

# Comparison of Component Difference of Massecuities Prepared by High and Low Temperatures Boiling Respectively

Yiguang Zheng<sup>1\*</sup>, Zhengbiao Gu<sup>2</sup>, Shidan Wang<sup>1</sup>, Shangwei Chen<sup>3</sup>, Yan Hong<sup>2</sup>, Song Zhu<sup>3</sup>, Jun Dai<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Guangdong Haoxingqing Food Group Co., Ltd., Shantou Guangdong

<sup>2</sup>School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu

Email: <sup>1</sup>daihplc@163.com

Received: Aug. 8<sup>th</sup>, 2018; accepted: Aug. 17<sup>th</sup>, 2018; published: Aug. 24<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

The content of primary component and harmful substances, and physicochemical characteristics of massecuite samples made using two different equipments under high and low temperatures respectively, were compared by infrared and UV spectrum, HPLC and LC-MS. The results showed that the main difference was more harmful substances content of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and furfural (FFA) generated under high temperature than low temperature. The massecuite samples prepared at 122°C using low temperature continuous vacuum film boiling sugar machine contain 5-HMF more than twice as low as that is produced under 145°C, and 14 times lower than that of 5-HMF produced under 153°C using high temperature boiling equipment.

## Keywords

Massecuite, High Temperature Boiling, Low Temperature Boiling, 5-Hydroxymethylfurfural, Furfural

---

# 高低温熬制的硬质糖果半成品糖膏中组分差异的分析比较

郑奕光<sup>1\*</sup>, 顾正彪<sup>2</sup>, 王仕丹<sup>1</sup>, 陈尚卫<sup>3</sup>, 洪雁<sup>2</sup>, 朱松<sup>3</sup>, 戴军<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>广东好心情食品集团有限公司, 广东 汕头

\*通讯作者。

**文章引用:** 郑奕光, 顾正彪, 王仕丹, 陈尚卫, 洪雁, 朱松, 戴军. 高低温熬制的硬质糖果半成品糖膏中组分差异的分析比较[J]. 食品与营养科学, 2018, 7(3): 225-233. DOI: 10.12677/hjfn.2018.73027

<sup>2</sup>江南大学食品学院, 江苏 无锡

<sup>3</sup>江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡

Email: daihplc@163.com

收稿日期: 2018年8月8日; 录用日期: 2018年8月17日; 发布日期: 2018年8月24日

## 摘要

采用多种现代检测技术对高、低温两种不同设备条件下熬制的硬质糖果半成品糖膏样品的重要成分和物化性质进行分析和比较。结果表明, 高、低温熬制的糖膏的主要差异是高温熬制生成的5-羟甲基糠醛(5-HMF)和糠醛(FFA)这两个有害物质的含量显著地较低温熬制时高( $P > 0.05$ ), 本文采用的超级低温连续真空薄膜煮糖机在122°C条件下熬制的糖膏中5-HMF含量比高温熬煮设备在145°C条件下熬制的产品低一倍以上, 比153°C熬制产品低14倍以上。

## 关键词

糖膏, 高温熬制, 低温熬制, 5-羟甲基糠醛, 糠醛

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来国内熬制硬质糖果逐步推广采用真空连续熬煮新工艺, 熬煮温度一般需 140°C 以上方可使含水量脱除至 4%以下[1]。作者企业近年来研发并已应用于生产的超级低温连续真空薄膜煮糖机[2]在熬煮温度 128°C~132°C 条件下即可制得水分含量为 3%以下的优质糖膏, 其糖果产品质量较原高温熬糖机生产的糖果显著提高, 外观透亮无色, 均匀度大幅提高, 且风味纯正, 口感爽, 无高温熬制的糖果具有的喉咙刺激感。对此高、低温两种工艺设备条件生产的糖果产品的质量差异及其与组分变化相关性的研究鲜有报道。因此, 本文应用多种现代检测技术对上述高、低温两种不同条件下熬制的硬质糖果的组分及物性进行较全面的分析表征和比较, 以便更深刻地认识其差异及其机制, 为后续进一步对其工艺进行改进和创新奠定理论基础。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料与试剂

5-羟甲基糠醛(纯度 99%, 色谱纯), Sigma 公司; 糠醛(纯度 99%, GC 级), Aldrich 公司; 乙腈(HPLC 级), 美国 Tedia 公司; 磷酸(纯度  $\geq 85\%$ ), 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水, 均为超纯水, 用 Millipore 纯化系统(符合 GB/T6682 规定的二级水标准)。

### 2.2. 主要设备

超低温真空连续薄膜煮糖机, 高温真空煮糖机, 均由广东好心情食品集团有限公司自制; Agilent 1200

高效液相色谱仪；Thermo Nicolet Nexus 470 傅立叶变换红外光谱仪；Waters Acquity UPLC TQD 超高效液相色谱-串联质谱联用仪；岛津 UV-240 紫外可见分光光度计；Thermo 液相色谱泵及其 RI-150 示差折光检测器。

## 2.3. 检测方法

### 2.3.1. 5-羟甲基糠醛和糠醛的 HPLC 分析[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  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤后进样分析。

#### 2) 色谱条件

色谱柱 symmetryC18, 4.6 mm  $\times$  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 min~30 min, 100% A~100% B; 30 min~35 min, 100% B; 35 min~40 min, 100% B~100% A; 40 min~45 min, 100% A, 流速: 0.8 mL/min; 柱温: 30°C; 检测波长: 208 nm; 进样体积: 20  $\mu\text{L}$ 。

### 2.3.2. 高效体积排阻色谱分析[4]

#### 1) 色谱条件

色谱柱: Shodex OHpak SB-803 和 805HQ, 8.0 mm ID  $\times$  300 mm 两根柱串联; 检测器: 示差折光检测器; 流动相: 0.1M  $\text{NaNO}_3$ ; 流速: 0.8 mL/min; 柱温: 30°C; 进样体积: 20  $\mu\text{L}$ 。

#### 2) 样品相对分子质量分析

将不同分子量的葡聚糖标准品配制成约为 3 mg/ml 的溶液进样分析。根据每个标样的保留时间和对应分子量由 GPC 软件做出分子量校正曲线, 同样条件下将待检样品用流动相溶解配制成 100 mg/ml 溶液进行分析, 根据样品峰数据由 GPC 软件计算出多糖样品相对分子质量。

### 2.3.3 丙烯酰胺的液相色谱-串联质谱分析条件[5]

色谱柱: HSS T3, 2.1 mm  $\times$  100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ; 流动相: A (甲醇)和 B (0.1%甲酸); 梯度洗脱程序: 0~2 min, 1% A; 2~4 min, 1% A~15% A; 4~8 min, 15%~100% A; 8~10 min, 100% A; 10~10.5 min, 1% A; 流速: 0.3 mL/min。质谱条件: 电喷雾电离(ESI<sup>+</sup>模式), 离子源温度: 130°C; 脱溶剂温度: 400°C; 毛细管电压: 4.0 kV; 锥孔电压: 22.0 V; 碰撞能量: MS, 3eV; MS<sup>2</sup>, 15eV。测定方式: MRM, 72.10 > 55.00。

### 2.3.4. 红外光谱分析

制样方法: 固体, KBr 压片法; 1~2 mg 样品, 100 mg KBr。

### 2.3.5. 熬糖温度

熬糖试验温度: 除表 2 和图 9 外, 本文所述低温样品熬糖温度为 132°C; 高温样品熬糖温度为 153°C。

### 2.3.6. 统计学数据分析

采用 SPSS18.0 统计学软件对实验测定值进行统计分析。以  $P > 0.05$  为差异有统计学意义。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 紫外吸收光谱的分析比较

将高、低温熬制的糖膏样品配制成浓度均为 100 mg/ml 的水溶液并进行紫外吸收光谱分析比较, 结果如图 1 和图 2 所示, 高温样品的紫外吸收峰明显向较长波长方向移动且吸收增强(蔗糖和糖饴在 220 nm~300 nm 范围内没有明显的吸收峰)。该结果提示, 随着温度的升高糖膏样品中可能产生的具有共轭双

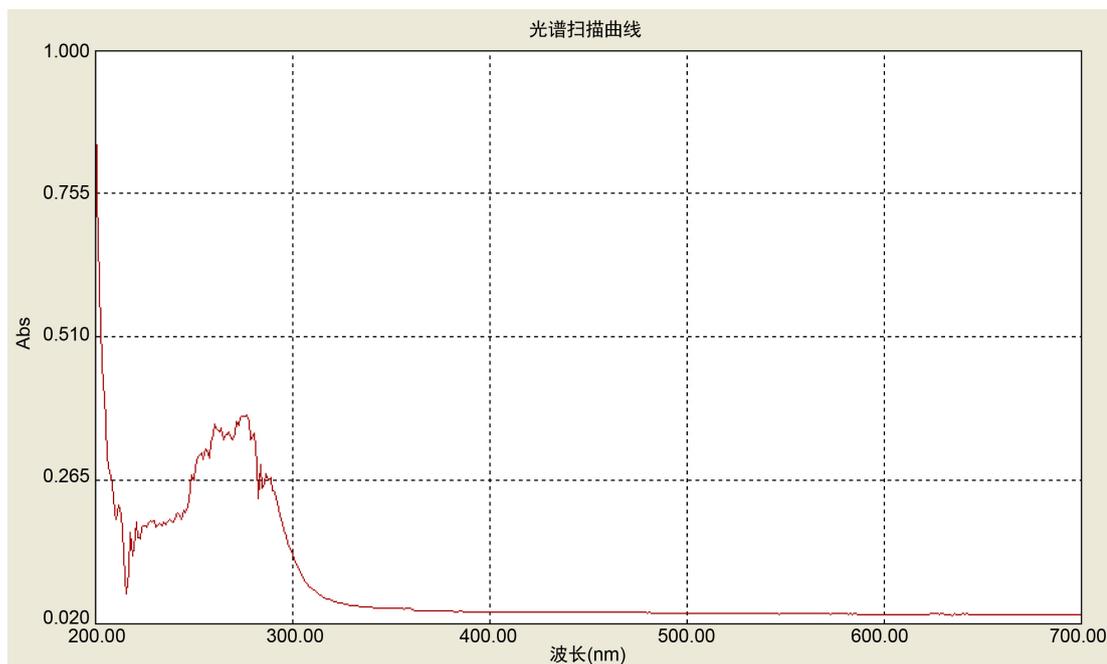


Figure 1. UV spectra of low temperature boiling sample ( $\lambda_{max}$ : 277 nm)  
图 1. 低温糖膏样品的紫外吸收扫描图(最大吸收 277 nm)

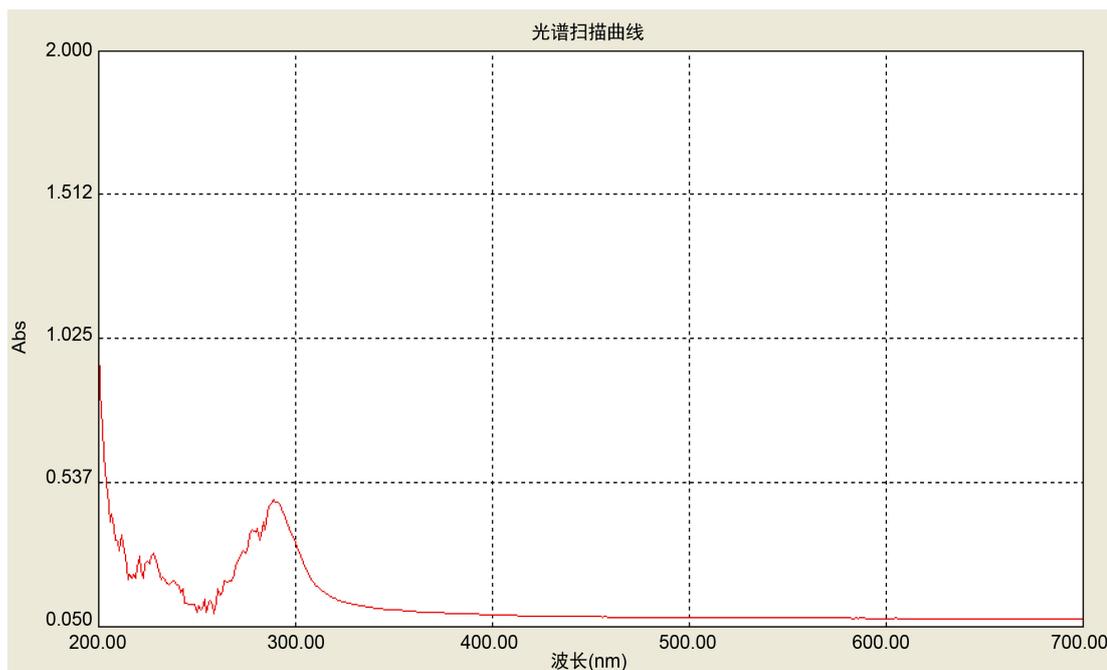


Figure 2. UV spectra of high temperature boiling sample ( $\lambda_{max}$ : 289 nm)  
图 2. 高温糖膏样品的紫外吸收扫描图(最大吸收 289 nm)

键、有相对较强紫外吸收类物质的含量在增多。

### 3.2. 蛋白质含量的测定结果

采用凯马斯亮蓝分光光度法测定高低温糖样及白砂糖(蔗糖)和糖饴中蛋白质含量结果见表 1。该结果

**Table 1.** Results of protein content determination**表 1.** 蛋白质含量测定结果

样品	糖饴	白糖	低温糖膏(132°C)	高温糖膏(145°C)
浓度 mg/mL	325.56	206.74	101.88	103.13
吸光度	0.027	0.001	0.005	0.007
蛋白含量%	0.00062	/	/	/

表明, 白糖和高低温糖膏样品中均几乎不含蛋白质, 糖饴原料仅含有极微量的蛋白质。这提示, 在此熬糖原料条件下, 高低温糖膏样品中可能基本上不会检测到美拉德反应产物。

### 3.3. 5-羟甲基糠醛和糠醛含量的比较

在熬糖过程中, 糖组分因受高温加热会发生脱水反应, 导致产品中生成一定量的 5-羟甲基糠醛(即 5-HMF, 主要由其中葡萄糖或果糖脱水降解而产生, 或蔗糖和麦芽糖等低聚糖降解为葡萄糖或果糖后进一步脱水降解生成)和糠醛(即 FFA, 主要由糖浆中存在的微量五碳单糖或戊聚糖脱水降解生成) [6], 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; FFA 则具有较大的潜在遗传及生殖毒性[7] [8]。如表 2 所示, 低温熬煮条件下, 5-HMF 和 FFA 的生成量较低; 当高温熬煮时, 5-HMF 和 FFA 生成量大幅增多, 这两种物质可能就是 3.1 所述的共轭双键类有相对较强紫外吸收的小分子物质。

### 3.4. 相对分子质量分布的差异

根据标样的洗脱时间(图 3)可以判断低温和高温糖膏样品(配制的样液浓度均为 100 mg/ml)的相对分子质量分布(图 4)绝大部分是小于 2700; 图 4 显示, 低温、高温以及糖饴样品在 30~35 min 有微量较大分子量的组分出现, 相对分子质量约为 2700~10,000 左右, 而蔗糖样品则没有, 这部分微量的大分子物质可能主要是糖饴中存在的微量糊精所致, 这些大分子物质在高低温样品中的含量没有明显差异。图 4 还显示, 高温样品的相对分子质量小于 2700 的较小分子组分的峰面积明显高于低温样品, 这可能是因为高温熬制的糖膏中产生了较高含量的 5-羟甲基糠醛和糠醛等折光响应较高的焦糖化反应产物。

### 3.5. 丙烯酰胺检测结果

图 5(a)、图 5(b)和图 5(c)分别是丙烯酰胺标样及高、低温糖膏样品的 LC-MS/MS 分析图谱, 其结果显示, 高、低温糖膏样品中均未检出丙烯酰胺。这与 2.2 的蛋白质分析结果相吻合, 即由于几乎不含有蛋白质, 故高、低温熬制的糖膏均基本上不会产生美拉德反应产物丙烯酰胺。

### 3.6. 红外光谱比较

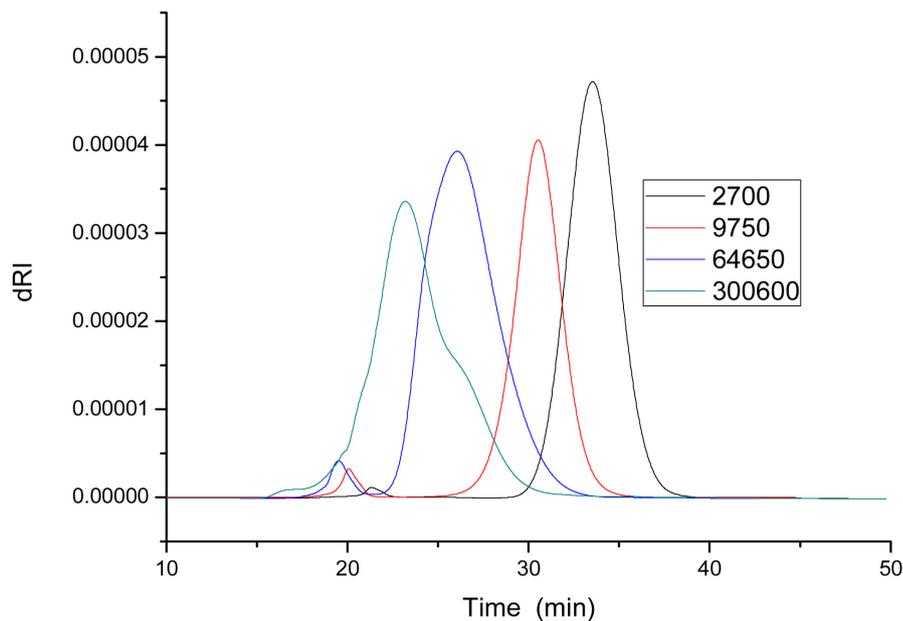
由图 6 和图 7 可见, 高低温糖膏样品的红外光谱图无明显差异, 两样品的红外吸收均主要是糖类官能团即 O-H、C=O 和 C-H 的伸缩振动或变角振动吸收及糖的水合物特征吸收, 前述实验结果表明高低温糖膏样品中存在的 5-HMF 和 FFA 含量差异在红外光谱中未有显示, 这主要因为熬糖产生的 5-HMF 和 FFA 含量比糖组分含量相对低几个数量级, 且红外光谱的灵敏度相对较低。

### 3.7. 高、低温熬制的糖膏中糖组分的变化比较

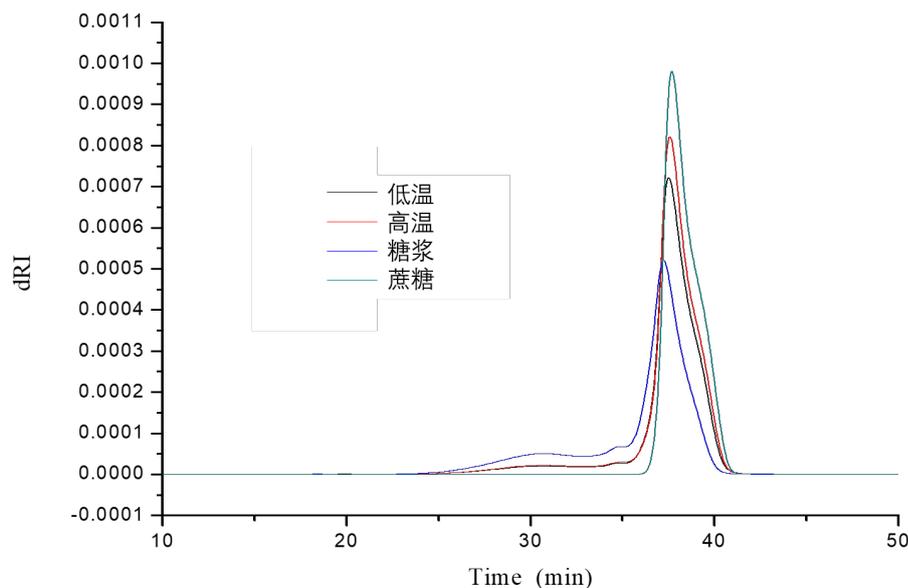
图 8 是淀粉糖浆和白糖的 HPLC 分析图谱。由图 8 可见白糖中几乎完全是蔗糖, 不含单糖。淀粉糖中除有麦芽糖(RT10.369 min)、麦芽三糖(RT9.217 min)和麦芽四糖(RT8.500 min)等低聚麦芽糖外, 还有少

**Table 2.** 5-HMF and FFA content of different temperature boiling samples  
**表 2.** 高低温糖膏样品中 5-HMF 和 FFA 的 HPLC 检测结果

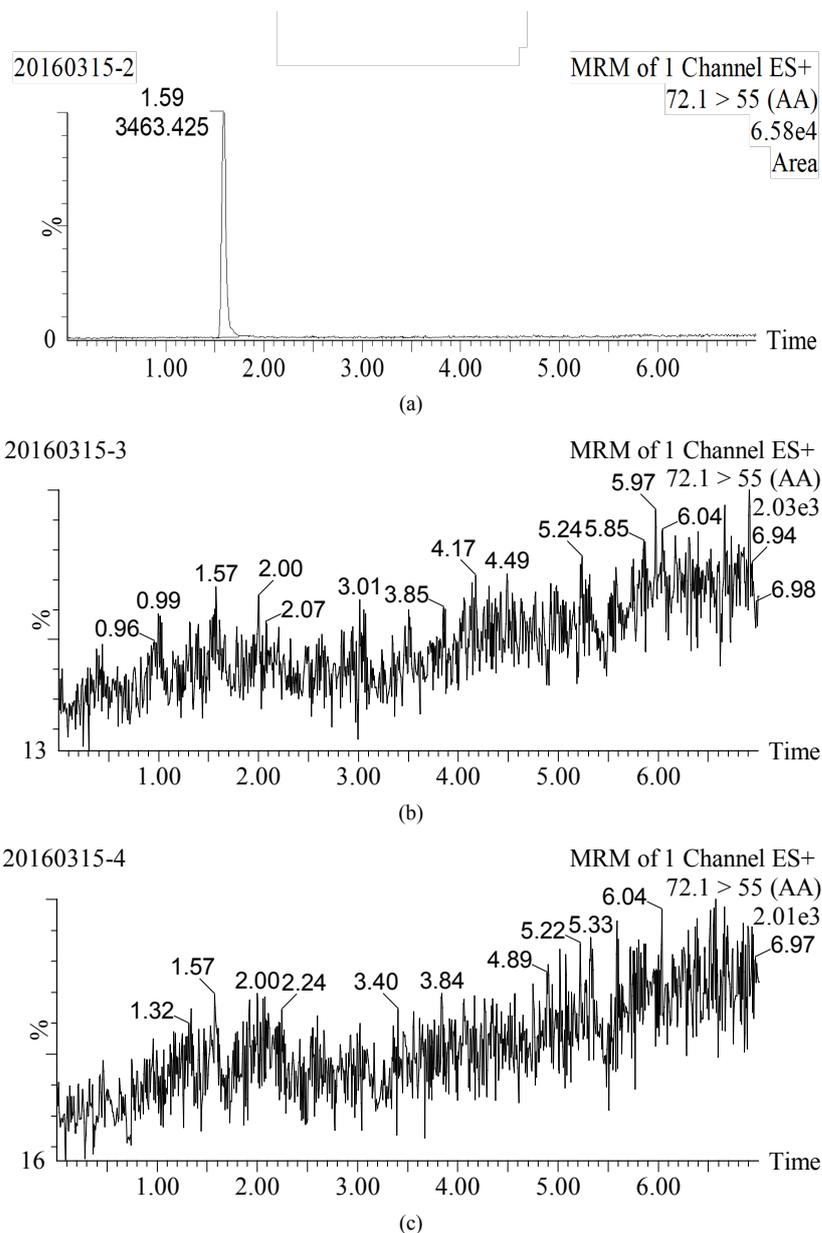
熬糖机	熬糖温度(°C)	配料比(蔗糖: 糖浆: 水)	5-HMF (mg/kg)	FFA (mg/kg)
低温	122	55:45:15	2.69	0.011
	132	55:45:15	2.94	0.031
高温	145	55:45:15	5.86	0.137
	153	55:45:15	38.75	1.69



**Figure 3.** HPSEC profiles of dextran standard samples with different relative molecular mass  
**图 3.** 不同分子量葡聚糖标准品体积排阻色谱洗脱曲线



**Figure 4.** HPSEC profiles of different temperature boiling samples  
**图 4.** 高低温糖膏样品和原料蔗糖及糖饴的 HPSEC 图谱



**Figure 5.** HPLC profiles of different sample (a): standard of acrylamide; (b): high temperature boiling sample; (c): low temperature boiling sample

**图 5.** 高低温糖膏样品中丙烯酰胺的 LC-MS/MS 分析图谱(a): 丙烯酰胺标样; (b): 高温样品; (c): 低温样品

量的葡萄糖(RT12.555 min), HPLC 测得峰面积归一化法含量为 4.08%。

由图 9 可见, 上述白糖与淀粉糖浆按照 55:45 混合化糖并在较高温度(145°C)熬煮后葡萄糖绝大部分脱水降解(趋于生成 5-HMF), 而低温熬煮(125°C)时葡萄糖则较少部分脱水降解, 这也说明在保证糖果干燥失重小于 4%即符合行标 SBT 10018-2017 情况下熬糖温度应尽量低些。以上结果还提示我们, 若将上述淀粉糖浆换成葡萄糖含量低于 1%的高麦芽糖浆, 则 5-HMF 的生成量有可能会显著减少。此外, 由图 9(a)可见, 低温熬煮的糖膏中还含有少量果糖, 这应该是蔗糖水解所产生, 较高温度熬煮时果糖也易降解为 5-HMF, 因此图 9(b)中几乎看不出有果糖存在。

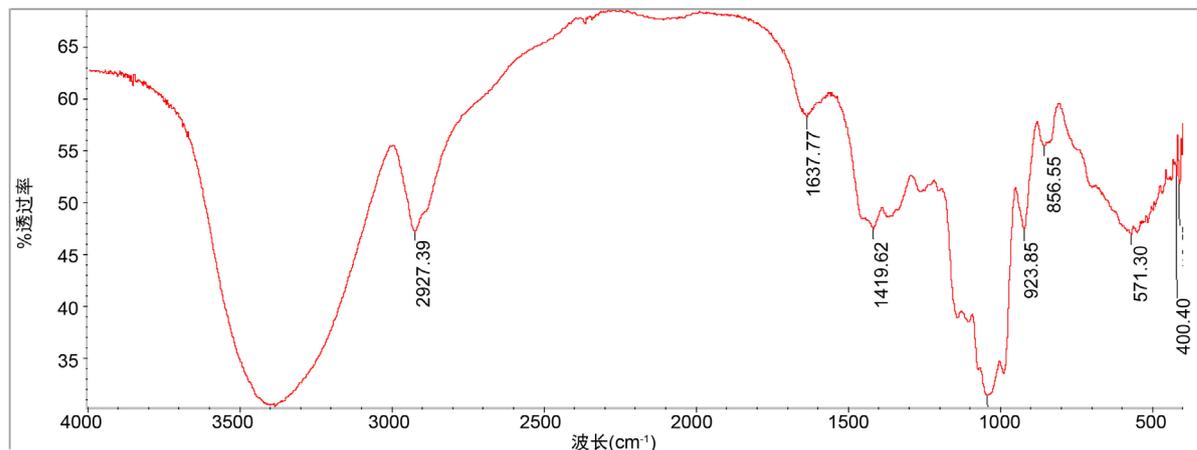


Figure 6. Infrared spectrum of low temperature boiling sample

图 6. 低温糖膏样品的红外光谱图

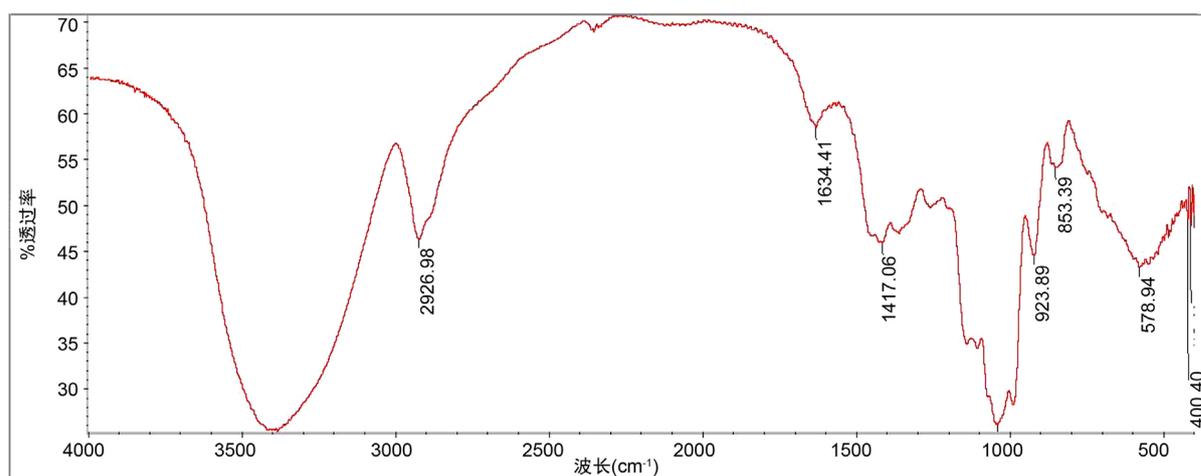


Figure 7. Infrared spectrum of high temperature boiling sample

图 7. 高温糖膏样品的红外光谱图

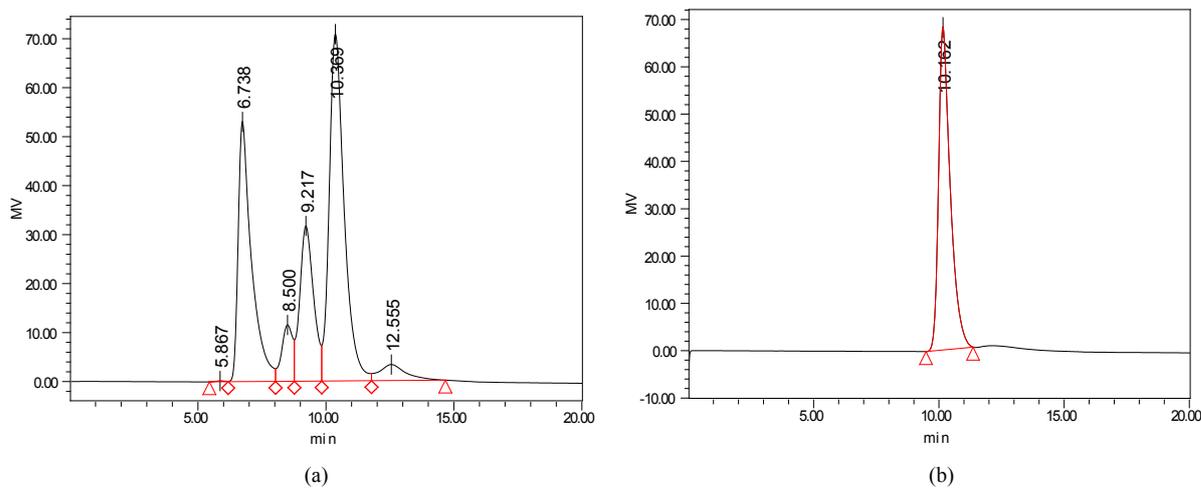
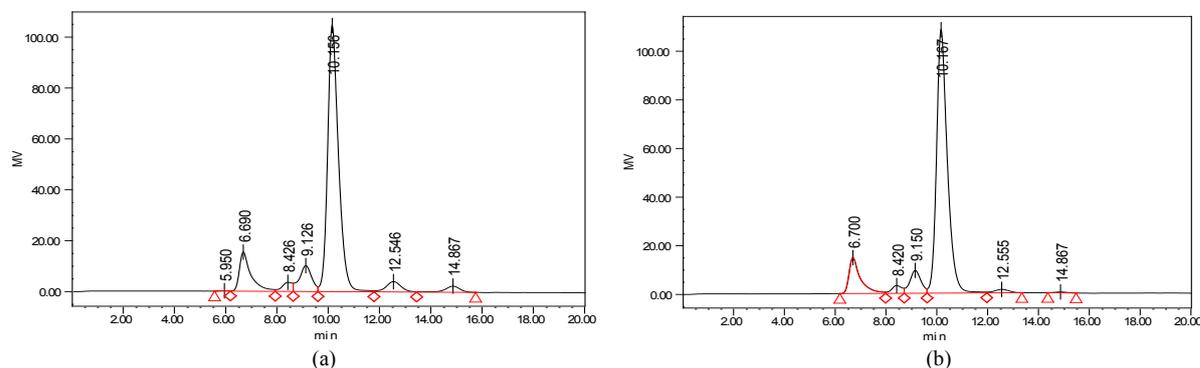


Figure 8. Chromatograms of starch syrup (a) and sucrose (b) as boiling materials

图 8. 淀粉糖浆(a)和白糖(b)的 HPLC 分析图谱



**Figure 9.** Chromatograms of massecuite samples by boiling under 125°C (a) and 145°C (b) (The retention time of glucose and sucrose was about 12.55 min and 10.16 min respectively; the component of 14.867 min was fructose degraded from sucrose)

**图 9.** 125°C (a)和 145°C (b)熬煮的糖膏样品的糖组成分析色谱图(葡萄糖和蔗糖保留时间分别为 12.55 min 和 10.16 min 左右; 14.867 min 的组分是蔗糖降解产生的微量果糖)

#### 4. 结论

应用多种现代检测技术对高、低温两种不同设备条件下熬制的糖膏样品的重要成分和物化性质进行分析和比较,结果表明,高、低温熬制的糖膏的主要差异是糖在强热条件下的脱水反应产物 5-HMF 和 FFA 这两个有害物质含量相差较大,本公司研发的超低温连续真空薄膜熬糖机在 122°C 条件下熬制的糖膏中 5-HMF 含量比原高温熬煮设备在 145°C 条件下熬煮的产品低一倍以上,比 153°C 熬煮的产品低 14 倍以上。这不仅使糖果产品质量更安全,而且也可能是低温熬制的糖果的外观和风味及口感均比高温熬煮产品好的重要内在原因。

#### 参考文献

- [1] 赵晋府, 主编. 食品工艺学[M]. 第二版. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 567.
- [2] 郑奕光, 王镇发, 戴军, 王仕丹. 一种超低温健康糖果连续熬制设备[P]. 中国专利, 201510431382.8, 2015-11-11.
- [3] 吴黎明, 田文礼, 薛晓锋, 等. 高效液相色谱法测定蜂王浆中羟甲基糠醛含量[J]. 食品科学, 2008, 29(3): 412-414.
- [4] 王海燕, 戴军, 陈尚卫. 灵芝菌丝体多糖的分离纯化及其单糖组成分析与分子量测定[J]. 食品与机械, 2015, 31(5): 201-205.
- [5] 葛宇, 赵旭丽, 巢强国. 超高效液相色谱-串联质谱法测定高温热加工食品中的丙烯酰胺[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(7): 132-140.
- [6] 李艳, 魏作君, 陈传杰, 刘迎新. 碳水化合物降解为 5-羟甲基糠醛的研究[J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1604.
- [7] Anese, M. and Suman, M. (2013) Mitigation Strategies of Furan and 5-Hydroxymethylfurfural in Food. *Food Research International*, **51**, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.12.024>
- [8] 王金山, 牛凤云, 孙萍, 李彤. 糠醛毒性的研究[J]. 卫生毒理学杂志, 1994, 8(3): 21-23.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2166-613X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[hjfs@hanspub.org](mailto:hjfs@hanspub.org)