

酸催化糖转化为 5-羟甲基糠醛的动力学分析

刘淑兰¹, 余筱洁¹, 赵静¹, 邹彬¹, 叶晓非^{1,2}, 周存山^{1,2}

(1. 食品与生物工程学院, 江苏省农产品物理加工重点实验室, 江苏大学, 镇江 212013)(2. Department of Biosystems Engineering and Soil Science, The University of Tennessee, Knoxville, 37996)

摘要: 在食品中, 磷酸、柠檬酸等酸味物质可催化葡萄糖、果糖等甜味物质转化为 5-羟甲基糠醛(5-HMF)。本研究中, 将糖酸混合溶液放于安瓿瓶中, 采用油浴加热, 三种反应温度分别为 373 K、393 K、413 K, 以 HPLC 测定了加热时间 8 h 内的糖酸体系中 5-HMF 浓度随着时间的变化; 利用 origin 8.0 对数据进行拟合, 建立动力学模型。最终发现无机三元酸磷酸的催化效率高于有机三元酸柠檬酸, 果糖转化程度高于葡萄糖。在葡萄糖磷酸体系(GP)、葡萄糖柠檬酸体系(GL)、果糖磷酸体系(FP)、果糖柠檬酸体系(FL)中, 5-HMF 的浓度随着时间的延长呈直线上升, 符合零级动力学模型。动力学分析得到四种反应体系的反应活化能(E_a)分别为 109.16 kJ/mol、121.09 kJ/mol、102.89 kJ/mol、112.36 kJ/mol, GP 体系中 E_a 最高, FL 体系中最低。在糖酸食品热加工过程中, 磷酸、果糖的含量对食品中的 5-HMF 含量影响很大。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 磷酸; 柠檬酸; 葡萄糖; 果糖; 动力学; 模拟体系

文章编号: 1673-9078(2015)8-184-191

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.030

Kinetic Analysis of the Acid-catalyzed 5-Hydroxymethylfurfural Formation from Sugar

LIU Shu-lan¹, YU Xiao-jie¹, ZHAO Jing¹, ZOU Bin¹, YE Xiao-fei^{1,2}, ZHOU Cun-shan^{1,2}

(1. Department of Food and Biological Engineering, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Physical Processing of Agricultural Products, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China) (2. Department of Biosystems Engineering and Soil Science, The University of Tennessee, Knoxville, 37996, USA)

Abstract: Acids such as phosphoric acid and citric acid in food can catalyze the transformation of sweet substances including glucose and fructose, into 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). In this study, different sugar-acid solutions, namely, glucose-phosphate acid (GP), glucose-citric acid (GL), fructose-phosphate acid (FP), and fructose-citric acid (FL) systems were placed in ampoules and heated using an oil bath at three reaction temperatures: 373 K, 393 K and 413 K. 5-HMF concentration in the sugar-acid systems over time were monitored using high-pressure liquid chromatography (HPLC) during the eight-hour heating period. The formation kinetics model was established by Origin 8.0 software. The catalytic efficiency of inorganic ternary phosphate acid was found to be higher than that of organic ternary citric acid. The conversion rate of fructose was higher than that of glucose. The concentrations of 5-HMF increased linearly with reaction time for all four sugar-acid systems tested, in accordance with the zero-order kinetics model, the reaction activation energy values were 109.16, 121.09, 102.89, and 112.36 kJ/mol, respectively, with highest values in GP and lowest values in FL system. Thus, phosphoric acid and fructose content had a major impact on 5-HMF concentration of sugar-acid food during thermal processing.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; phosphoric acid; citric acid; glucose; fructose; kinetics; model system

收稿日期: 2014-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31170672); 国家博士后基金特别资助和面上资助 (2014T70489、2013M541621); 江苏省博士后基金项目 (1302152C); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD2012); 江苏大学高级人才启动项目 (12JDG074); 江苏大学青年学术带头人培育 (2012) 资助

作者简介: 刘淑兰 (1990-), 女, 硕士生, 研究方向: 糖类资源化绿色利用

通讯作者: 周存山 (1979-), 男, 博士, 教授

葡萄糖经过加热脱水形成 5-羟甲基糠醛 (5-HMF), 是一种含有呋喃环的小分子化合物, 无色针状结晶, 具有甘菊花味。医学认为, 5-HMF 对人体横纹肌及内脏有损害, 但近年来, 研究人员发现, 5-HMF 具有抗氧化、抗心肌缺血、抗细胞增殖活性等与人体密切相关的作用, 还可以保护大鼠海马神经细胞免遭高浓度皮质酮的损伤, 通过调节学习记忆相关蛋白学习记忆相关蛋白(GCR)、脑源性神经营养因子 (BDNF)、血清和糖皮质激素调节蛋白激酶(SGK)蛋白

的基因表达,可能在延缓学习记忆功能退化中发挥作用,这些研究发现充分表明:5-HMF将有可能成为一种极具研究价值的活性物质^[1-2]。同时5-HMF在食品加工中如美拉德反应、焦糖化反应及抗坏血酸氧化反应等过程中均有产生,比如,圆黄梨浊汁在贮存过程中,5-HMF浓度有所升高,总色差升高,品质下降^[3]。因此,它成为非酶褐变的重要指示因子,是医药、食品行业的研究热点^[4]。

果糖是葡萄糖的同分异构体,这两种单糖是食品中最常见的单糖甜味剂。柠檬酸普遍用于汽水、葡萄酒、糖果、点心、饼干、罐头果汁、乳制品等各种食品的生产,属于三元有机酸,磷酸一般用于啤酒、饮料、植物油、酸奶等食品中,属于三元无机酸。在这些食品生产过程中,都要用到热加工处理,包括杀菌、使蛋白质变性、改善口感等等。在此过程中会有糖类物质转化为5-HMF,而磷酸、柠檬酸等酸味物质可催化此反应,加快反应进程。葡萄糖和果糖作为最常见的同分异构六碳糖,是糖类转化为5-HMF反应的典型代表^[5-7]。

动力学模型能够反映化学反应的速率以及产物的形成规律,可为食品加工工艺提供理论指导^[8-10]。部分食品中5-HMF的形成动力学已有研究,如米酒^[11]、蜂蜜^[12]等,根据这些研究,生产者可将5-HMF含量作为指示因子,调控加热条件,改善产品质量。但未见关于三元酸糖体系中5-HMF形成的动力学模型及其反应体系的活化能的研究报道。随着磷酸、柠檬酸的应用日益扩大,三元酸糖体系中5-HMF形成规律的研究越来越具有必要性。

本研究通过食品糖酸体系模拟、测定方法构建、数据分析等研究5-HMF的含量随着时间的变化,建立动力学模型。目的在于探讨在热处理过程中,葡萄糖(G)磷酸(P)体系、葡萄糖(G)柠檬酸(L)体系、果糖(F)磷酸(P)体系、果糖(F)柠檬酸(L)体系中5-HMF形成;确定5-HMF的动力学形成规律;旨在为热加工含糖、酸食品中5-HMF形成过程提供基础参数。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

5-HMF, 99%, 美国Sigma公司; 甲醇, 色谱纯, 美国MREDA技术有限公司; 葡萄糖、果糖、磷酸和柠檬酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

(1) 测定仪器设备

安捷伦 1260C 高效液相色谱仪: 紫外检测器 VWD、G1314B, 进样器、G1329B, 二元泵、G1312C; 紫外/可见分光光度计 UV-1801, 北京瑞利分析仪器集团; 0.45 μm 水相针孔过滤器, 上海安谱科学仪器有限公司。

(2) 反应仪器设备

SQP 型实验室电子天平, 赛多利斯科学仪器有限公司; 坐式酒精喷灯 02075, 洛阳金澜教学仪器设备有限公司; 多功能氮吹仪 HN200, 济南海能仪器有限公司; 数显恒温油浴锅 HH-QS, 江苏金坛市亿通电子有限公司。

1.2 分析方法

C₁₈ 色谱柱 4.6×100 mm, 3.5 μm, 检测波长 284 nm, 柱温 30 °C, 流动相为 5% 甲醇水溶液(V/V), 流速 1.0 mL/min, 以 0.45 μm 水相针孔过滤器处理反应后的样品溶液。保留时间在 5.6 min 左右^[13]。

1.3 标品制备及标准曲线的建立

准确称取 0.2010 g 5-HMF, 去离子水溶解, 定容至 100 mL 为母液, 吸取 5.00 mL, 稀释至 100 mL 次母液, 移取 0.05 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、8.00 mL、32.00 mL 定容至 50 mL, 然后和母液、次母液共 9 个待测标准溶液, 进行 HPLC 色谱分析。

1.4 样品制备和试验设计

吸取 3.00 mL 糖酸水溶液, 置于安瓿瓶, 冲入氮气, 封口, 油浴加热, 稀释至一定倍数, 过滤, 4 °C 保存待测。单因素试验的因素及水平设计如表 1, 动力学试验设计如表 2。GP、GL、FP 和 FL 四种反应体系分别同样处理。

表 1 单因素试验设计

Table 1 Single factor experimental design

因素	水平					其他条件	
糖浓度(m/V, %)	1.00	2.50	5.00	10.00			393 K、1 h、酸浓度 0.5%
反应温度/K	373	383	393	403	413		糖浓度 5%、1 h、酸浓度 0.5%
酸浓度(m/V, %)	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00	1 h、糖浓度 5%、393 K

表 2 动力学试验设计

Table 2 Kinetics experimental design

反应温 度/K	反应时间										
	min				h						
373	10	60	90	2	2.5	3	4	5	6	7	8
393	10	60	90	2	2.5	3	4	5	6	7	8
413	10	60	90	2	2.5	3	4	5	6	7	8

1.5 数据处理

1.5.1 建立模型

根据糖酸体系中的 5-HMF 浓度的变化规律, 对数据进行拟合, 利用 Arrhenius 公式计算 5-HMF 形成的表观活化能(E_a)^[4], 公式如下:

(1) 零级动力学模型:

$$y = b + ax \quad (1)$$

注: y 代表测定指标在任意时间的值 (mg/L), x 为反应时间 (min)。

2) Arrhenius 公式:

$$K = k_f \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

注: k_f 是速率因子, E_a 是表观活化能 (kJ/mol), R 为气体常数为 8.314 J/(K mol)。

在数据处理过程中, 可以 $1/T$ 为 x , $-\ln k$ 为 y , 进行线性回归, 求出斜率 A , 按照式 3, 算出表观活化能 E_a 。

$$E_a = A * R \quad (3)$$

1.5.2 动力学模型评价

模型建立以后, 本研究采用以下几个指标^[15]对动力学模型进行评价: 调整 R 方 (Adj-Rsquare)、精确因子 (Af)、偏差因子 (Bf)、P 值 (Pro>F)、均方根误差 RMSE、中位数相对误差 MRE、平均相对误差绝对值 MARE、预测标准误差 SEP。其中:

(1) 调整 R 方 (Adj-Rsquare)

调整 R 方 (Adj-Rsquare) 是模型拟合值与实测值拟合得到直线的相关系数, 值越高, 动力学模型描述数据的精确性越好。

(2) 精确因子 (Accuracy factor, Af)

精确因子用于评价预测值与观测值之间的偏离度。

$$Af = 10^{\frac{\sum |lg(\text{预测值} / \text{实际值})|}{n}} \quad (4)$$

Af 值越接近 1, 模型拟合度越好。

(3) 偏差因子 (Bias factor, Bf)

偏差因子, 用于表示实测值是大于预测值 (Bf>1)

或者小于预测值 (Bf<1) 或者等于预测值 (Bf=1)。

$$Bf = 10^{\frac{\sum |lg(\text{预测值} / \text{实际值})|}{n}} \quad (5)$$

(4) P 值(Pro>F)

P<0.05 时, 统计学结论是“有统计学意义”; P>0.05 时, 则是“无统计学意义”。

(5) 均方根误差(Root mean square error, RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (\text{预测值} - \text{实测值})^2}{n - 1}} \quad (6)$$

RMSE 值越小, 预测值和实际值的残差越小, 模型对数据的拟合度越高。

(6) 中位数相对误差 (Median relative error, MRE)

相对误差(relative error, RE)是指各个预测值和实验观测值相对误差, 相对误差的中位数即为 MRE。

$$RE = \frac{\text{预测值} - \text{实际值}}{\text{实际值}} \quad (7)$$

(7) 平均相对误差绝对值(Mean absolute relative error, MARE)

MARE 为每组各对数据相对误差的绝对值的平均值, MARE 和 MRE 越接近于 0, 表明模型拟合度越好。

(8) 预测标准误差(Standard error of prediction, SEP%)

SEP% 是指预测模型预测值和观测值差异的标准偏差, 本次处理过程中, 以每组数据对残差的极差 R_{max} , 将 SEP 进行归一处理, 由计算式 9 可以看出, SEP 越小, 说明预测模型越好。

$$R_{max} = MAX(x_1, x_2, x_n) - MIN(x_1, x_2, x_n) \quad (8)$$

$$SEP\% = \frac{RMSE}{R_{max}} \times 100\% \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的测定

测定 9 个的标准样品, 以标准品浓度为纵坐标 y , 峰面积为 x , 做出散点图, 直线拟合得到 y 与 x 的方程关系式。在测定时发现, 当 5-HMF 浓度大于 201.00 mg/L, 峰形出现变形, 柱效降低, 对称因子偏离 1, 故将本次试验最大测定浓度大约为 200 mg/L。用此测定方法测定得到的四种反应体系样品和标准溶液样品的图谱, 叠加对比如图 1 所示, 由图 1 可以看出, 在测定样品时, 基本无杂峰, 峰形窄且尖, 此方法可以用于测定单糖三元酸解样品中 5-HMF 的浓度。测得

浓度(y)与峰面积(x)的方程关系为式(10), 相关系数 R^2 为 0.999, 加标回收率为 99.96%。

$$y = 0.006x - 0.137 \quad (10)$$

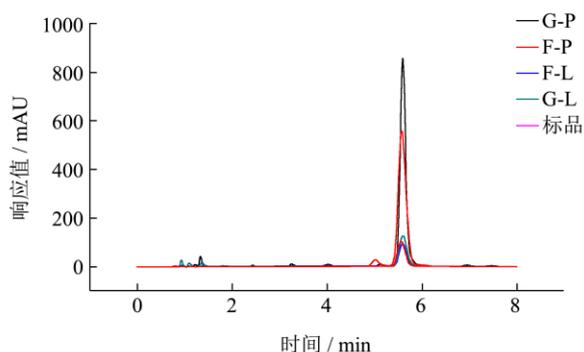


图 1 标品和四种反应体系样品 HPLC 测定图谱

Fig.1 HPLC profiles of standard 5-HMF and the samples from the four reaction systems

2.2 动力学反应条件的确定

首先以糖浓度、酸浓度、反应温度为单因素, 按照表 1 试验设计进行实验, 根据实验结果, 分析数据并确定动力学模拟的最终反应条件。

2.2.1 反应温度对 5-HMF 得率的影响

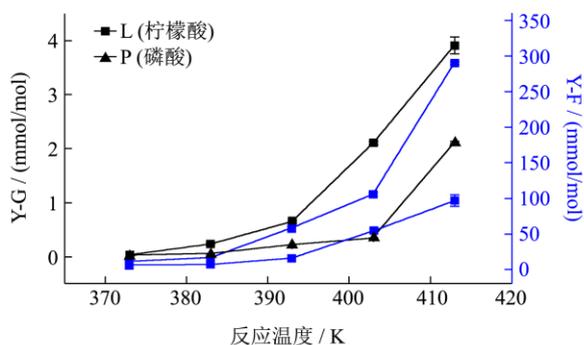


图 2 温度对 5-HMF 得率的影响

Fig.2 The effect of temperature on 5-HMF yield

注: 图中纵坐标为 5-HMF 得率 ($Y=M_{5-HMF}/M_{糖}$), 其中 L 代表柠檬酸, P 代表磷酸; 黑色 Y-G 代表葡萄糖的得率, 蓝色 Y-F 代表果糖的得率。图上四根线分别代表四个反应体系。比如红色标记的蓝色方形线表示果糖柠檬酸体系 (FL) 中 5-HMF 的变化。

观察比较图 2 中纵坐标 5-HMF 得率 ($Y=M_{5-HMF}/M_{糖}$) 的变化趋势, 四根线条别代表四个反应体系: 葡萄糖-磷酸体系, 葡萄糖柠檬酸体系, 果糖磷酸体系, 果糖柠檬酸体系。由图可知:

1) 在 373 K~413 K 温度范围内, 四种降解体系中 5-HMF 产率随着温度增高逐渐增大: 温度低于 383 K 时, 增幅较平缓; 高于 393 K 时, 开始增大。故选取, 缓慢增长阶段的 373 K、转折点 393 K、得率最大处 413

K 三个温度为代表, 探究糖降解动力学模型。

2) 同一种单糖的转化程度, 磷酸体系中比柠檬酸体系中高, 表明磷酸催化效率比柠檬酸更佳。在同一种酸的催化作用下, 果糖转化得率更高。

3) 在探索酸浓度、糖浓度对影响的实验中, 反应温度为 393 K。

2.2.2 糖浓度对 5-HMF 得率的影响

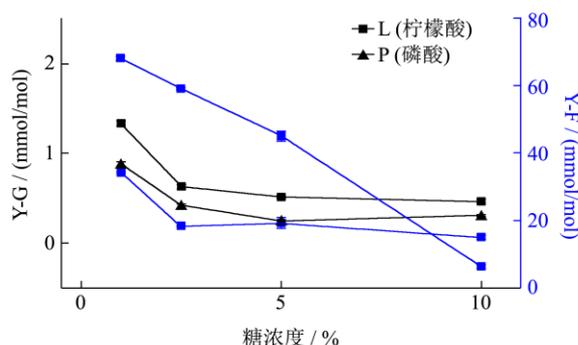


图 3 糖浓度对 5-HMF 得率的影响

Fig.3 The effect of sugar concentration on 5-HMF yield

注: 各线条所代表的意义如上图 2。

由图 3 观察四种反应体系中 Y(5-HMF 得率) 的变化, 可知:

(1) 溶液中单糖转化为 5-HMF 的得率随着糖浓度的增加而降低。两种糖相比, 果糖转化率远高于葡萄糖; 两种酸相比, 磷酸催化效率更高。

(2) 为充分利用原料, 同时考虑到溶液中 5-HMF 浓度太低将不利于测定, 故选取糖浓度为 5.00%。

2.2.3 酸浓度对 5-HMF 得率的影响

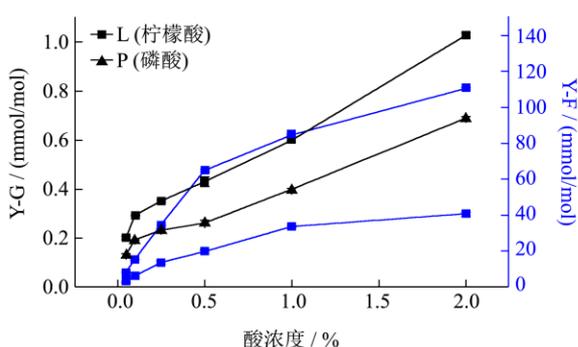


图 4 酸浓度对 5-HMF 得率的影响

Fig.4 The effect of acid concentration on 5-HMF yield

注: 各线条所代表的意义如上图 2。

由图 4 可以看出:

(1) 在四种反应体系中, 酸浓度的增大, 有助于提高转化率, 但趋于平缓, 最初 0.05% 处得率增幅最大。

(2) 在 FL、FP 体系中, 酸催化效率在 0.50% 处开始转折, GL、GP 体系中, 在 0.10% 处开始转折,

为充分利用酸催化作用，同时催化效率不会太低，故动力学研究中，酸浓度为 0.50%。

2.3 四种反应体系的动力学研究

2.3.1 葡萄糖磷酸 (GP) 体系中 5-HMF 的形成动力学分析

在 373 K、393 K、413 K 油浴条件下，GP 体系中 5-HMF 的浓度随时间的延长而增大，变化趋势如图 5 所示。可以看出，三种反应温度下，5-HMF 浓度变化基本呈直线，符合零级动力学模型。

在反应温度为 413 K 时，增长趋势减缓，可能原因：反应趋于平衡，转化速率增长减慢；部分 5-HMF 转化为乙酰丙酸和甲酸。

在对数据进行模型拟合时，为了最大限度地反映出葡萄糖转化 5-HMF 的反应活化能(E_a)，对 413 K 的反应过程，选取 10~240 min 的点进行分析，GP 体系中，5-HMF 的形成动力学模拟结果如表 3。

从表 3 可知，GP 体系在三种反应温度条件下，5-HMF 的形成符合零级动力学模型 $y = ax + b$ ，反应速

率常数 (即为斜率) 分别为 0.0813、0.4996、2.455，随着温度的增加，增幅很明显。各模型的 Adj.R-Squares 基本在 0.97 以上，表明相关性良好，Af、Bf 因子在 1 附近，Pro>F、MRE、MARE、SEP 基本在 0.05 附近，表明真实值和预测值之间的误差比较小，模型真实有效。

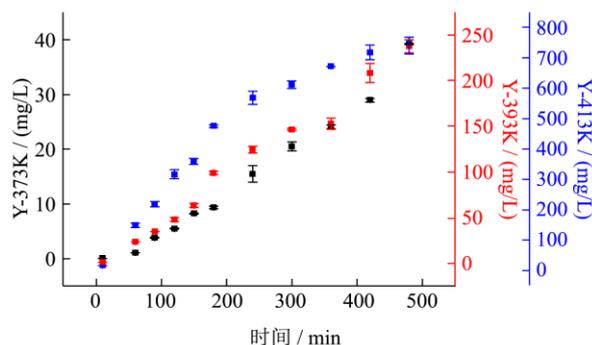


图 5 GP 体系中 5-HMF 浓度变化

Fig.5 Changes in the concentration of 5-HMF in the GP system

注：黑色部分是反应温度为 373 K 时的得率，红色为 393 K，蓝色为 413 K。

表 3 GP 体系中 5-羟甲基糠醛的形成动力学分析

Table 3 Kinetic analysis of 5-HMF formation in the GP system

加热温度/K	拟合公式	斜率	模型								
			AdjR-Squares	Af	Bf	Pro>F	RMSE	MRE	MARE	SEP%	
373	$y = 0.0813x - 3.610$	0.0813	0.9781	1.084	1.055	5.529E-09	1.692	0.0656	0.0844	4.32	
393	$y = 0.4996x - 5.939$	0.4996	0.9831	1.082	1.018	1.719E-09	9.115	0.0907	0.0801	3.85	
413	$y = 2.455x + 2.754$	2.455	0.9881	1.040	0.9956	3.364E-06	17.52	0.0417	0.0387	3.18	
1/T(-lnk)	$y = 13130x - 32.70$	13130	0.9998	1.002	0.9994	0.0054	0.0118	0.0015	0.0019	1.64	
E_a /(kJ/mol)	109.16										

以 1/T 为 x，-lnk 为 y，作出相关曲线，拟合得到 $y = 13130x - 32.70$ ，Adj.R-Squares 为 0.9998，斜率(A) 为 13130，根据式 3 算出 E_a 为 109.16 kJ/mol。

一般化学反应能够测定的活化能大约在 66~250 kJ/mol 之间。小于 40 kJ/mol 的反应，其速率过快不易测定；活化能越大，反应越难以进行，超过 250 kJ/mol，反应速率过小则不易观测，GP 体系测定结果 E_a 为 109.16 kJ/mol，在此范围内，故可以认为测定结果有科学依据。

2.3.2 葡萄糖柠檬酸(GL)体系中 5-HMF 的形成动力学分析

GL 体系中 5-HMF 的浓度随时间的变化如图 6 所示，随着时间延长基本呈直线增长，符合零级动力学模型，未出现 GP-413 K 的情况，说明柠檬酸催化效率没有受到局限，反应总体正向进行；同温度同时间下，5-HMF 的最高浓度低于 GP 体系。

GL 动力学模拟的结果表明，GL 体中 5-HMF 的

形成符合零级动力学模型。反应速率常数分别为 0.0377、0.4197、1.632。各模型的 Adj.R-Squares 基本在 0.97 以上，Af、Bf 因子在 1 附近，Pro>F 的概率远小于 0.05，MRE、MARE、SEP 基本在 0.05 附近，表明模型可用。

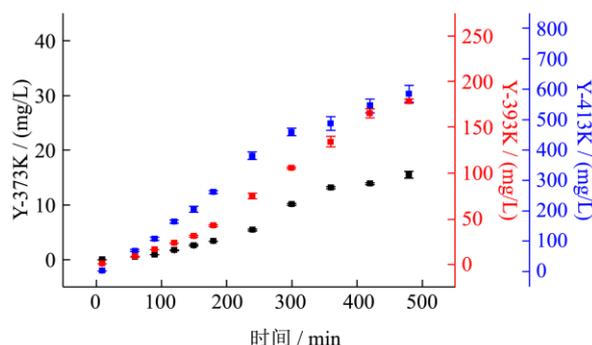


图 6 GL 体系中 5-HMF 浓度变化

Fig.6 Changes in the concentration of 5-HMF in the GL system

注：各颜色代表的意义如图 5。

表 4 GL 体系中 5-羟甲基糠醛的形成动力学分析

Table 4 Kinetic analysis of 5-HMF formation in the GLsystem

加热温度/K	拟合公式	斜率	模型评价							
			Adj.R-Squares	Af	Bf	Pro>F	RMSE	MRE	MARE	SEP%
373	$y=0.0377x-2.159$	0.0377	0.9701	1.388	0.9764	8.28E-08	1.069	0.0846	0.0786	6.90
393	$y=0.4197x-21.03$	0.4197	0.9796	1.190	1.013	4.05E-09	8.435	0.0655	0.0661	4.72
423	$y=1.632x-27.69$	1.632	0.9947	1.036	1.023	2.89E-08	9.789	0.0361	0.0362	2.14
1/T(-lnk)	$y=14565x-35.91$	14565	0.9662	1.242	1.164	0.08294	0.2023	0.0414	0.0214	5.37
E _a (kJ/mol)	121.09									

以 1/T 为 x, -lnk 为 y, 作出相关曲线, 拟合得到 $y=14565x-35.91$, Adj.R-Squares 为 0.9662, 斜率为 14565, 算得 E_a 为 121.09 kJ/mol。

GP、GL 两体系中, 同时点测得 GP 体系中 5-HMF 浓度高, 并且反应活化能 E_a 较低, 说明相同浓度下, 磷酸催化效率高于柠檬酸。

2.3.3 果糖磷酸(FP)体系中 5-HMF 的形成动力学分析

FP 体系中 5-HMF 的浓度随时间的变化如图 7 所示, 由图中可以看出, 反应温度为 373 K、393 K 时, 5-HMF 浓度随着时间的延长基本呈直线, 符合零级模型; 而在 413 K 时, 0~180 min, 基本直线增长, 180~240 min 趋于平缓, 240 min 之后, 呈下降趋势。可能的原因: 部分 5-HMF 转化为乙酰丙酸和甲酸, 果糖转化为 5-HMF 的反应趋于平衡, 转化速率减慢, 总体上

生成速率低于分解速率, 造成 5-HMF 浓度降低。故而在模拟动力学时, 413 K 的反应过程选取 10~180 min 的点进行分析, 结果如表 5。

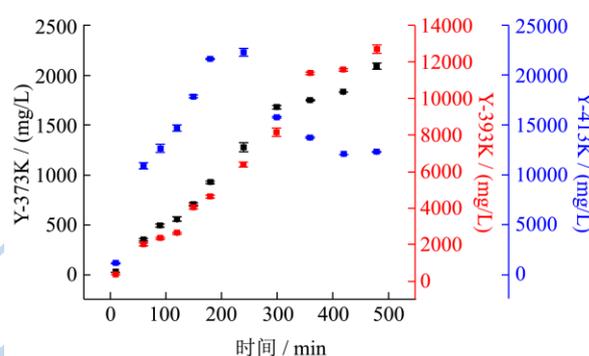


图 7 FP 体系中 5-HMF 浓度变化

Fig.7 Changes in the concentration of 5-HMF in the FPsystem

注: 各颜色代表的意义如图 5。

表 5 FP 体系中 5-羟甲基糠醛的形成动力学分析

Table 5 Kinetic analysis of 5-HMF formation in the FPsystem

加热温度/K	拟合公式	斜率	模型评价							
			Adj.R-Squares	Af	Bf	Pro>F	RMSE	RME	MARE	SEP%
373	$y=4.461x+84.22$	4.461	0.9688	1.068	0.9955	2.73E-08	111.3	0.0681	0.0655	0.0539
393	$y=27.86x-80.07$	27.86	0.9812	1.082	1.033	2.77E-09	536.5	0.0469	0.0779	0.0434
413	$y=111.79x+1879.8$	110.79	0.9779	1.080	1.003	6.60E-04	1303	0.0500	0.0716	0.0637
1/T(-lnk)	$y=12375x-34.69$	12375	0.9973	1.026	1.012	0.0233	0.0481	-0.0204	-0.0016	0.0149
E _a (kJ/mol)	102.89									

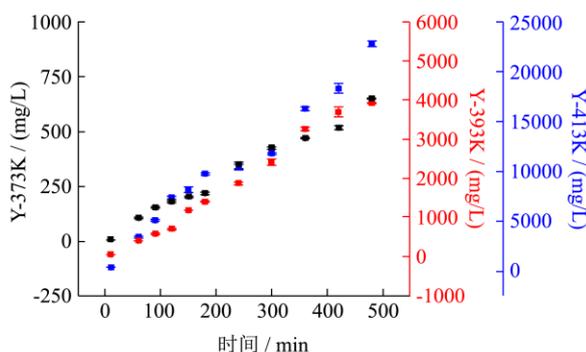


图 8 FL 体系中 5-HMF 浓度变化

Fig.8 Changes in the concentration of 5-HMF in the FLsystem

注: 各颜色代表的意义如图 5。

由表 5 可知, FP 体系中 5-HMF 的形成符合零级动力学模型, 反应速率常数 k 分别为 4.461、27.86、110.79, 增幅高于 GP 体系。各模型的 Adj.R-Squares 基本在 0.97 以上, Af、Bf 因子在 1 附近, Pro>F、MRE、MARE、SEP 基本在 0.05 附近, 模型可用。

以 1/T 为 x, -lnk 为 y, 作出相关曲线, 拟合得到 $y=12375x-34.69$, Adj.R-Squares 为 0.9973, 斜率为 12375, 算得 E_a 为 102.89 kJ/mol。

2.3.4 果糖柠檬酸(FL)体系中 5-HMF 的形成动力学分析

FL 体系中 5-HMF 的浓度随时间的变化如图 8 所示, 可以看出, 总体上, 反应体系中 5-HMF 浓度随

随着时间的延长基本呈直线增长,符合零级模型。模拟结果如表6所示。

由表6可知,FL体系5-HMF的形成符合零级动力学模型,反应速率常数分别是1.279、8.877、42.85。各模型的Adj.R-Squares基本在0.97以上,表明相关

性良好;Af、Bf因子在1附近,Pro>F、MRE、MARE、SEP基本在0.05附近,表明模型真实有效。

以1/T为x, -lnk为y,作出相关曲线,拟合得到 $y=13515x-36.48$, Adj.R-Squares为0.9995,斜率为13515,算得 E_a 为112.36 kJ/mol。

表6 FL体系中5-羟甲基糠醛的形成动力学分析

Table 6 Kinetic analysis of 5-HMF formation in the FL system

加热温度 /K	拟合公式	斜率	模型评价							
			Adj.R-Squares	Af	Bf	Pro>F	RMSE	MRE	MARE	SEP%
373	$y=1.279x+16.69$	1.279	0.9856	1.076	0.9787	8.42E-10	21.54	0.0585	0.0717	0.0334
393	$y=8.877x-174.4$	8.877	0.9895	1.073	1.019	1.98E-10	127.1	0.0464	0.0730	0.0328
413	$y=42.85x+941.4$	42.85	0.9714	1.088	0.9795	1.83E-08	1021.8	0.0799	0.0830	0.0455
1/T(-lnk)	$y=13515x-36.48$	13515	0.9995	1.051	1.041	0.0097	0.0219	-0.0142	-0.0255	0.0062
E_a /(kJ/mol)	112.36									

3 结论

3.1 在GP、GL、FL、FP四种体系中,三种反应温度条件下,同时间点测得FP体系中5-HMF浓度最高,GL体系中最低。四种反应体系的反应活化能分别为109.16 kJ/mol、121.09 kJ/mol、102.89 kJ/mol、112.36 kJ/mol,从表中可以看出,GL体系 E_a 最大,FP体系 E_a 最小。糖条件相同时,磷酸催化效率高,酸条件相同时,果糖转化效率高。可知,在食品生产过程中,果糖、磷酸对于食品中5-HMF的含量影响较大。

3.2 同时,食品在加工过程中,还原性糖与氨基酸会发生美拉德反应,此反应产物复杂,5-HMF是其中之一。在面包等食品中,在非水溶液的状态下,烘焙时的高温仍可以促使美拉德反应,可见食品中的蛋白质等也会导致5-HMF的产生,5-HMF广泛存在于各种含糖食品中。

3.3 值得注意的是,柠檬酸作为最常用的有机三元酸之一,其催化效率虽然低于无机三元酸磷酸,但是在果糖转化反应中,5-HMF的浓度依然可以很高。果糖生产工艺复杂,技术要求高,但由于其相对于其他甜味剂仍具有很大优势,国际食品行业使用果糖产品也越来越广泛,一些发达国家在糖果与饮料中基本不用蔗糖而用果糖,如加拿大法律规定,所有饮料必须使用果葡糖浆^[16]。因此在果糖含量高的食品中,5-HMF的含量很容易升高。

3.4 在果汁、可乐等饮料中,常会适当添加磷酸作为酸味剂,加热杀菌过程中,葡萄糖、果糖会大量转化为5-HMF。在加工过程中,应予以重视。

参考文献

- [1] 傅紫琴,王明艳,蔡宝昌.5-羟甲基糠醛(5-HMF)在中药中的研究现状探讨[J].中华中医药学刊,2008,26(3):508-510
FU Zi-qin, WANG Ming-yan, CAI Bao-chang. Discussion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in Chinese native medicine research present situation [J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2008, 26(3): 508-510
- [2] 赵玲,陈建平,李琳,等.5-羟甲基糠醛抗氧化性及其抗细胞增殖活性的研究[J].现代食品科技,2013,29(11):2638-2642
ZHAO Ling, CHEN Jian-ping, LI Lin, et al. Antioxidant and antiproliferative activities of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(11): 2638-2642
- [3] 范明月,宋丽宁,王成荣,等.圆黄梨浊汁贮藏过程中品质变化的研究[J].现代食品科技,2013,29(6):1234-1236,1212
FAN Ming-yue, SONG Li-ning, WANG Cheng-rong, et al. Quality change of wonhuwang pear cloudy juice during storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(6): 1234-1236,1212
- [4] Devalina Ray, Neha Mittal, Wook Jin Chung. Phosphorous pentoxide mediated synthesis of 5-HMF in ionic liquid at low temperature [J]. Carbohydrate Research, 2011, 1(346): 2145-2148
- [5] 郭天鑫.5-羟甲基糠醛的检测方法及其在食品中产生研究[D].天津:天津科技大学,2010
GUO Tian-xin. Study on the detection method of 5-hydroxymethylfurfural and its generation in food [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010
- [6] 董喜恩,蒋峰,罗根祥.糖类脱水生成5-羟甲基糠醛的研究进展[J].化工中间体,2010,2:17-22
DONG Xi-en, JIANG Feng, LUO Gen-xiang. Dehydration of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in the

- presence of double micro-porous zeolite catalyst [J]. Chemical Intermediate, 2010, 2: 17-22
- [7] Cayuela A S, Castellari M, Bosch Fusté J, et al. Identification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) in Cava sparkling wines by LC-DAD-MS/MS and NMR spectrometry [J]. Food Chemistry, 2013, 141: 3373-3380
- [8] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J, et al. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(6): 1696-1708
- [9] 冯红伟,扶雄.紫外分光光度法测定糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量 [J].食品工业科技,2010,31(3):365-366
FENG Hong-wei, FU Xiong. Determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural in molasses by ultraviolet spectrophotometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 31(3): 365-366
- [10] Khaled W Omari, Jessica E Besaw, Francesca M Kerton. Hydrolysis of chitosan to yield levulinic acid and 5-hydroxymethylfurfural in water under microwave irradiation [J]. Green Chemistry, 2012, 14: 1480-1487
- [11] 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
- [12] Fabíola C Biluca, Fabiana Della Betta, Gabriela Pirassol de Oliveira, et al. 5-HMF and carbohydrates content in stingless bee honey by CE before and after thermal treatment [J]. Food Chemistry 2014, 159: 244-249
- [13] Nadia Spano, Marco Ciulu, Ignazio Floris, et al. A direct RP-HPLC method for the determination of furanic aldehydes and acids in honey [J]. Talanta, 2009, 78(1): 310-314
- [14] Kui Zhong, Fang Chen, Zhengfu Wang, et al. Inactivation and kinetic model for the *Escherichia coli* treated by a co-axial pulsed electric field [J]. European Food Research and Technology, 2005, 221(6): 752-758
- [15] R Kourieh, V Rakic, S Bennici, et al. Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts [J]. Catalysis Communications, 2013, 30(5): 5-13
- [16] 孔祥虹,李小军,何强,等.高效液相色谱法测定浓缩果汁及水果果糖中 5-羟甲基糠醛 [J].食品工业科技,2012,23: 314-315,407
KONG Xiang-hong, LI Xiao-jun, HE Qiang, et al. Determination of 5-hydroxymethylfurfural in fruit juice concentrate and fruit fructose by HPLC [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 23: 314-315, 407