熬糖工艺条件对糖膏中5–羟甲基糠醛和糠醛含量的影响

郑奕光[1]，顾正彪[2]，陈平安[1]，陈尚卫[3]，朱 松[3]，
洪 雁[2]，戴 军[*3]

（1. 广东好心情食品集团有限公司，广东 汕头 515000；2. 江南大学 食品学院，江苏 无锡 214122；3.食品科学与技术国家重点实验室，江南大学，江苏 无锡 214122）

摘要： 为严控糖果质量，尽量减少有害物质的产生，采用高效液相色谱系统地分析考察了不同工艺条件下熬制的硬质糖果半成品糖膏中5–羟甲基糠醛(5–HMF)和糠醛(FFA)的含量变化及其规律。结果表明，合适的熬糖温度应控制在120~132 ℃之间，熬糖时间控制在9–10 min；蔗糖与淀粉糖浆及水的比例为55:45:15较合适；熬糖原料应尽量选用高纯度的蔗糖和低葡萄糖含量的淀粉糖浆。抗坏血酸不宜作为熬糖抗氧化剂直接使用。

关键词： 糖膏；熬糖工艺；5–羟甲基糠醛；糠醛

中图分类号：TS 201.3　**文章编号：**1673–1689(2020)01–0107–05　DOI：10.3969/j.issn. 1673–1689.2020.01.015

Effects of Boiling Sugar Technological Conditions on the Content of 5–Hydroxymethylfurfural and Furfural in Massecuites

ZHENG Yiguang[1]，*GU Zhengbiao*[2]，*CHEN Pingan*[1]，*CHEN Shangwei*[3]，
ZHU Song[3]，*HONG Yan*[2]，*DAI Jun*[*3]

（1. Guangdong Haoxinqing Food Group Co.，Ltd.，Shantou 515000，China；2. School of Food Science and Technology，Jiangnan University，Wuxi 214122，China；3. State Key Laboratory of Food Science and Technology，Jiangnan University，Wuxi 214122，China）

Abstract： In order to contral the quality of candy and reduce hazardous substances in the products，the content change of 5-HMF and FFA in the massecuites produced under different process conditions during hard candy preparation were investigated quantificationally by HPLC. The results showed that the appropriate continuous vacuum boiling temperature should be controlled between 120~132 ℃，and the boiling time was 9-10 min. The proportion of white sugar，starch syrup and waters as boiling materials should be 55:45:15. Addition of ascorbic acid during the procedure didn't have effective antioxidant effect，and even significantly promote the formation of 5-HMF and FFA. High purity white sugar and maltose syrup with lower glucose content should be used as raw material

收稿日期： 2018–03–03

* **通信作者：** 戴军(1958—)，男，博士，研究员，主要从事食品检验学研究。E–mail: daihplc@163.com

of boiling sugar for gaining good massecuite product with lower 5-HMF and FFA content.
Keywords: massecuite, technology of boiling sugar, 5-hydroxymethylfurfural, furfural

熬糖是糖果生产中决定产品质量的重要环节。该环节同其他食品的热加工过程类似,糖组分因受高温加热会发生脱水降解反应,导致产品中生成一定量的5-羟甲基糠醛(5-HMF)和糠醛(FFA)[1-4]。两者均会使糖果产生不良风味和褐变,且5-HMF是一种能诱导细胞和基因突变的毒素,具有潜在的致癌性[5];FFA则具有较大的潜在遗传及生殖毒性[6]。关于由目前普遍使用的真空熬糖工艺生产的糖果或半成品糖膏中的5-HMF和FFA的含量及其与工艺条件的相关性的分析研究尚未见报道。为了严格控制糖果质量,尽量减少有害物质的产生,通过研究不同工艺条件下熬制的硬质糖果半成品糖膏中5-HMF和FFA的含量变化及其规律,为进一步优化真空熬糖工艺、制定新的产品质量标准提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

5-羟甲基糠醛(纯度99%,色谱纯):Sigma公司产品;糠醛(纯度99%,GC级):Aldrich公司产品;乙腈(HPLC级):美国Tedia公司产品;磷酸(纯度≥85%):国药集团化学试剂有限公司产品;实验用水:均为超纯水,用Millipore纯化系统(符合GB/T6682规定的一级水标准)产品;蔗糖:韩国TS公司产品;淀粉糖浆(商品名:麦芽糖饴):76.5%(质量分数),上海好成食品发展有限公司产品。

1.2 主要仪器设备

低温真空连续薄膜煮糖机:广东好心情食品集团有限公司产品;Waters 1525高效液相色谱仪:配2998二极管阵列检测器和2707自动进样器,美国Waters公司产品。

1.3 5-羟甲基糠醛和糠醛测定

1.3.1 样品制备 准确称取碾碎的硬质糖果1.0 g左右,用水溶解定容至10 mL,用0.45 μm的微孔滤膜过滤后进样分析。

1.3.2 色谱条件 参考文献方法[7],并作改进,即:色谱柱为symmetry C18,4.6 mm×250 mm;流动相:A(乙腈-水-磷酸,体积比为5:95:0.05)与B(乙腈-水-磷酸,体积比为50:50:0.05)二元梯度洗脱,梯度洗脱程序为0~30 min,100%A~100%B;30 min~35 min,100% B;35 ~40 min,100% B ~100% A;40 ~45 min,100%A,流量:0.8 mL/min;柱温:30 ℃;检测波长:208 nm;进样体积:20 μL。

1.4 糖组成测定

参照文献方法[8],即:色谱柱为Sugarpak 1,6.5 mm×300 mm;流动相:超纯水;流量:0.4 mL/min;柱温:85℃;检测:示差折光检测器;进样体积:10 μL。

1.5 熬糖试验工艺参数

熬糖工艺流程参照本公司专利说明书[7]进行。熬糖试验温度分别为120、125、132、138、145、153 ℃;熬糖时间:9~33 min。

2 结果与分析

2.1 熬糖温度及时间对5-HMF和FFA的影响

图1为使用上述蔗糖和淀粉糖浆为原料,蔗糖与淀粉糖浆及水的比例按照质量比55:45:15混合化糖时,不同熬糖温度及熬糖时间对糖膏中5-HMF

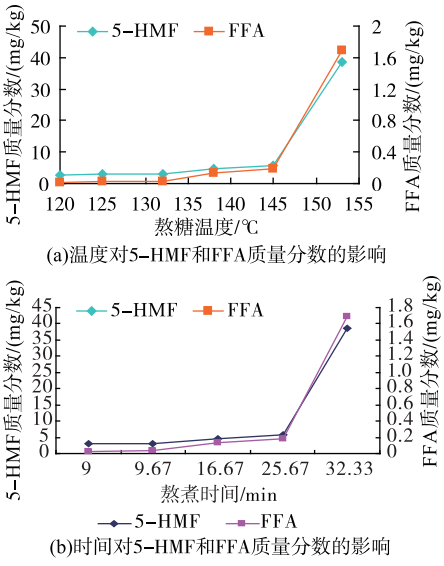
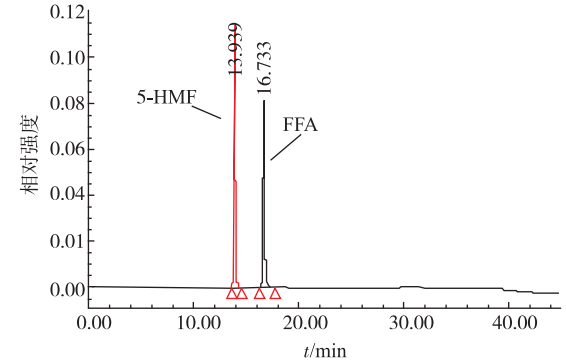


图1 熬煮温度及时间对糖膏中5-HMF和FFA质量分数的影响

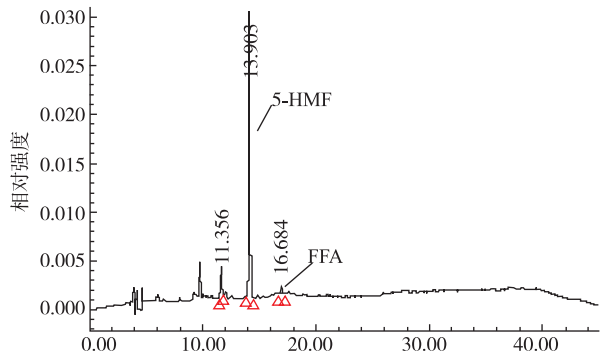
Fig. 1 Effect of boiling temperature and boiling time on content of 5-HMF and FFA

和FFA质量分数的影响,图2是5-HMF和FFA混合标样与145 ℃熬制的糖膏样品的HPLC图谱。如图1(a)所示,温度低于132 ℃时,糖膏中5-HMF和FFA的生成量较低,且差异不大。当熬糖温度高于132 ℃后,两者生成量明显增多,特别是当熬糖温度高于145 ℃时,5-HMF生成量急剧地增大。因此,从减少有害物质生成角度考虑,熬糖温度应尽量不高于132 ℃。

根据糖膏样品中水分质量分数测定的结果,上述温度范围内熬制的糖膏样品中水分质量分数欲达到行业标准SB/T 10018-2017的要求(小于4%),熬温必须125 ℃以上。在满足该条件下的熬糖时间(即混合溶化后的糖液从输入匀化熬煮糖浆罐内开始,经持续蒸汽加热熬煮从糖浆输送夹层的出口端输出并达到125 ℃以上温度后进入到糖浆水分去除装置时所需的时间)与相应糖膏中5-HMF和FFA的含量之间的关系曲线如图1(b)所示。其变化与上述温度影响趋势一致。为尽量降低5-HMF和FFA生成量,同时使熬煮的糖膏中水分质量分数达到行标规定的质量要求,熬糖时间应控制在9~10 min为宜。



(a)混合标样



(b)糖膏样品

图2 5-HMF和FFA混合标样与145 ℃熬制的糖膏样品的HPLC分析图谱

Fig. 2 Chromatograms of 5-HMF and FFA mixture standard and massecuite sample by boiling under 145℃

2.2 抗坏血酸和海藻糖的作用

在糖果行业,熬糖配方中常添加少量的抗坏血酸和海藻糖,目的分别是抗氧化与补充人体Vc、保鲜抗湿及改善甜味。但表1结果显示,在高、低温两种条件下,抗坏血酸都会显著地促进5-HMF和FFA的生成,其原因可能是抗坏血酸褐变反应所致[9]。故若改用其衍生物即较稳定的抗坏血酸磷酸酯镁或抗坏血酸棕榈酸酯,可能会避免或降低此褐变作用。由表1可见,海藻糖也有少许的促进5-HMF和FFA生成作用,其原因有待进一步研究探讨。为生产高质量糖果,防止还原糖的降解,可进一步探索研究水质控制、化糖熬糖全程真空脱氧等其他抗氧化工艺或部分使用淀粉糖醇取代淀粉糖等措施。

表1 抗坏血酸和海藻糖对5-HMF和FFA生成量的影响

Table 1 Effect of ascorbic acid and trehalose on content of 5-HMF and FFA in massecuites

熬糖温度/℃	m(白糖):m(淀粉糖浆):m(水):m(海藻糖):m(抗坏血酸)	质量分数/(mg/kg)	
		5-HMF	FFA
132	55:45:15:0:0	2.94	0.031
	55:45:15:0:0.017	7.73	0.140
	55:45:15:5:0	4.46	0.167
	55:45:15:5:0.017	8.25	0.138
145	55:45:15:0:0	5.86	0.137
	55:45:15:0:0.017	20.33	0.671
	55:45:15:5:0	6.66	0.279
	55:45:15:5:0.017	22.35	0.659

2.3 蔗糖和淀粉糖浆原料纯度及其配比的影响

为降低成本,改善糖果风味,降低甜度,提高抗结晶性,一般均使用淀粉糖浆部分代替白砂糖,即使用白砂糖、淀粉糖浆和水按一定比例进行糖膏的熬制。本研究所用原料白砂糖纯度较高,如图3所示,几乎完全是蔗糖,不含单糖。但淀粉糖浆中除有麦芽糖(10.369 min)、麦芽三糖(9.217 min)和麦芽四糖(8.500 min)等低聚麦芽糖外,还含一定量的葡萄糖(12.555 min),HPLC测得峰面积归一化百分比为4.08%,这部分葡萄糖高温加热后易脱水降解生成5-HMF[10]。

图4显示,在熬温为132 ℃条件下,当熬糖原料中蔗糖和淀粉糖浆的质量比例由55:45提高到70:30

时，熬制的糖膏中 5-HMF 和 FFA 的生成总量稍有减少，而当蔗糖和淀粉糖浆的质量比例分别减小到 45:55 和 30:70 时即淀粉糖含量较大量增加时，5-HMF 和 FFA 的生成总量均较大幅增加。这是由于该淀粉糖浆中含有较高质量分数的葡萄糖(4.08%)，

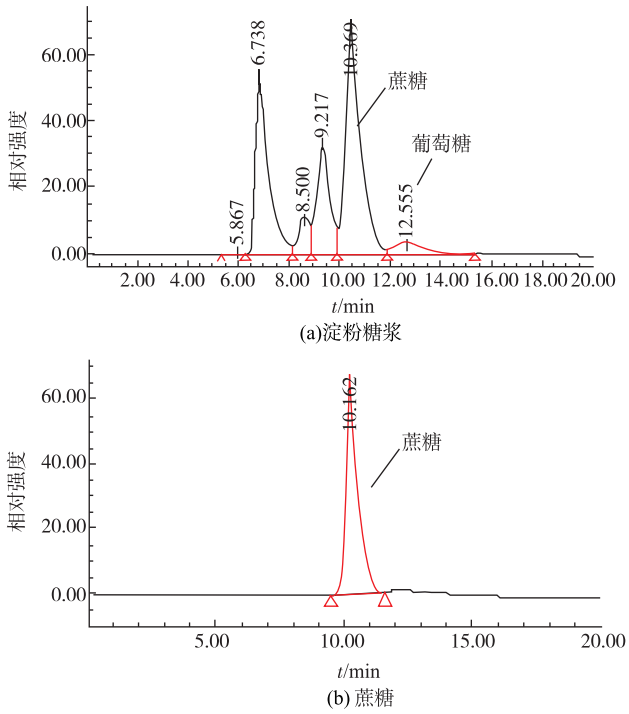


图 3　熬糖原料淀粉糖浆和蔗糖的 HPLC 分析图谱

Fig. 3　Chromatograms of starch syrup and white sugar as boiling materials

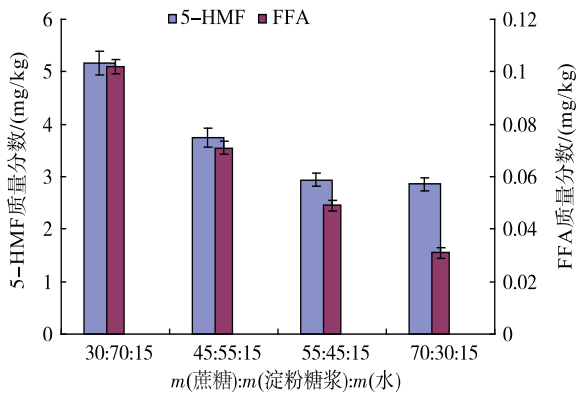


图 4　蔗糖和淀粉糖浆配比对 5-HMF 和 FFA 质量分数的影响(熬温为 132 ℃)

Fig. 4　Effect of proportion of white sugar and starch syrup on content of 5-HMF and FFA in massecuites (boiling temperature: 132 ℃)

葡萄糖在高温受热情况下可直接脱水降解为 5-HMF，而蔗糖和麦芽糖等低聚糖则需降解为单糖后方可进一步脱水降解，即单糖比蔗糖和麦芽糖等低聚糖容易产生 5-HMF 和 FFA[11]。因此，为使 5-HMF 和 FFA 的总含量尽量降低，同时淀粉糖比例较高，成本相对较低，则蔗糖与淀粉糖浆的质量比例为 55:45 左右较合适。此外，若将上述淀粉糖浆中葡萄糖含量尽量降低，即换用葡萄糖质量分数低于 1% 的麦芽糖浆(目前淀粉糖行业中生产的麦芽糖浆产品的葡萄糖质量分数最低可达到 1%以下)，则 5-HMF 的生成量也将显著减少。

此外，如图 5 所示，在熬糖过程中产生 5-HMF 和 FFA 的同时，糖膏中糖的组成也相应发生了变化，且高、低温熬煮后糖膏样品中单糖组分变化有明显差异。低温熬煮(125 ℃)时葡萄糖和果糖(果糖由少量蔗糖水解产生；葡萄糖主要来自于淀粉糖浆，也有少量来自蔗糖水解)均较少脱水降解，较高温度(145 ℃)熬煮后果糖几乎完全降解，葡萄糖大部分被降解。这也说明单糖是糖膏中产生 5-HMF

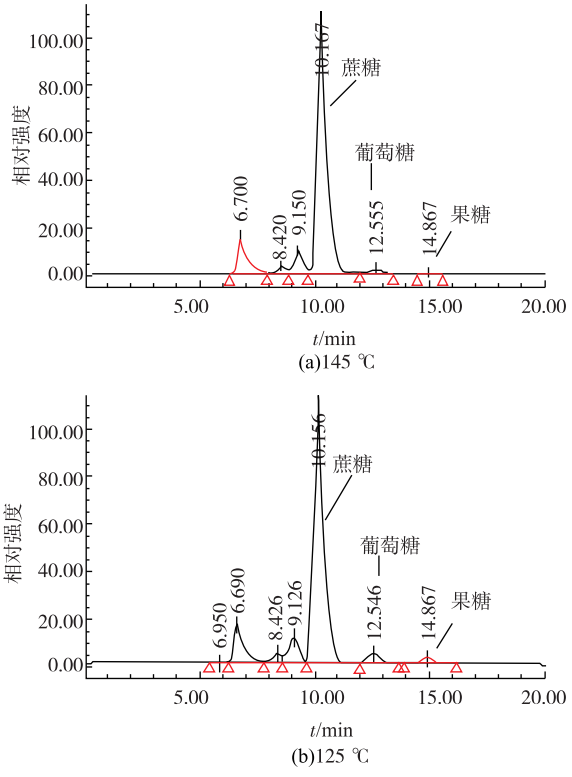


图 5　145 ℃和 125 ℃熬煮的糖膏样品的糖组成分析色谱图

Fig. 5　HPLC profiles of sugar composition of massecuite samples by boiling under 145 ℃ and 125 ℃

和FFA 的主要来源，熬糖原料（蔗糖和淀粉糖浆）中单糖含量越低越好（FFA 主要是由淀粉糖中极微量的五碳单糖或戊聚糖热解产生）。

3 结 语

研究表明，为尽量降低有害物质 5-HMF 和 FFA 的产生，提高糖果产品质量，需在一定的真空加热条件下，严格控制熬糖温度和时间、原料质量及其配比。在所用熬糖设备及所用原料条件下，合适的熬糖温度应控制在 120~132 ℃之间，熬糖时间控制在 9~10 min 为宜，蔗糖与淀粉糖浆的质量比为 55:45 左右较合适。熬糖原料应尽量选用高纯度的蔗糖和低葡萄糖含量的淀粉糖浆。抗坏血酸不宜作为熬糖抗氧化剂使用。

参考文献：

[1] CHEN L，HUANG H，LIU W，et al. Kinetics of the 5 -hydroxymethylfurfural formation reaction in Chinese rice wine[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**，2010，58(6)：3507-3511.

[2] AMEUR L A，TRYSTRAM G，BIRLOUEZ-ARAGON I. Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the backing process：Validation of an extraction method[J]. **Food Chemistry**，2006，98(4)：790-796.

[3] AMEUR L A，MATHIEU O，LALANNE V，et al. Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures[J]. **Food Chemistry**，2007，101(4)：1407-1416.

[4] ZHANG Y Y，SONG Y，HU X S，et al. Effects of sugars in batter formula and baking conditions on 5-hydroxymethylfurfural and furfural formation in sponge cake models[J]. **Food Research International**，2012，49(1)：439-445.

[5] ANESE M，SUMAN M. Mitigation strategies of furan and 5-hydroxymethylfurfural in food[J]. **Food Research International**，2013，51(1)：257-264.

[6] WANG Jinshan，NIU Fengyun，SUN Ping，et al. Study on toxicity of furfural[J]. **Journal of Toxicology**，1994，8(3) Supplement：21-23.（in Chinese）

[7] 郑奕光，王镇发，戴军，等。一种超低温健康糖果连续熬制设备[P].中国：CN201510431382.8，2015-11-11.

[8] WU Liming，TIAN Wen-li，XUE Xiaofeng，et al. Determination of hydroxymethylfurfural contents in royal Jelly by high performance liquid chromatography[J]. **Food Science**，2008，29(3)：412-414.（in Chinese）

[9] CHEN Shangwei，DAI Jun，ZHU Song et al. Determination of isomaltooligsaccharides in naobaijin oral liquid[J]. **Food & Machinery**，2014，30(6)：69-71.（in Chinese）

[10] WANG Dongfeng，SUN Liping，ZHANG Li. Reseach progress on nonenzymatic browning reaction[J]. **Academic Periodical of Farm Products Processing**，2006，79(10)：9-19.（in Chinese）

[11] LI Yan，Wei Zuojun，Chen Chuanjie et al. Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural by dehydration of carbohydrates[J]. **Progress in Chemistry**，2010，22(8)：1604.（in Chinese）

科 技 信 息

欧盟重新评估苯甲醇作为食品添加剂的安全性

据欧盟食品安全局（EFSA）消息，欧盟食品添加剂和调味剂小组（FAF）重新评估了苯甲醇（Benzyl Alcohol）（E 1519）作为食品添加剂的安全性。

据了解，对所有人群来说，苯甲醇的每日容许摄入量为 4 mg/kg 体重。专家小组发现监管最高水平暴露评估情景中的暴露低于规定的每日容许摄入量。经过评估，专家小组认为在规定的用途和使用水平下，苯甲醇作为食品添加剂不存在安全问题。

［信息来源］食品伙伴网. 欧盟重新评估苯甲醇作为食品添加剂的安全性 [EB/OL]. (2019-11-1). http://news.foodmate.net/2019/11/538978.html