

紫外分光光度法测定 糖蜜中5-羟甲基糠醛含量

冯红伟, 扶 雄*

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要:采用紫外分光光度法测定甘蔗糖蜜中5-羟甲基糠醛(5-HMF)含量,以5-羟甲基糠醛为标准品,在284nm波长处对糖蜜样品进行了定量分析。测定结果表明,回归方程为 $Y = 0.02046 + 0.1145X$, $R = 0.9995$,线性范围0~15 $\mu\text{g/mL}$,测定精密度RSD为1.27%,重现性良好。平均回收率为97.91%,回收率RSD为1.67%($n = 6$),检出限为0.08 $\mu\text{g/mL}$ 。

关键词:糖蜜,5-羟甲基糠醛,紫外分光光度法

Determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural in molasses by ultraviolet spectrophotometry

FENG Hong-wei, FU Xiong*

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The content of 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) in molasses was measured by ultraviolet spectrophotometry (UV) using 5-hydroxymethyl-2-furfural as a standard sample at the wavelength of 284nm. The experimental results demonstrated that the regression equations were: $Y = 0.02046 + 0.1145X$, $R = 0.9995$, the linear range was 0~15 $\mu\text{g/mL}$, and the precision of method was 1.27%; the average recovery rate was 97.91%, RSD was 1.67% ($n = 6$), and the detection limit was 0.08 $\mu\text{g/mL}$.

Key words: molasses; 5-hydroxymethyl-2-furfural; ultraviolet spectrophotometry

中图分类号: TS247

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)03-0365-03

5-羟甲基糠醛(又名5-羟甲基-2-糠醛、羟甲基糠醛、5-羟甲基呋喃甲醛或5-羟甲基-2-呋喃甲醛),英文名5-hydroxymethyl-2-furfural、5-hydroxymethylfurfural或5-HMF,是一种重要的化工原料。糖蜜是甘蔗和甜菜制糖生产的副产物,因含50%左右的糖分,其综合利用受到广泛关注。但因糖蜜颜色深、成分复杂,很难对其进行高效利用。糖蜜的深颜色大多是由制糖生产过程中的多种化学反应引起的,主要是糖氨反应(即美拉德 Maillard 反应)和糖的热降解反应引起^[1]。在这些反应过程中,有一种物质可以指示反应的进行程度,即5-羟甲基糠醛。糖蜜中的糖分在制糖生产过程中会有一部分发生降解,生成葡萄糖和果糖,这些己糖在酸性催化剂作用下脱水形成5-HMF^[1]。己糖在溶液中先异构化成1,2-烯二醇(1,2-enediol),该结构被认为是生成HMF的决定性步骤。1,2-烯二醇进一步转化为3-脱氧-己糖,然后再脱水生成羟甲基糠醛。分析测定糖蜜中的5-HMF含量,便可以进一步得知糖厂生产

过程中存在的某些问题,对生产有积极的影响;并且可以通过测定糖蜜中5-HMF含量来判断糖蜜内部物质变化情况;同时,对糖蜜的清淨和可食用化研究也能起到一定的推动作用。5-羟甲基糠醛的分析方法在国内主要有HPLC法和分光光度法。袁建平等则用HPLC法对蔗糖生产中糖分解物中5-HMF进行测定^[2]。国外则有停留注射分析法^[3]、衍生化分光光度法^[4]和高效液相色谱法^[5]等。本实验用紫外分光光度法测定糖蜜中5-羟甲基糠醛的含量。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

糖蜜 某甘蔗糖厂;5-羟甲基糠醛 美国Sigma公司;85%磷酸 分析纯,江苏强盛化工有限公司;氢氧化钙 分析纯,天津大茂化学试剂厂;聚丙烯酰胺 分子量3000000,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

TU-1810 紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;CR22G II型高速冷冻离心机 日本HITACHI公司;Meter S20 pH计、PL/PL-S电子天平 瑞士梅特勒-托利。

1.2 实验方法

1.2.1 5-HMF溶液紫外光谱扫描曲线和标准曲线的

收稿日期:2009-04-23 *通讯联系人

作者简介:冯红伟(1981-),男,在读硕士研究生,研究方向:功能碳水化合物。

绘制 准确称取羟甲基糠醛标准品 2.5mg,用蒸馏水定容于 50mL 容量瓶,得到浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准液,取标准溶液在 200~400nm 波长段扫描,根据扫描曲线(图 1)可得,5-羟甲基糠醛在 284nm 波长处有最大吸收峰。将 50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准液稀释,配制浓度为 1.00、3.00、6.00、9.00、12.00、15.00、18.00、21.00 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液,以蒸馏水为空白,在 284nm 下分别测定该系列标准溶液的吸光度,绘制标准曲线,样品在 0~15 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好,建立回归方程。

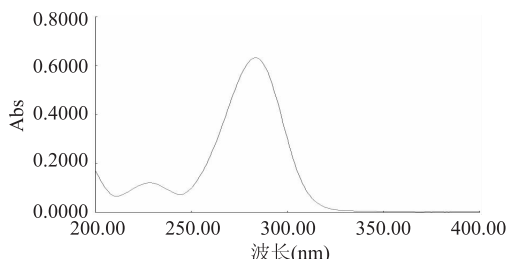


图 1 5-羟甲基糠醛标准溶液光谱扫描曲线

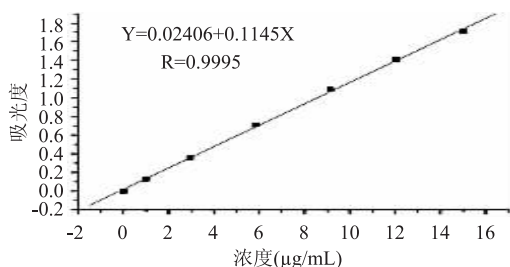


图 2 5-羟甲基糠醛含量工作曲线

1.2.2 样品预处理和 HMF 含量测定 准确称取糖蜜 10.0g,加蒸馏水 30.0g,并用磷酸、石灰和聚丙烯酰胺溶液絮凝沉淀糖蜜中的胶体等杂质,12000r/min 转速离心除去沉淀物质,取 2.5mL 澄清液定容到 100mL,得总稀释倍数 160 倍的糖蜜样液,备用。

取 160 倍稀释糖蜜样液在 200~400nm 波长处进行扫描,确定糖蜜在 280nm 附近有吸收峰出现,根据紫外扫描吸收光谱,确定在 284nm 波长处进行糖蜜中 5-HMF 含量的测定。

取 160 倍稀释糖蜜样液 2、3、4、5、6mL,加蒸馏水 5、4、3、2、1mL,得到 5 个待测样品,并编号,以蒸馏水为空白,校零后分别测定 5 个编号样品在 284nm 处吸光度,根据回归方程计算糖蜜中所含羟甲基糠醛的含量。

2 结果与分析

标准曲线方程为 $Y = 0.02046 + 0.1145X$, $R = 0.9995$;式中:Y 为吸光度;X 为羟甲基糠醛浓度。

经计算得糖蜜中 5-HMF 含量为 1.9448mg/mL,具体结果如表 1 所示。

表 1 糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量测定

序号	Abs	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	糖蜜中 HMF 含量 (mg/mL)	糖蜜中 HMF 平均含量 (mg/mL)
1	0.2528	3.53	1.9745	
2	0.6275	5.08	1.8973	
3	0.8747	7.14	1.9992	1.9448
4	1.0421	8.53	1.9104	
5	1.2643	10.41	1.9427	

2.1 精密度实验

取同一批的 160 倍稀释糖蜜稀释液分为 8 份,直接进行紫外吸光度测定,得到对应吸光度,计算相对标准偏差,分析重现性,实验结果见表 2。

表 2 糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量精密度测定

序号	Abs	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	糖蜜中 HMF 含量 (mg/mL)	相对标准 偏差(%)
1	1.2767	10.49	1.9588	
2	1.2567	10.33	1.9277	
3	1.2689	10.43	1.9466	
4	1.2803	10.52	1.9643	
5	1.2753	10.48	1.9566	1.27
6	1.2692	10.43	1.9471	
7	1.2595	10.35	1.9320	
8	1.2682	10.42	1.9456	

2.2 回收率实验

计算得到糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量后,配制相当于糖蜜所含 5-HMF 量一半的羟甲基糠醛标准溶液,并与一定浓度糖蜜混合进行测定,计算回收率。

$$\text{加样回收率}(\%) = 100 \times (W_1 - W_2) / W$$

式中: W_1 为加标测定值; W_2 为原样测定值; W 为加标量。

表 3 糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量回收率测定

序号	原样测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加标测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加入 HMF 标样量 ($\mu\text{g/mL}$)	平均 回收率 (%)	相对标 准偏差 (%)
1	5.40	10.70	5.50		
2	5.40	10.79	5.50		
3	5.40	10.79	5.50	97.91	1.67
4	5.40	10.96	5.50		
5	5.40	10.77	5.50		
6	5.40	10.71	5.50		

2.3 检出限^[7]

IUPAC(国际理论化学与应用化学联合会)于 1975 年推荐检出限为:检测限以浓度(或质量)表示,指有特定的分析方法能够合理地检测出的最小分析信号 X_L ,求得的最低浓度 c_L (或质量 q_L),表达式为: c_L (或 q_L) = $(X_L - b) / m = K S_b / m$,式中: m 为分析校准曲线在低浓度范围内的斜率; b 为空白平均值; S_b 为空白标准偏差。测定次数为 20 次,IUPAC 建议 $K = 3$ 作为检测限计算标准。按照上述方法,用 TU-1810 紫外可见分光光度计在 284nm 下测糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量检出限为 0.08 $\mu\text{g/mL}$ 。

3 结论

本实验证明用简单的紫外分光光度法可以进行糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量的测定,该方法对样品前处理要求低,使测定程序简单化、测定速度快捷化;但同时其检测的重现性良好,灵敏度也符合检测要求。

参考文献

- [1] 沈参秋. 糖品物色香味化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1996: 101-103.
- [2] 吴榕, 孟瑾, 韩奕奕. 高效液相色谱法测定牛乳中的 5-羟甲基糠醛[J]. 食品工业, 2006(4): 49-51.

柑橘果皮中主要功能性成分含量测定

王菁,蒲彪*,伍红梅

(四川农业大学食品学院,四川雅安 625014)

摘要:对四川几个主要柑橘品种(温州蜜柑、罗伯逊脐橙、琯溪蜜柚、彭祖寿柑)果皮中主要功能性成分黄酮类化合物、柠檬苦素类化合物、类胡萝卜素、总酚酸、膳食纤维和果胶进行了测定。结果表明,不同品种果皮间的同一功能性成分含量存在差异,同一品种果皮中不同功能性成分含量也有差别。实验为更好地综合利用柑橘果皮提供了一定理论基础。

关键词:柑橘皮,功能性成分,测定

Determination of the main functional components in citrus peels

WANG Jing, PU Biao*, WU Hong-mei

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

Abstract: In the experiment, four kinds of citrus peels—*Citrus unshiu Marc*, *Citrus sinensis*, *Citrus grandis Osbeck*, *Citrus reticulata Blanco* which were common in Sichuan—were taken as raw materials. The main functional components, such as flavonoids, limonoids, carotenoids, total phenolic acids, dietary fiber, pectins, were determined. The results showed the contents of the same functional component existed difference among different breeds, and the contents of the different functional components in same breed were also different. The experiment can provide a theoretic foundation for researchers to use the citrus peels better.

Key words: citrus peel; functional component; determination

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)03-0367-03

柑橘果皮是柑橘果实加工后余留的最主要的副产品,其所含营养成分除氨基酸外,其余均高于果肉,尤其富含一定功能性成分,如类黄酮、类柠檬苦素、类胡萝卜素、酚酸、果胶和膳食纤维等物质。这些物质具有抗癌、抗氧化、抑菌等诸多生理活性,对人体健康具有重要保健作用,也广泛应用于食品、制药、化妆品及染料工业等,具有较好的利用价值和经济效益^[1]。本文测定了几个柑橘品种果皮中几种主要功能性物质含量,并比较了它们之间的差异,以期对柑橘果皮综合利用提供一定的理论基础。

1 材料与方

收稿日期:2009-04-13 * 通讯联系人

作者简介:王菁(1984-),女,在读硕士研究生,研究方向:农产品加工与贮藏工程果蔬加工。

[3]袁建平,郭祀远,李琳.高效液相色谱法同时测定食品和药品中的糖及其降解产物5-羟甲基糠醛[J].分析化学,1996,24(1):57-60.

[4]Erika Teixid'o, Encarnaci'on Moyano, F Javier Santos, et al. Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1185: 102-108.

[5] A A Akkan, Y O zdemir, H L Ekiz. Derivative spectrophotometric determination of 5-(hydroxymethyl)-2-

1.1 材料与仪器

琯溪蜜柚 购自雅安雨城区菜市场;温州蜜柑—信津、彭祖寿柑、罗伯逊脐橙—86-2 采自成都蒲江生态果园,将果皮漂洗干净后,置于烘箱内(40~50℃,48h)烘干,磨碎后过40目筛,将原粉置于塑料袋内保存于干燥器中(常温);芦丁、没食子酸 成都科龙化工试剂厂,生化试剂;其他试剂 均为分析纯。

RE-2000 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; FW100 型高度万能粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司; DHG-9245A 型鼓风干燥箱、HWS24 型电热恒温水浴锅 上海一恒科技有限公司; BT-124S 型电子天平、PB-20 型酸度计 北京赛多利斯仪器系统有限公司; AS10200A 超声波清洗器 天津奥特赛恩斯仪器有限公司; WFJ7200 型可见光光度计 尤尼

furaldehyde (HMF) and furfural in Locust bean extract [J]. Nahrung/Food, 2001, 45(1): 43-46.

[6] Hui Xu, Allen C Templeton, Robert A Reed. Quantification of 5-HMF and dextrose in commercial aqueous dextrose solutions [J]. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, 32: 451-459.

[7]高若梅,刘鸿皋.检出限概念问题讨论—IUPAC及其它检出限定义的综合探讨和实验论证[J].分析化学,1993,21(10):1232-1236.