

单花蜜中羟甲基糠醛生成反应动力学研究

曾哲灵, 高荫榆*, 薛艳辉

(南昌大学 食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘 要: 羟甲基糠醛含量是评价蜂蜜质量的重要指标, 研究羟甲基糠醛(HMF)生成反应的影响因素显得尤为重要。本论文在不同温度下对金银花蜜、枸杞蜜、椴树蜜恒温热处理 2~10h, 采用紫外分光光度计法测定这三种单花蜜中 HMF 含量随热处理时间的变化。结果表明: 这三种单花蜜中 HMF 的生成反应表观上皆遵循一级反应动力学模型 $[HMF]_t = [HMF]_0 \exp(kt)$, 其反应速度常数与热处理温度之间的关系表观上皆符合阿累尼乌斯方程 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ 。结论: 在蜂蜜热处理过程中, HMF 的生成是必然的, 蜂蜜质量的降低程度取决于 HMF 生成反应进行的速度和时间, 温度越高, 质量下降越快; 但由于品种的不同, 蜂蜜质量下降的速度与温度的关系并不相同。

关键词: 单花蜜; 羟甲基糠醛; 反应动力学

Study on Kinetics of HMF Formation In Unifloral Honey

ZENG Zhe-ling, GAO Yin-yu*, XUE Yan-hui

(Key Laboratory of Food Science, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Usually, 5-Hydroxymethyl furfural (HMF) comes into being during thermal treatment, and not presents in fresh honey. The content of HMF is used to evaluate the quality of honey. Because it is poisonous for people's health, the content of HMF must be confined. In this paper, honeysuckle honey, bass honey and medlar honey were isothermally treated at different temperatures for 2 and 10h, respectively, the relationship between the content of HMF and the time of thermal treatment was detected by Ultraviolet Spectrophotometry, and the data were regressed by Modified Partial Least Squares (MPLS). The results indicated that the content of HMF increased with the increase of the time of thermal treatment and the increase rate quickened with the increase of the temperature of thermal treatment. the HMF formation followed first order kinetics, its expression was: $[HMF] = [HMF]_0 \exp(kt)$. The relationship between the rate constant k and the temperature of thermal treatment followed the Arrhenius equation, its expression was: $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$. The HMF initial concentrations ($[HMF]_0$) of these unifloral honeys were 2.84, 6.20 and 5.24mg/kg, respectively, their k were $4.659 \times 10^{14} h^{-1}$, $8.525 \times 10^{12} h^{-1}$ and $8.790 \times 10^{14} h^{-1}$, respectively, and their E_a were 102.104, 91.603 and 84.420kJ/mol, respectively.

Key words: unifloral honey; hydroxymethyl furfural; kinetics

中图分类号: S896.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)10-0219-04

蜂蜜是一种高度复杂的酸性、糖类饱和溶液, 含有碳水化合物、水分、酸类化合物、蛋白质、生物酶、维生素、矿物质、芳香类化合物、羟甲基糠醛(hydroxymethyl furfural, 缩写 HMF)、花粉、类黄酮、生物碱及过氧化氢等 180 多种成分。其组成与蜜源植物种类、产地环境和气候、生产技术有关。不同品种蜂蜜、不同产地生产的相同品种蜂蜜的组成有所差异。蜂蜜中碳水化合物含量约为 69%~86%, 水分含量约为

12%~27%, 蛋白质含量约为或 0.02%~1.0%。蜂蜜中的碳水化合物以单糖为主, 双糖次之, 还含有少量三糖及低聚糖。蜂蜜中酸类化合物包括有机酸、无机酸和氨基酸, 其 pH 约为 3~5。

HMF 为黑色、具有难闻气味、对人体有害的物质。它的存在必然导致蜂蜜的风味改变和颜色加深, 影响蜂蜜的口感、外观, 降低蜂蜜的食用安全性^[1]。新鲜蜂蜜中 HMF 含量很低, 一般不会超过 10mg/kg。蜂

收稿日期: 2006-08-01

*通讯作者

基金项目: 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目(赣科发技 2002[192])

作者简介: 曾哲灵(1965-), 男, 教授, 博士研究生, 研究方向为食物资源开发利用与生物质转化。

蜜中 HMF 主要是在蜂蜜的热处理过程中产生的。蜂蜜中 HMF 的含量是衡量蜂蜜质量的一个重要指标,可反映蜂蜜的新鲜程度及加工处理条件优劣。各国在蜂蜜产品质量标准中皆规定了 HMF 含量的最高值^[2]。

蜂蜜热处理过程包括贮存过程和热加工过程。热处理过程中,蜂蜜中 HMF 的产生原因主要是:(1)在酸性化合物的作用下,蜂蜜中的还原糖会发生脱水反应而逐渐生成 HMF。(2)在酸性条件下,蜂蜜中的氨基化合物与葡萄糖发生 Maillard 反应而生成 HMF;蜂蜜中 HMF 的产生受热处理条件、蜂蜜组成及物化性质等因素的影响^[3,4]。就蜂蜜中 HMF 生成速度而言,果糖比葡萄糖快 36 倍,蔗糖比葡萄糖快 18.9 倍^[5]。蜂蜜中矿物质 Mg、Mn、Zn、Fe 的二价离子会加速 HMF 的形成,高温下这种催化作用更显著,且酸和金属离子的催化作用同时存在^[6]。

本文旨在研究恒温热处理温度、恒温热处理时间等因素对金银花蜜、椴树蜜、枸杞蜜等单花蜜中 HMF 含量的影响,确定金银花蜜、椴树蜜、枸杞蜜等单花蜜在热处理过程中产生 HMF 的动力学模型。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

新鲜金银花蜜、椴树蜜、枸杞蜜;亚硫酸氢钠(0.20%);澄清剂I 亚铁氰化钾 15g溶于水并稀释至100ml;澄清剂II 乙酸锌30g溶于水并稀释至100ml;乙腈(色谱级)、葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖标准品;除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 仪器设备

超级恒温箱;恒温水浴锅;紫外分光光度计 上海光谱 756PC。

1.3 蜂蜜中 HMF 含量的测定^[7]

采用紫外分光光度法测定蜂蜜中 HMF 含量。

1.4 实验及数据处理方法

利用回流加热装置和恒温水浴锅,在不同温度 60 (333.15K)、70 (343.15K)、80 (353.15K)下分别恒温热处理三种蜂蜜一定时间,按每隔一定时间(2h)取样一次、取样后迅速冷却至常温的方式测定蜂蜜中 HMF 的含量。之后按照以下方法对实验结果进行处理分析。

以蜂蜜中 HMF 含量为纵坐标、热处理时间为横坐标作图并采用最小二乘法拟合回归,得到不同热处理温度下蜂蜜中 HMF 含量随热处理时间变化的曲线和关系式。以

反应速度常数的自然对数值为纵坐标、热处理温度(K)的倒数为横坐标作图并采用最小二乘法拟合回归,得到蜂蜜中 HMF 生成反应的反应速度常数随热处理温度变化的曲线和关系式。HMF 含量以 $[HMF]_t$ 表示,单位为 mg/kg;热处理温度以 T 表示,单位为 K;热处理时间以 t 表示,单位为 h;反应速度常数以 k 表示,单位为 h^{-1} 。

2 结果与分析

2.1 热处理过程中,金银花蜜中 HMF 含量的变化

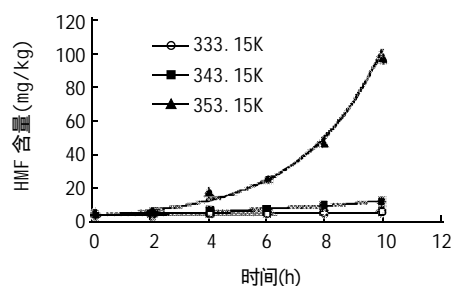


图1 不同热处理温度下金银花蜜中 HMF 含量随热处理时间变化的关系曲线

Fig.1 Regressive curves of HMF content of honeysuckle honey vs heating time at different temperatures

表1 不同热处理温度下金银花蜜中 HMF 含量随热处理时间变化的关系式

Table 1 Regressive equations of HMF content of honeysuckle honey vs heating time at different temperatures

热处理温度 T	回归关系式	反应速度常数 $k(h^{-1})$	方差 R^2
333.15K (60)	$[HMF]_t = 2.84\exp(0.0446t)$	0.0446	0.9966
343.15K (70)	$[HMF]_t = 2.84\exp(0.139t)$	0.139	0.9814
353.15K (80)	$[HMF]_t = 2.84\exp(0.3593t)$	0.3593	0.9927

由图 1、表 1 可以看出:恒温热处理过程中,金银花蜜中 HMF 含量随热处理时间的延长而升高,其升高速率随热处理温度的升高而加快。恒温热处理过程中,金银花蜜中 HMF 的生成反应动力学模型为 $[HMF]_t = [HMF]_0 \exp(kt)$,表观上遵循一级反应动力学模型。其中 $[HMF]_0$ 为金银花蜜中 HMF 的初始含量、等于 2.84mg/kg。

由图 2 可知:金银花蜜中 HMF 生成反应的反应速率常数与热处理温度的对数关系式为: $\ln k = -12281(1/T) + 33.775$,其对应的指数关系式为 $k = e^{33.775} \exp(-12281/T) = 4.659 \times 10^{14} \exp(-102.104/RT)$,符合阿累尼乌斯方程 $k = k_r \exp(-E_a/RT)$,其表观频率常数 $k_r = 4.659 \times 10^{14} h^{-1}$,其表观活化能 $E_a = 102.104 kJ/mol$ 。

2.2 热处理过程中,椴树蜜中 HMF 含量的变化

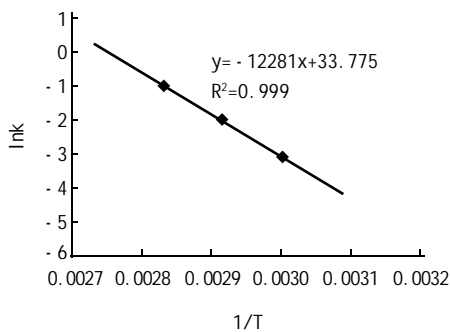


图2 热处理温度对金银花蜜中HMF生成过程反应速率常数的影响
Fig.2 The effect of temperatures on generating velocity constant of HMF in Honeysuckle Honey

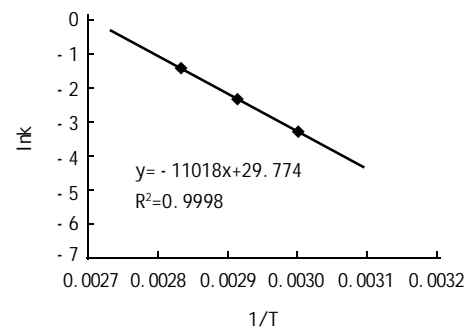


图4 热处理温度对椴树蜜中HMF生成过程反应速率常数的影响
Fig.4 The effect of temperatures on generating velocity constant of HMF in bass honey

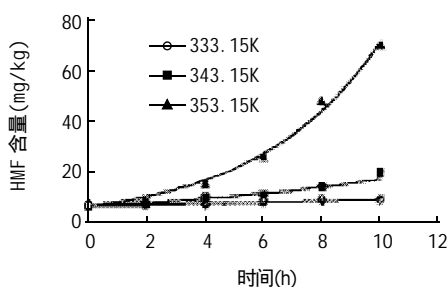


图3 不同热处理温度下椴树蜜中HMF含量随热处理时间变化的关系曲线
Fig.3 Regressive curves of HMF content of bass honey vs heating time at different temperatures

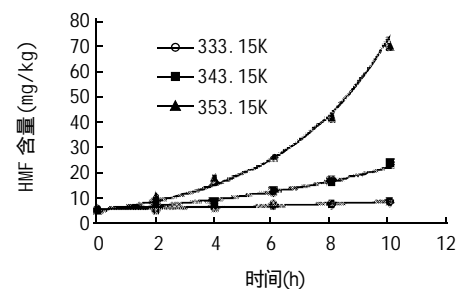


图5 不同热处理温度下枸杞蜜中HMF含量随热处理时间变化的关系曲线
Fig.5 Regressive curves of HMF content of medlar honey vs heating time at different temperatures

表2 不同热处理温度下椴树蜜中HMF含量随热处理时间变化的关系式

Table 2 Regressive equations of HMF content of bass honey vs heating time at different temperatures

热处理温度 T	回归关系式	反应速度常数 $k(h^{-1})$	方差 R^2
333.15K (60 °C)	$[HMF]_t = 6.20 \exp(0.0366t)$	0.0366	0.9600
343.15K (70 °C)	$[HMF]_t = 6.20 \exp(0.0985t)$	0.0985	0.9600
353.15K (80 °C)	$[HMF]_t = 6.20 \exp(0.02418t)$	0.2418	0.9943

由图3、表2可以看出：恒温热处理过程中，椴树蜜中HMF含量随热处理时间的延长而升高，其升高速率随热处理温度的升高而加快。恒温热处理过程中，椴树蜜中HMF的生成反应动力学模型为 $[HMF]_t = [HMF]_0 \exp(kt)$ ，表观上遵循一级反应动力学模型。其中 $[HMF]_0$ 为椴树蜜中HMF的初始含量、等于6.20mg/kg。

由图4可知：椴树蜜中HMF生成反应的反应速率常数与热处理温度的对数关系式为 $\ln k = -11018(1/T) + 29.774$ ，其对应的指数关系式为 $k = e^{29.774} \exp(-11018/T) = 8.525 \times 10^{12} \exp(-91.603/RT)$ ，符合阿累尼乌斯方程 $k = k_f \exp(-E_a/RT)$ ，其表观频率常数 $k_f = 8.525 \times 10^{12} h^{-1}$ ，其表观活化能 $E_a = 91.603 kJ/mol$ 。

2.3 热处理过程中，枸杞蜜中HMF含量的变化

表3 不同热处理温度下枸杞蜜中HMF含量随热处理时间变化的关系式

Table 3 Regressive equations of HMF content of medlar honey vs heating time at different temperatures

热处理温度 T	回归关系式	反应速度常数 $k(h^{-1})$	方差 R^2
333.15K (60 °C)	$[HMF]_t = 5.24 \exp(0.0482t)$	0.0482	0.9482
343.15K (70 °C)	$[HMF]_t = 5.24 \exp(0.1436t)$	0.1436	0.9755
353.15K (80 °C)	$[HMF]_t = 5.24 \exp(0.2654t)$	0.2654	0.9889

由图5、表3可以看出：恒温热处理过程中，枸杞蜜中HMF含量随热处理时间的延长而升高，其升高速率随热处理温度的升高而加快。恒温热处理过程中，

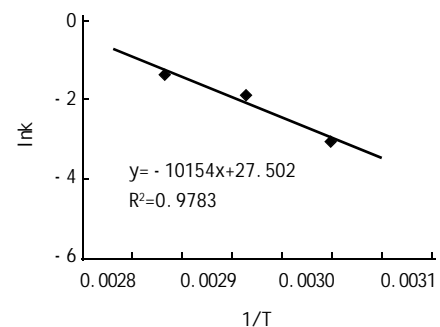


图6 热处理温度对枸杞蜜中HMF生成过程反应速率常数的影响
Fig.6 The effect of temperatures on generating velocity constant of HMF in medlar honey

枸杞蜜中 HMF 的生成反应动力学模型 $[HMF]_t = [HMF]_0 \exp(kt)$, 表观上遵循一级反应动力学模型。其中 $[HMF]_0$ 为枸杞蜜中 HMF 的初始含量、等于 5.24 mg/kg。

由图 6 可知: 枸杞蜜中 HMF 生成反应的反应速率常数与热处理温的对数关系式为 $\ln k = -10154(1/T) + 27.502$, 其对应的指数关系式为 $k = e^{27.502} \exp(-10154/T) = 8.790 \times 10^{11} \exp(-84.420/RT)$, 符合阿累尼乌斯方程 $k = k_r \exp(-E_a/RT)$, 其表观频率常数 $k_r = 8.790 \times 10^{11} \text{h}^{-1}$, 其表观活化能 $E_a = 84.420 \text{kJ/mol}$

3 结 论

3.1 金银花蜜、枸杞蜜和椴树蜜中 HMF 的生成反应动力学模型为 $[HMF]_t = [HMF]_0 \exp(kt)$, 表观上遵循一级反应动力学模型; 其反应速率常数与热处理温度之间的关系为 $k = k_r \exp(-E_a/RT)$, 表观上符合阿累尼乌斯方程。其初始含量 $[HMF]_0$ 分别为: 2.84、6.20、5.24 mg/kg, 其表观频率常数 k_r 分别为: 4.659×10^{14} 、 8.525×10^{12} 、 $8.790 \times 10^{11} \text{h}^{-1}$, 其表观活化能 E_a 分别为: 102.104、91.603、84.420 kJ/mol。

3.2 在蜂蜜热处理过程中, HMF 的生成是必然的, 从反应动力学模型和阿累尼乌斯方程可见, 蜂蜜质量的降低程度取决于 HMF 生成反应进行的速度和时间, 温度越高, 质量下降越快; 但由于品种的不同, 蜂蜜质量下降的速度与温度的关系并不相同。对生产具有实际指导意义。

参考文献:

- [1] 曾哲灵, 叶贞雄, 万冬满, 等. 加热过程对蜂蜜中羟甲基糠醛含量的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2002, (1): 67-67.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局发布. 蜂蜜[S]. 中华人民共和国国家标准 GB/T 18796-2002.
- [3] 王璋, 许时婴, 江波, 等. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003. 147-148.
- [4] M Zappalà, B Fallico, E Arena, et al. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison[J]. Food Control, 2005, (16): 273-273.
- [5] 马霞, 陈建文, 关凤梅. 苹果汁贮藏过程中非酶褐变因素及其控制[J]. 山东轻工业学院学报, 2001, 15(4): 53-54.
- [6] 侯平然. 果葡糖浆中 5-羟甲基糠醛的控制[D]. 北京: 北京理工大学, 2001. 12-12.
- [7] 中华人民共和国国家出入境检验检疫局发布. 进出口蜂蜜检验方法[S]. 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SN/T 0852-2000.

2007 年全新改版

《中国乳业》杂志

——中国奶业协会指导性刊物

中国奶业协会、中国农业科学院农业信息研究所共同主办

立足产业, 重点报道 “乳业经济”、“营销管理”、“乳品加工”、“基地建设”
图文并茂, 全彩精美印刷
全力打造中国乳业行业品牌期刊

(月刊) 邮发代号: 82-764

定价: 每期 8.00 元, 全年: 96.00 元

全国各地邮局均可订阅, 邮局漏订者可直接汇款至本刊编辑部补订(不另收邮寄费)。

地址: 北京市海淀区中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电话: 010-68919890 / 68919914 / 68977484(可传真)

E-mail: zhgry@mail.caas.net.cn

乳业经济: 对话乳业; 乳业论坛; 热点关注; 特别报道; 消费市场; 政策法规

名人·名企·名家

营销管理: 市场营销; 企业管理

乳品加工: 新产品·新技术; 质量安全; 添加剂; 包材与设备

基地建设: 新闻简报