成的一个重要因素,因此对果汁中果糖、葡萄糖和蔗糖的含量进行分析。由表 1 可知,葡萄汁中葡萄糖和果糖含量最高,苹果汁中果糖含量与葡萄汁无明显差异。橙汁中果糖含量最低,但蔗糖含量最高。

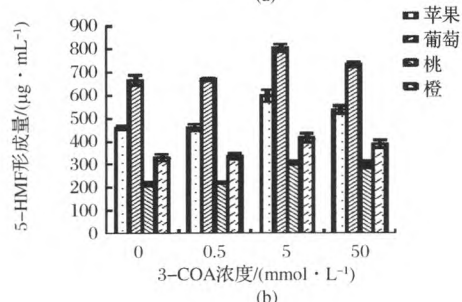
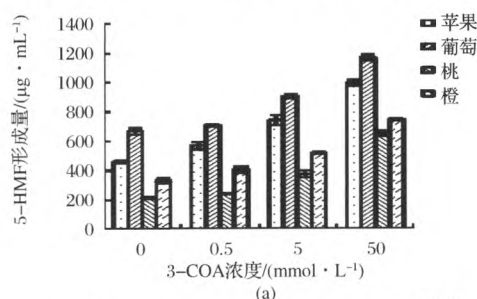
表 1 四种果汁中 3-CQA、5-HMF 和糖含量

Table 1 Contents of 3-CQA, 5-HMF and sugars in four kinds of fruit juices

成分	苹果汁	葡萄汁	桃汁	橙汁
3-CQA / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	14.6 ± 1.6^c	4.50 ± 0.1^a	6.3 ± 0.2^b	17.2 ± 1.8^d
5-HMF / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	83.7 ± 0.0^b	85.3 ± 2.8^b	24.3 ± 0.8^a	23.9 ± 1.2^a
果糖 / ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	58.22 ± 0.85^c	59.80 ± 0.09^c	51.83 ± 0.25^b	32.03 ± 0.63^a
葡萄糖 / ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	31.49 ± 0.62^b	61.48 ± 0.08^d	32.18 ± 0.16^c	29.10 ± 0.68^a
蔗糖 / ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	19.32 ± 0.87^c	0.09 ± 0.01^a	14.12 ± 0.53^b	39.07 ± 0.24^d

2.2 3-CQA 对果汁加热过程中 5-HMF 形成和糖组分变化的影响

由图 1(a)可知,不同种类的果汁在 90 °C 加热 48 h 所产生的 5-HMF 含量不同,葡萄汁产生的 5-HMF 含量最高,其次为苹果汁、橙汁和桃汁。其中,葡萄汁中 5-HMF 含量为 667.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$,约桃汁(215.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的 3 倍。在 5-HMF 形成过程中,能形成 5-HMF 的单糖只有葡萄糖和果糖,或蔗糖的水解物;而且果糖形成速度远大于葡萄糖^[23]。因此,葡萄汁中高含量的葡萄糖和果糖可能是促进其 5-HMF 大量形成的因素之一。



(a): 3-CQA 溶液 pH 值未调节;

(b): 3-CQA 溶液 pH 值用 0.1 mol/L NaOH 调节至 7.0

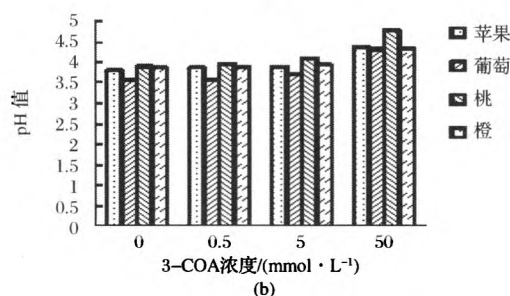
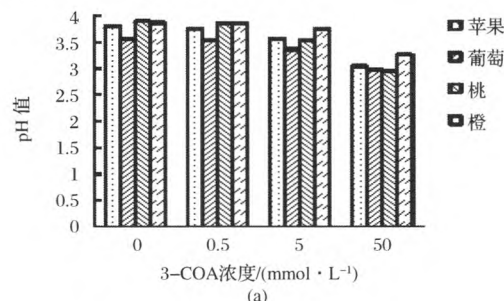
图 1 不同浓度 3-CQA 对加热过程中果汁 5-HMF 形成的影响

Fig. 1 Effect of different concentration of 3-CQA on 5-HMF

formation in four kinds of juices after heating at 90 °C for 48 h

加热过程中,4 种果汁 5-HMF 形成量与 3-CQA 添加量成正相关关系。当果汁中 3-CQA 浓度分别为 0.5、5、50 mmol/L 时,苹果汁中 5-HMF 增加量分别为 23.5%、60.4% 和 115.6%;葡萄汁分别为 5.6%、35.3% 和 74.5%;桃汁分别为 12.5%、73.7% 和 199.8%;橙汁分别为 22.0%、56.3% 和 125.0%。

从图 2(a)可知,3-CQA 的添加会略微降低反应体系的 pH 值,且随着 3-CQA 添加量的增加而逐渐降低。为了排除 3-CQA 通过降低反应体系 pH 影响 5-HMF 的形成,将 3-CQA 先用 0.1 mol/L NaOH 中和后再加入反应体系。从图 1(b)和图 2(b)可知,添加中和后的 3-CQA 会使反应体系 pH 值略微升高,但 3-CQA 仍促进果汁加热过程中 5-HMF 的形成。因此,3-CQA 对 5-HMF 形成的促进作用不是单一通过降低果汁体系的 pH 来实现。



(a): 3-CQA 溶液 pH 值未调节;

(b): 3-CQA 溶液 pH 值用 0.1 mol/L NaOH 调节至 7.0

图 2 不同浓度 3-CQA 对果汁 pH 的影响

Fig. 2 Effect of different concentration of 3-CQA on pH in four kinds of juices

由表 2 可知,苹果汁中糖组分和含量在加热前后发生了显著变化。其中,蔗糖在加热后未检测到,而葡萄糖和果糖含量略微增加。说明在苹果汁加热过程中,蔗糖发生水解形成了葡萄糖和果糖。另外,3-CQA 的添加使苹果汁中果糖和葡萄糖含量降低,此现象表明 3-CQA 促进果汁体系中的果糖和葡萄糖形成 5-HMF。

表2 3-CQA对苹果汁加热过程中糖组分变化的影响

Table 2 Changes in sugar contents of apple juice with and without addition of 3-CQA (5 mmol/L) after heating at 90 °C for 48 h

糖分	未加热	对照	3-CQA (pH未调节)	3-CQA (pH = 7.0)
葡萄糖/(mg · mL ⁻¹)	31.49 ± 0.62	37.22 ± 0.16	32.83 ± 0.17	31.82 ± 0.89
果糖/(mg · mL ⁻¹)	58.22 ± 0.85	65.55 ± 1.76	55.46 ± 2.73	54.08 ± 1.48
蔗糖/(mg · mL ⁻¹)	19.32 ± 0.87	-	-	-

注:“-”表示未检测到

2.3 3-CQA在葡萄汁加热过程中的变化

葡萄汁在90 °C加热48 h后,3-CQA含量由1 774.0 μg/mL降低至1 025.7 μg/mL(图3),说明3-CQA在加热过程中发生了降解,形成了其他物质。3-CQA是由CA和QA组成的缩酚酸,因此,在90 °C加热过程中3-CQA可能会发生水解,形成CA和QA。图3表明,在果汁加热48 h后,体系中产生CA(143.0 μg/mL)和QA(187.9 μg/mL),证实了3-CQA水解成CA和QA这一推测。由于3-CQA减少了约42.1%,而CA和QA的含量仅为18.9%;因此,3-CQA可能存在着其他转化途径。

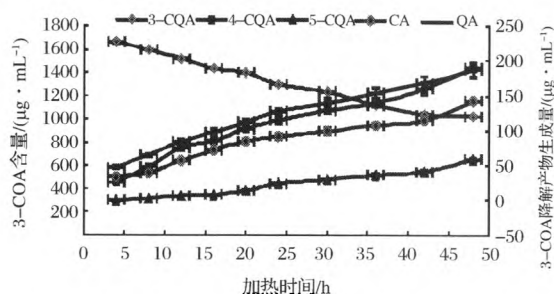


图3 葡萄汁加热过程中3-CQA(5 mmol/L)转化为4-CQA、5-CQA、CA和QA的动态变化

Fig.3 Conversion of 3-CQA (5 mmol/L) to 4-CQA, 5-CQA, CA and QA after heating grape juice at 90 °C for different time

表3 4-CQA、5-CQA、CA和QA(5 mmol/L)对葡萄汁加热过程中5-HMF形成的影响

Table 3 Effect of 5 mmol/L of 4-CQA, 5-CQA, CA and QA on 5-HMF formation during heating grape juice at 90 °C for 48 h

加热时间/h	5-HMF/(μg · mL ⁻¹)				
h	对照	4-CQA	5-CQA	CA	QA
4	99.1 ± 4.9 ^a	152.7 ± 3.2 ^e	143.1 ± 0.3 ^d	106.2 ± 0.4 ^{ab}	111.7 ± 2.2 ^{bc}
8	179.9 ± 2.7 ^a	238.4 ± 0.5 ^c	229.3 ± 9.6 ^c	186.7 ± 0.4 ^a	204.1 ± 0.8 ^b
12	239.4 ± 7.8 ^a	319.3 ± 6.0 ^d	318.9 ± 7.7 ^d	264.3 ± 0.4 ^b	282.5 ± 0.9 ^c
16	295.0 ± 3.7 ^a	374.2 ± 7.8 ^b	386.9 ± 5.6 ^c	378.6 ± 0.5 ^b	395.3 ± 5.9 ^c
20	350.4 ± 8.0 ^a	429.3 ± 7.2 ^b	435.3 ± 6.3 ^b	434.2 ± 5.6 ^b	452.3 ± 4.0 ^c
24	429.8 ± 3.7 ^a	476.7 ± 14.4 ^b	474.5 ± 5.0 ^b	463.4 ± 16.4 ^b	468.1 ± 7.8 ^b
30	500.0 ± 5.1 ^a	584.3 ± 10.1 ^b	605.4 ± 12.3 ^b	610.9 ± 18.4 ^{bc}	637.6 ± 0.7 ^c
36	546.6 ± 26.1 ^a	649.2 ± 7.3 ^b	686.8 ± 16.0 ^c	800.7 ± 7.0 ^e	746.3 ± 1.1 ^d
42	590.0 ± 18.6 ^a	678.6 ± 8.0 ^b	752.3 ± 12.5 ^c	812.6 ± 22.8 ^d	852.6 ± 2.6 ^c
48	621.7 ± 21.8 ^a	792.8 ± 5.8 ^b	836.8 ± 28.5 ^c	900.3 ± 27.5 ^d	885.5 ± 4.0 ^d

CQA是一种热不稳定物质,易发生转化^[24]。例如,5-CQA在沸水浴中加热5 h会转化为3-CQA和4-CQA^[25]。为了验证3-CQA在加热过程中是否会转化为4-CQA和5-CQA,测定葡萄汁加热过程中的4-CQA和5-CQA。结果表明,3-CQA在加热过程中会异构化为4-CQA和5-CQA(图3),其中可能会存在这3种同分异构体的相互转化^[24]。

如图3所示,在葡萄汁加热48 h过程中,3-CQA会降解产生4-CQA、5-CQA、CA和QA。并且,随着加热时间增加,4种物质含量逐步增加,增加速度依次为:4-CQA > QA > CA > 5-CQA。此外,4-CQA、5-CQA、CA和QA的总含量为3-CQA初始含量的35.8%,低于其总减少量(42.1%),表明3-CQA异构化为4-CQA和5-CQA,和水解为CA和QA是其降解过程中的主要途径。

2.4 3-CQA降解产物对葡萄汁加热过程中5-HMF形成的影响

由于3-CQA在果汁加热过程中会降解生成4-CQA、5-CQA、CA和QA,因而进一步研究其降解产物在果汁加热过程中对5-HMF形成的影响。从表3可知,4-CQA、5-CQA、CA和QA都促进5-HMF形成,且5-HMF形成量随着加热时间延长而升高。

在前 12 h 中,4-CQA 和 5-CQA 对 5-HMF 生成的促进作用略大于 CA 和 QA;随着加热时间的延长,CA 和 QA 的促进作用逐步提高,在加热 24 h 后,它们的促进作用超过 4-CQA 和 5-CQA。将表 3 的结果与图 1(a)比较发现,CA 和 QA 对 5-HMF 形成的促进作用接近 3-CQA(903.5 $\mu\text{g/mL}$),而 4-CQA 和 5-CQA 促进作用略低。

3 结论

5-HMF 是一种水果热加工以及贮藏过程中内源性污染物,其中,有研究表明市售果汁中 5-HMF 含量为 2~22 mg/kg ^[2],接近我国对蜂蜜中 5-HMF 的安全限量 20~40 mg/kg ^[26]。目前关于其研究主要集中在含量检测,毒理研究,而关于内源性酚类物质对其形成的影响鲜有报道。本研究探讨了水果中绿原酸主要成分 3-CQA 对水果热加工过程中 5-HMF 的形成影响。结果表明,在果汁(苹果汁、葡萄汁、桃汁和橙汁)加热过程中添加一定量 3-CQA,可以促进 5-HMF 形成;并且,5-HMF 形成量与 3-CQA 添加量成正比相关。进一步研究发现 3-CQA 可以通过降低反应体系 pH 和加速单糖脱水来促进果汁加热过程中 5-HMF 形成。同时,3-CQA 在加热过程中会降解形成 4-CQA、5-CQA、CA 和 QA,它们都能促进果汁加热过程中 5-HMF 的形成;3-CQA 可能与这些降解产物产生协同作用促进 5-HMF 形成。

参 考 文 献

- [1] GÖNCÜOĞLU N, GÖKMEN V. Accumulation of 5-hydroxymethylfurfural in oil during frying of model dough[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2012, 90(3): 413–417.
- [2] 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.
- [3] JANZOWSKI C, GLAAB V, SAMIMI E, et al. 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione[J]. Food and Chemical Toxicology, 2000, 38(9): 801–809.
- [4] ABRAHAM K, GÜRTLER R, BERG K, et al. Toxicology and risk assessment of 5-hydroxymethylfurfural in food[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2011, 55(5): 667–678.
- [5] KIM H K, CHOI Y W, LEE E N, et al. 5-Hydroxymethylfurfural from black garlic extract prevents TNF α -induced monocytic cell adhesion to HUVECs by suppression of vascular cell adhesion molecule-1 expression, reactive oxygen species generation and NF- κ B activation[J]. Phytotherapy Research, 2011, 25(7): 965–974.
- [6] ZHAO Ling, CHEN Jian-ping, SU Jian-yu, et al. In vitro antioxidant and antiproliferative activities of 5-hydroxymethylfurfural[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(44): 10 604–10 611.
- [7] SACHSE B, MEINL W, SOMMER Y, et al. Bioactivation of food genotoxins 5-hydroxymethylfurfural and furfuryl alcohol by sulfotransferases from human, mouse and rat: a comparative study[J]. Archives of Toxicology, 2016, 90(1): 137–148.
- [8] MONIEN B H, ENGST W, BARKNOWITZ G, et al. Mutagenicity of 5-hydroxymethylfurfural in V79 cells expressing human SULT1A1: identification and mass spectrometric quantification of DNA adducts formed[J]. Chemical Research in Toxicology, 2012, 25(7): 1 484–1 492.
- [9] 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.
- [10] UPADHYAY R, MOHAN RAO L J. An outlook on chlorogenic acids-occurrence, chemistry, technology, and biological activities[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2013, 53(9): 968–984.
- [11] LI Yan-jing, ZHANG Chen-feng, DING Gang, et al. Investigating the thermal stability of six caffeoylquinic acids employing rapid-resolution liquid chromatography with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. European Food Research and Technology, 2015, 240(6): 1 225–1 234.
- [12] MIKAMI Y, YAMAZAWA T. Chlorogenic acid, a polyphenol in coffee, protects neurons against glutamate neurotoxicity[J]. Life Sciences, 2015, 139: 69–74.
- [13] SHIN H S, SATSU H, BAE M J, et al. Anti-inflammatory effect of chlorogenic acid on the IL-8 production in Caco-2 cells and the dextran sulphate sodium-induced colitis symptoms in C57BL/6 mice[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 167–175.
- [14] XU Jian-guo, HU Qing-ping, LIU Yu. Antioxidant and DNA-protective activities of chlorogenic acid isomers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(46): 11 625–11 630.

- [15] KAISER N, BIRKHOLZ D, COLOMBAN S, et al. A new method for the preparative isolation of chlorogenic acid lactones from chromatography with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(28): 6 937 - 6 941.
- [16] RADA-MENDOZA M, SANZ M L, OLANO A, et al. Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods[J]. Food Chemistry, 2004, 85(4): 605 - 609.
- [17] KOWALSKI S, LUKASIEWICZ M, DUDA-CHODAK A, et al. 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF)-heat-induced formation, occurrence in food and biotransformation-a review[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2013, 63(4): 207 - 225.
- [18] NAKATANI N, KAYANO S, KIKUZAKI H, et al. Identification, quantitative determination, and antioxidative activities of chlorogenic acid isomers in prune (*Prunus domestica* L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(11): 5 512 - 5 516.
- [19] 吴泰钢, 黄才欢, 白卫滨, 等. 绿原酸对糖酸反应体系中5-羟甲基糠醛形成的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(10): 74 - 79.
- [20] ZHANG Zhen-hua, ZOU Yue-yu, WU Tai-gang, 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.
- [21] ZOU Yue-yu, HUANG Cai-huan, PEI Ke-han, 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.
- [22] MARRUBINI G, APPELBLAD P, GAZZANI G, et al. Determination of free quinic acid in food matrices by hydrophilic interaction liquid chromatography with UV detection [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 29(2): 111 - 119.
- [23] LEE H S, NAGY S. Relative reactions of sugars in the formation of 5-hydroxymethylfurfural in sugar-catalyst model systems[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1990, 14(3): 171 - 178.
- [24] NARITA Y, INOUE K. Degradation kinetics of chlorogenic acid at various pH values and effects of ascorbic acid and epigallocatechin gallate on its stability under alkaline conditions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(4): 966 - 972.
- [25] DAWIDOWICZ A L, TYPEK R. Thermal stability of 5-O-caffeoylquinic acid in aqueous solutions at different heating conditions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(24): 12 578 - 12 584.
- [26] 刘静, 曹炜. 蜂蜜中羟甲基糠醛的研究进展[J]. 中国蜂业, 2011, 62(1): 11 - 12.

Effect of chlorogenic acid on the formation of 5-hydroxymethylfurfural in fruit juices of heating process

PEI Ke-han, HUANG Cai-huan, OU Shi-yi *

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

ABSTRACT Chlorogenic acid is a common phenolic acid existing in fruits, while 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) is a food contaminant occurring at high content in dried fruits. This research investigated the effect of chlorogenic acid on 5-HMF formation during thermal treatment of fruit juices. Four kinds of fruit juices were heated at 90 °C for 48 h after adding 3-O-caffeoylquinic acid (3-CQA), the main component of chlorogenic acid in fruits. Results showed that 3-CQA increased 5-HMF formation in all fruit juices. The amount of 0.5 mmol/L, 5 mmol/L and 50 mmol/L 3-CQA were added into apple juice, grape juice, peach juice and orange juices. The increases of 5-HMF in apple juice was 23.5%, 60.4% and 115.6% respectively and 5.6%, 35.3% and 74.5% in grape juice, 12.5%, 73.7% and 199.8% in peach juice, and 22.0%, 56.3% and 125.0%, in orange juice respectively. The concentration of 3-CQA decreased with heating time. Among the decrease, 35.8% of 3-CQA was converted to 4-O-caffeoylquinic acid, 5-O-caffeoylquinic acid, caffeic acid and quinic acid which also benefited the formation of 5-HMF.

Key words 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF); fruit juices; chlorogenic acid; fruit; thermal processing; degradation