

Influencing Factors and Removing Method of 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Generated in High Fructose Corn Syrup

Jian Zhang, Xueqian Sun*, Qiang Cui, Qihong Li, Wei Li, Yi Wang

Xiwang Group, Zouping
Email: *454130150@qq.com

Received: Apr. 22nd, 2013; revised: May 15th, 2013; accepted: May 22nd, 2013

Copyright © 2013 Jian Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is a substance generated in the producing process of high fructose corn syrup, which is harmful to the flavor of products and human healthy. Single factor experiment and orthogonal experiment design were adopted to investigate the factors influencing the generation of 5-HMF. The results indicated that 5-HMF increases as the temperature rises. 5-HMF produces less at pH 4 - 5. The stronger acidity of the syrup leads to generate more 5-HMF. The 5-HMF increases faster at higher concentrations (DS > 70%). The reaction time is proportional to 5-HMF generation. Orthogonal experiments showed that the influencing effects of factor were followed as: temperature > time > concentrations > pH value. Moreover, the removing method of 5-HMF by using granular activated carbons was also studied in the work. The results might be very meaningful to provide evidence for process control of high fructose corn syrup.

Keywords: High Fructose Corn Syrup; 5-Hydroxymethylfurfural; Granular Activated Carbons

果葡糖浆中 5-HMF 生成影响因素及其去除方法

张 健, 孙学谦*, 崔 强, 李秋红, 李 伟, 王 一

西王集团有限公司, 邹平
Email: *454130150@qq.com

收稿日期: 2013 年 4 月 22 日; 修回日期: 2013 年 5 月 15 日; 录用日期: 2013 年 5 月 22 日

摘 要: 5-羟甲基糠醛(HMF)是在果葡糖浆生产过程中可能产生的一种物质,会对产品的口感风味和人身健康带来一定的影响。本论文通过单因素实验和正交实验设计,对影响果葡糖浆中 HMF 产生的影响因素进行了研究。实验表明:温度越高 HMF 越易产生;pH 控制在 4~5 HMF 产生较少,酸性较强容易产生 HMF;干物浓度较高时(>70%),HMF 产生的速度较快;操作时间与 HMF 的产生量成正比关系。正交实验显示,各个影响因素中对 HMF 产生的影响:温度 > 时间 > 干物浓度 > pH。本论文还对颗粒活性炭去除 HMF 的方法进行了简单介绍和研究,为公司生产工艺的控制提供了必要的依据。

关键词: 果葡糖浆; 5-羟甲基糠醛; 颗粒活性炭

1. 引言

果葡糖浆是以葡萄糖为原料生产结晶果糖的中间过程产物,是一种含有果糖和葡萄糖的混合糖浆,也可以作为独立的甜味剂商品进行生产。果葡糖浆中

*通讯作者。

因含有果糖这种单糖成分而具有协同增效、冷甜爽口、在肝脏中代谢较快、对胰岛素的依赖较小等特性^[1]。果葡糖浆作为一种能够满足人们健康需求的新型甜味剂,已经被广泛应用在饮料生产和食品加工中,甚至在医药领域,果糖液有取代葡萄糖大输液的迹象^[2]。

5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural,简称 HMF)是在果葡糖浆生产过程中可能产生的一种物质,会对产品的口感风味带来一定的影响,特别是国内外均有研究报道 HMF 对人体横纹肌及内脏有损害,且具有神经毒性,能与人体蛋白质结合产生蓄积中毒,甚至有研究称 HMF 的磺化作用对实验鼠有致突变和致癌性^[3,4],故在含葡萄糖或其他单糖的制剂中 HMF 已经作为一种重要的有关物质加以控制^[5]。如国际蜂蜜协会制定的限量为 80 mg/kg;欧盟规定儿童用果汁中 HMF 的限量为 20 mg/kg;国际饮料科技协会(ISBT)规定果葡糖浆中 HMF 的限量为 75 mg/kg。但是我们国家标准和轻工行业标准中均未对 HMF 的含量提出技术要求,只有少数公司明确要求国内果葡糖浆生产商将 HMF 作为产品的检验项目^[1]。随着人们对健康生活产品的追求,严格控制果葡糖浆中 HMF 的含量就成为必然,并且在果葡糖浆中 HMF 超标的情况下,要通过后处理降低果葡糖浆中 HMF 的含量,以得到合格的果葡糖浆产品。国内外关于 HMF 生成的影响因素研究主要集中在葡萄糖注射液方面^[6,7],对于果葡糖浆中 HMF 的生成影响因素没有涉及。对果葡糖浆中 HMF 的去除也只有介绍粉末活性炭去除方法^[8]。本论文对影响果葡糖浆中 HMF 生成的温度、干物浓度、pH 值、放置时间等因素进行了详细的研究,并对颗粒活性炭去除果葡糖浆中 HMF 的方法进行了相关研究,使最终得到的果葡糖浆中 HMF 的含量低于 20 mg/kg,为生产上工艺条件的控制和 HMF 的去除工艺提供参考依据。

2. 主要仪器和试剂

PB-10pH 计(上海); B-260 恒温水浴锅(上海); DT-500 电子天平(常熟); WAY-ZT 阿贝折光仪(上海); BSA224S 分析天平(天津); BT300-01 恒流泵(保定); UV-7504c 紫外分光光度计(上海)

颗粒活性炭(食品级,美国); 结晶果糖(食品级,山东西王药业有限公司生产); 结晶葡萄糖(食品级,

山东西王糖业有限公司生产); 果葡糖浆(食品级,山东西王药业有限公司生产)。

3. 实验方法

3.1. HMF 的检测方法

果葡糖浆样品稀释至干物浓度为 1%,用紫外可见分光光度计在 283 nm 处测定吸光度,根据下面公式测得糠醛含量^[9]:

$$X = (A \times 0.749) / C$$

式中:

X——5-羟甲基糠醛的含量, %;

A——样液的吸光值;

0.749——消光系数和其他分子质量单位和体积变化的复合比例常数;

C——做水分和灰分校正后的样液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

3.2. 各个影响因素对果葡糖浆中 HMF 含量的影响

3.2.1. 温度对 HMF 产生的影响

将结晶果糖和结晶葡萄糖按一定的比例混合配制成干物浓度为 70% 的 F42 果葡糖浆,调节 pH 值为 5.0,将样品均分为 6 份,分别置于 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃ 水浴锅中放置 48 h 后测定不同温度处理的样品的 HMF 值。

3.2.2. pH 值对 HMF 产生的影响

将结晶果糖和结晶葡萄糖按一定的比例混合配制成干物浓度为 70% 的 F42 果葡糖浆,将样品均分为 6 份,调节 pH 值分别为 2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5,置于 70℃ 水浴锅中放置 48 h 后测定不同 pH 值条件下的样品的 HMF 值。

3.2.3. 干物浓度对 HMF 产生的影响

将结晶果糖和结晶葡萄糖按一定的比例混合配制成干物浓度分别为 30%、40%、50%、60%、70%、80% 的 F42 果葡糖浆,调节样品 pH 值为 5.0,置于 70℃ 水浴锅中放置 48 h 后测定不同干物浓度下样品的 HMF 值。

3.2.4. 处理时间对 HMF 产生的影响

将结晶果糖和结晶葡萄糖按一定的比例混合配

制成干物浓度为 70% 的 F42 果葡糖浆, 调节 pH 值分别为 5.0, 将样品均分为 6 份, 于 70℃ 水浴锅中放置 24 h、36 h、48 h、60 h、72 h、96 h 后测定不同样品的 HMF 值。

3.2.5. HMF 产生影响因素正交试验设计

根据单因素实验结果, 进一步验证各个生产条件对果葡糖浆中 HMF 含量的影响大小, 选取温度、pH 值、干物浓度和反应时间为实验因素, 进行正交实验, 确定影响 HMF 的显著因素以及各因素影响大小, 设计如表 1。根据正交实验设计表进行实验, 实验结果如表 2 所示。

3.3. 颗粒活性炭在果葡糖浆脱糠醛中的应用

3.3.1. 接触时间对颗粒活性炭达到 95% 脱糠醛率的影响

将经过预处理的干物浓度在 50% 的果葡糖浆 65℃ 下分别以不同的流速通过雅克比颗粒活性炭柱时会有不同的接触时间, 通过测定 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h 等不同接触时间下, 颗粒活性炭达到 95% 脱糠醛率时的用炭量, 确定一个合适的进料速度。

3.3.2. 进料温度对颗粒活性炭除糠醛的影响

预处理 6 个颗粒活性炭平行碳柱, 分别设定不同的温度 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃, 将经过预处理好的干物浓度为 50% 的果葡糖浆以 16 mL/min 的速率通过装有 450 mL 颗粒活性炭的炭柱, 实验开始后每隔 900 mL (2 BV) 流出样, 分别在每个柱子底部取样测糠醛含量, 直至出料的糠醛含量大于 200 mg/kg, 停止取样。记录每个炭柱的取样总量, 选择合适的进料温度。

3.3.3. 进料浓度对颗粒活性炭除糠醛的影响

预处理 5 个颗粒活性炭平行碳柱, 分别将预处理

Table 1. Orthogonal design for influence factors to HMF content
表 1. HMF 含量影响因素正交实验设计表

水平	因素			
	温度/℃	pH	干物浓度/%	时间/h
1	40	2.5	30	24
2	60	3.5	50	36
3	70	4.5	70	48
4	80	5.5	90	60

Table 2. Results of orthogonal experiment
表 2. HMF 影响因素正交实验结果

实验号	因素				实验结果 (HMF)
	温度/℃	pH	干物浓度/%	时间/h	
实验 1	40	2.5	30	24	27.71
实验 2	40	3.5	50	36	24.34
实验 3	40	4.5	70	48	26.29
实验 4	40	5.5	90	60	35.27
实验 5	60	2.5	50	48	211.9
实验 6	60	3.5	30	60	32.05
实验 7	60	4.5	90	24	44.55
实验 8	60	5.5	70	36	32.95
实验 9	70	2.5	70	60	457
实验 10	70	3.5	90	48	557.25
实验 11	70	4.5	30	36	42.84
实验 12	70	5.5	50	24	43.59
实验 13	80	2.5	90	36	1408
实验 14	80	3.5	70	24	415
实验 15	80	4.5	50	60	1006
实验 16	80	5.5	30	48	1132
均值 1	28.403	526.153	308.650	132.713	
均值 2	80.362	257.160	321.457	377.033	
均值 3	275.170	279.920	232.810	481.860	
均值 4	990.250	310.952	511.267	382.58	
极差	961.847	268.993	278.457	349.147	

好的干物浓度为 30%、40%、50%、60%、70% 的果葡糖浆在温度为 65℃ 条件下以 16 mL/min 的速率通过装有 450 mL 颗粒活性炭的炭柱, 实验开始后每隔 900 mL (2 BV) 流出样, 分别在每个柱子底部取样测糠醛含量, 直至出料的糠醛含量大于 200 mg/kg, 停止取样, 然后将收集到的料液稀释或者浓缩到干物浓度为 50%, 稀释或浓缩后所得到的体积记为每个颗粒活性炭柱的料液处理体积, 观察不同的进料浓度对颗粒活性炭除糠醛量的影响。

3.3.4. 进料 pH 值对颗粒活性炭除糠醛的影响

预处理 4 个颗粒活性炭平行碳柱, 将干物浓度为 50% 的果葡糖浆分别调至 pH 为 4.5、5.5、6.5、7.5, 然后在温度为 65℃ 条件下以 16 mL/min 的速率通过装

有 450 mL 颗粒活性炭的炭柱, 实验开始后每隔 900 mL(2 BV)流出样, 分别在每个柱子底部取样测糠醛含量, 直至出料的糠醛含量大于 200 mg/kg, 停止取样。记录每个炭柱的取样总量, 观察进料 pH 值对颗粒活性炭除糠醛量的影响。

4. 结果与讨论

4.1. 温度对 HMF 产生的影响

HMF 作为糖的降解产物, 果葡糖浆在高压灭菌或储存过程中, 其中的果糖或葡萄糖在高温的条件下会产生 HMF。一般认为产生 HMF 的反应底物是单糖, 但也有研究报道是其中的葡萄糖或果糖置换为蔗糖, 蔗糖在高温条件下产生具有高活性的呋喃果糖基离子造成的。HMF 的产生机理表明温度对果葡糖浆产生 HMF 的影响很大^[10]。由图 1 可以看出, 温度升高, HMF 含量快速增加。当温度低于 50℃时, HMF 产生的速率比较慢, 当温度高于 50℃时, HMF 产生速率显著增加, 并且温度越高, 越容易产生 HMF, 因此在生产过程中控制料液温度低于 50℃为宜。

4.2. pH 值对 HMF 产生的影响

由图 2 可以看出, 当料液的 pH 值低于 4.5 时, HMF 的含量变化比较明显, 当 pH 值在 4.5 以上时, HMF 含量变化不大, 说明 pH 值在 4.5~7.5 时对葡萄糖分解产物 5-HMF 含量的影响不大。这个结论与聂小娃^[11]等在文章中表述的 H⁺对果糖降解为 HMF 的影响机理相一致。因此, 生产上应该尽量避免低 pH 值情况的出现。

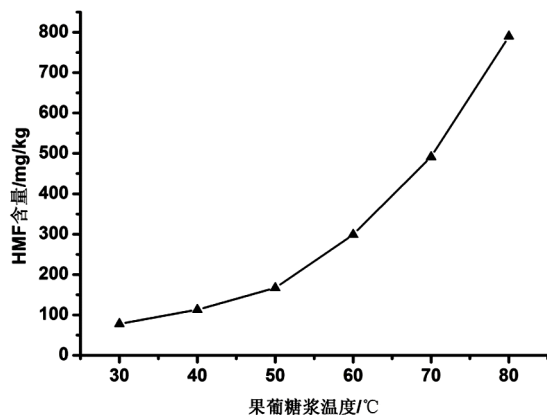


Figure 1. Effects of HFCS temperature on the HMF content
图 1. 果葡糖浆温度对 HMF 含量的影响

4.3. 干基浓度对 HMF 产生的影响

当溶液中葡萄糖浓度增加时, 单位时间内降解产生的 HMF 越多。由图 3 可以看出, 果葡糖浆干物浓度超过 70%时, HMF 含量增加明显, 这与国内外的一些研究的结果也较为一致^[12,13]可见, 在食品加工过程中, 适当控制作为食品加工原料的果葡糖浆干物浓度对于减少 HMF 的生成具有很重要的指导意义。

4.4. 处理时间对 HMF 产生的影响

由图 4 可以看出, 其他条件相同的平行果葡糖浆样品, 放置时间越长, 5-HMF 的含量越高, 但是比较短的时间内, 5-HMF 的含量变化并不明显。张玉玉等人^[12]的也在其研究中指出, 食品加工环境中的诸多因素对于糠醛及 HMF 的生成量影响显著, 比如在反应温度、时间、等体系因素改变时, 都会影响 HMF 反应的进程。

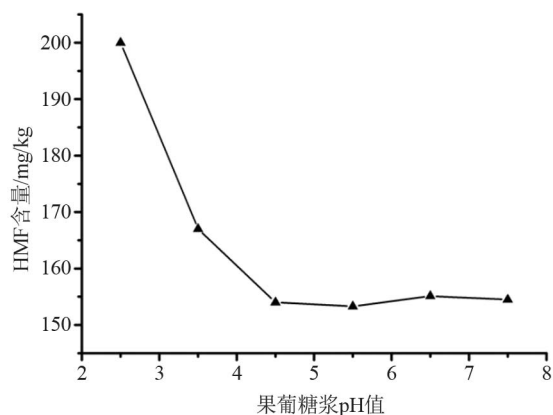


Figure 2. Effects of HFCS pH on the HMF content
图 2. 果葡糖浆 pH 值对 HMF 含量的影响

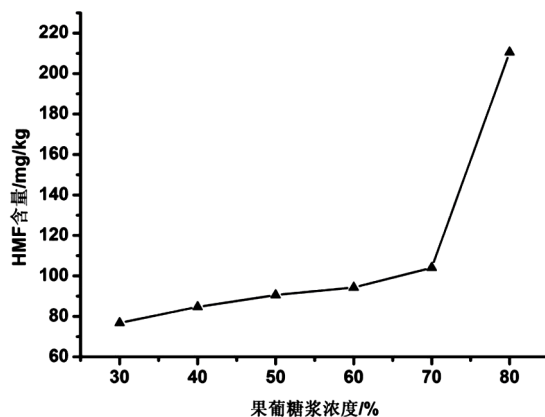


Figure 3. Effects of HFCS concentration on the HMF content
图 3. 果葡糖浆浓度对 HMF 含量的影响

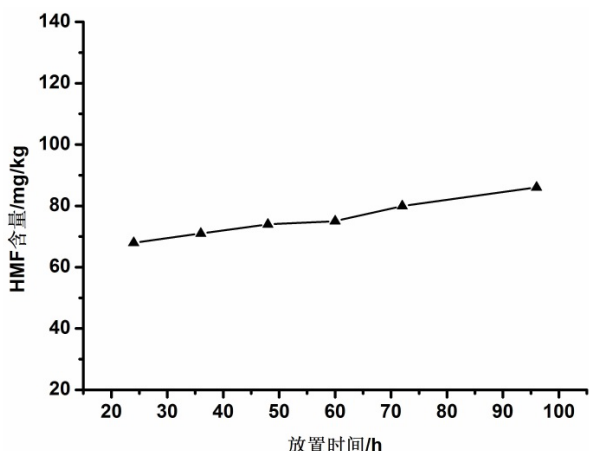


Figure 4. Effects of treating time of HFCS on the HMF content
图 4. 果葡糖浆处理时间对 HMF 含量的影响

4.5. HMF 产生影响因素正交试验结果

根据单因素实验结果设计了正交实验，正交实验结果如表 2 所示。从正交实验结果的极差分析看，各个操作条件中对 HMF 产生的影响主次因素为：温度 > 时间 > 干物浓度 > pH。极差值显示，温度对 HMF 产生的影响是显著因素。其中，温度越高 HMF 越容易产生；pH 控制在 4~5 左右 HMF 产生较少，酸性较强的条件容易产生 HMF；从干物浓度的影响看，干物浓度较高时(>70%)，HMF 产生的速度较快；而操作时间的影响则表现为操作时间短，产生的 HMF 少，随着操作时间的延长 HMF 产生的量也增加。方差分析表显示，温度对 HMF 产生的影响是极其显著的，pH、干物浓度和处理时间对 HMF 产生的影响也是显著的。因此，实际生产过程中应严格控制温度。

4.6. 接触时间对雅可比颗粒活性炭达到 95%脱糠醛率的影响

由表 3 不难看出，接触时间越长所使用的颗粒活性炭量越小，生产上为了提高效率，节约缩短生产周期，进一步降低糠醛的产生率，一般选用分柱填充，降低接触时间的方法，应结合穿透曲线选择合适的接触时间。

4.7. 进料温度对颗粒活性炭除糠醛的影响

根据图 5 所示的结果：颗粒活性炭的最佳吸附能力发挥温度为 60°C~70°C，70°C 以下随着温度的升高，颗粒活性炭对糠醛的吸附量增加，可处理的料液量

多，70°C 以上颗粒活性炭的吸附力开始下降，料液处理量减少，生产上一般选 60°C 为进料温度。

4.8. 进料浓度对颗粒活性炭除糠醛的影响

根据图 6 所示的结果：对于一定体积的颗粒碳柱，在一定的流量下，果葡糖浆的浓度对炭柱的料液处理量有很大的影响。当料液的干物浓度低于 50% 时，颗粒碳柱的处理量变化并不明显，但是过低的浓度会使

Table 3. Different contact time corresponding the GAC quantity consumed for the same decolorization ratio
表 3. 不同的接触时间与达到脱色率要求的用炭量

接触时间/h	95%脱糠醛率用炭量 Kg/T(干基)
0.5	77.96
1	34.65
1.5	29.24
2	27.11

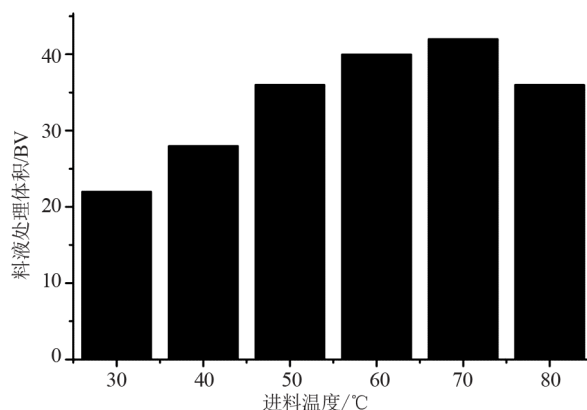


Figure 5. HFCS temperature influence to the GAC effect
图 5. 进料温度对颗粒活性炭除糠醛的影响

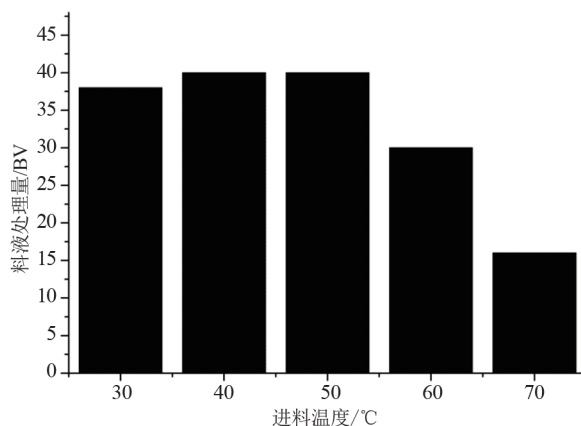


Figure 6. HFCS content influence to the GAC effect
图 6. 进料浓度对颗粒活性炭除糠醛的影响

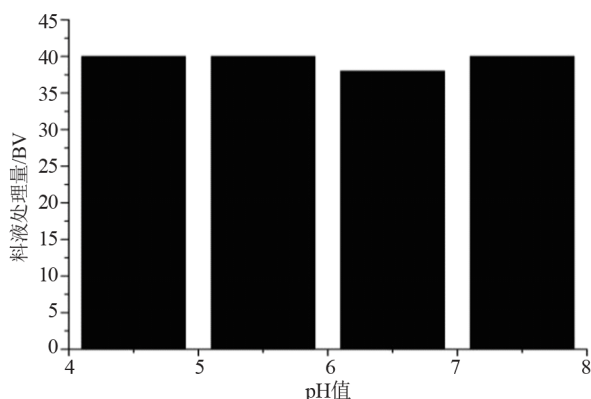


Figure 7. HFCS pH influence to the GAC effect
图 7. 进料 pH 值对颗粒活性炭除糠醛的影响

颗粒活性炭对糠醛的吸附速率变慢，操作时间延长并且会增加后处理强度；当葡萄糖浆的干物浓度超过 50% 时，颗粒活性炭对料液的处理量有明显的减少，这是因为果葡糖浆的糠醛来不及被颗粒活性炭吸附就随着料液漏出，并且高浓度的果葡糖浆上柱后容易造成结柱，颗粒活性炭分节、进气泡甚至会浮起。因此，控制果葡糖浆进料浓度维持在 50% 左右比较有利。

4.9. 进料 pH 值对颗粒活性炭除糠醛的影响

由图 7 可以看出果葡糖浆的 pH 值对颗粒活性炭吸附糠醛的影响不明显，因此，生产工艺中对于颗粒活性炭柱的进料 pH 值并无严格的要求，进炭柱维持异构柱出料的 pH 值即可。

5. 结论

1) 根据果葡糖浆中糠醛产生影响因素的单因素实验和正交实验，各个操作条件中对 HMF 产生的影响：温度 > 时间 > 干物浓度 > pH。其中，温度越高 HMF 越容易产生；pH 控制在 4~5 左右 HMF 产生较少，酸性较强的条件容易产生 HMF；从干物浓度的影响看，干物浓度较高时(>70%)，HMF 产生的速度较快；而操作时间的影响则表现为操作时间短，产生的 HMF 少，随着操作时间的延长 HMF 产生的量也增加。极差值显示，温度对 HMF 产生的影响是显著的。由于本实验的各个影响因素是对生产过程中容易产生 HMF 的环节进行的模拟，但是因为生产过程中各

个工段的工艺条件无法都按此标准进行，所以此结果只对生产工艺的制备提供参数指导意义，具体工艺参数的确定还要根据生产实际。

2) 颗粒活性炭正常工作时的工作条件：进料温度一般为 65℃，进料浓度为 50% 左右，进料 pH 值一般控制在 4.5~5.5，一般选用分柱填充，结合穿透曲线选择合适的接触时间。颗粒活性炭经过 70℃ 热水处理后可以重复利用，相较于现在生产中用的粉末活性炭，大大降低了生产成本，此实验结果可以作为生产工艺改进的依据。由于颗粒活性炭品质的不同，去除糠醛的效率也不一样，可以对不同品牌的颗粒活性炭进行对比实验，选择比较经济的方案。

参考文献 (References)

- [1] 郭峰, 罗建勇, 朱晓立. 果葡糖浆中 5-羟甲基糠醛的检测方法研究进展[J]. 农业基础科学, 2010, 11: 20-22.
- [2] 杨海军. 前景看好的甜味剂 - 果葡糖浆[J]. 发酵科技通讯, 2006, 35(4): 32-35.
- [3] J. A. Miller. Recent studies on the metabolic activation of chemical carcinogens. *Cancer Research*, 1994, 54(7): 1879-1881.
- [4] C. Janzowski, V. Glaab, E. Sannimi, et al. 5-Hydroxymethyl furfural: Assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food Chemical Toxicology*, 2002, 38(9): 801-809.
- [5] 吴立军. 天然药物化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 73-74.
- [6] 周福富, 廖爱国, 刘风景等. 不同因素对 5-羟甲基糠醛含量的影响[J]. 中国药业, 2008, 17(19): 44-45.
- [7] 梁振福, 冯世俊, 王化河等. 温度和时间对 10-葡萄糖注射液 5-羟甲基糠醛含量的影响[J]. 开封医学学报, 1995, 14(3): 184-186.
- [8] 王长虹, 金士朗. 活性炭去除含糖输液中的 5-羟甲基呋喃甲酸的实验研究[J]. 新疆医学院学报, 1990, 13(4): 266-269.
- [9] GB26762-2011. 结晶果糖、固体果葡糖[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2011.
- [10] F. S. Asghari, H. Yoshida. Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: Formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(23): 7703-7710.
- [11] 聂小娃, 刘新, 刘民等. 果糖在酸性环境中脱水制备 5-羟甲基糠醛的理论研究[J]. 石油学报, 2010, 26(1): 73-81.
- [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.
- [13] E. Capuano, A. Ferrigno, I. Acampa, et al. Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies. *Food Research International*, 2009, 42(9): 1295-1302.