

浸汁时间对浸出物的影响也很大。切片厚度一致, 温度相同的条件下, 浸汁时间越长(在达渗透平衡之前), 浸出的内容物的含量也越高。但 Vc 随浸汁时间的延长其浸出量的上升幅度逐渐减慢, 浸汁 10 h 后开始下降。这个结果说明, Vc 浸出达到一定量的时候, 浸出速度低于氧化速度。

按菲克定律, 浸汁温度与浸出物含量成正比, 浸汁温度越高, 浸出的内容物也越多, 但色泽的变化则不遵循这个规律。试验表明, 各个处理在浸汁温度 40℃ 时, 汁的色泽较深, 在温度 40℃ 以内花青素的浸出量随温度升高而增加, 当温度达 60℃ 时, 汁的色泽明显浅于 40℃ 处理的汁的色泽, 此试验结果与前人研究的结果相一致, 即花青素的稳定温度在 50℃ 以下, 温度超过 50℃ 时花青素开始分解。

果胶的浸出与可溶性固形物浸出的规律基本相一致。即可溶性固形物高果胶的浸出量也相应提高, 但对于生产浓缩汁来说, 果胶含量越少越好。由于山楂汁的提取是以可溶性固形

物的高低作为质量高低的标准, 在这样情况下, 可以不考虑果胶对浸出汁质量的影响。

4 小 结

山楂浸出汁在不同的浸汁条件下, 各项指标差异很大。综合上述主要指标的变化规律, 我们认中: 较理想的切片厚度应为 2~4 mm, 浸汁时间 10~12 h, 浸汁温度 40℃。如满足这三个工艺参数, 山楂(辽红)浸出汁可达到以下指标: 出汁率 53%; 可溶性固形物 6%~6.5%, 总糖 3%~3.5%, 总酸 1.3%~1.4%, Vc 10 mg/100 g, 单宁 0.19%~0.21%, 果胶 0.06%~0.065%, 消光值 0.956~0.970 (深红色)。

参 考 文 献

- 1 中国医学科学院卫生研究所编. 食品成份表. 人民教育出版社, 1981.
- 2 高愿君等. 山楂贮藏与加工. 农业出版社, 1989.
- 3 邵长富等. 软饮料工艺学. 轻工业出版社, 1987.

EDTA 对藏花素的稳定效应

黄慧淑 广西工学院 545005

摘 要 对藏花素的稳定性进行了一系列研究, 实验证明, 加入稳定剂 EDTA—Na₂ 的藏花素能获得可靠的稳定效果, 即使在其原来不适介质中也能有较好的稳定性, 使之应用范围扩大, 提高了使用价值。

关键词 EDTA—Na₂ 藏花素 稳定性 稳定剂

Abstract The Stability of Crocin was Studied Systematically. The results showed that the Crocin would be stable even in the unfit medium, when the Stabilizer EDTA—Na₂ was added. The application of Crocin was extended and its using value was improved.

Key words EDTA—Na₂ Crocin Stability Stabilizer

引 言

藏花素(Crocin)亦称栀子黄色素, 是从茜草科植物栀子(Gardeinaja Sminoides Ellis)的果实中提取而得^[1], 属于天然食用色素。在古代我国劳动人民就用此色素对食品、织物进行着

色, 但由于该色素对光、氧、酸以及某些金属离子(Fe²⁺、Cu²⁺)较敏感, 很易褪色, 因此, 在近一个多世纪以来它一直被人工合成色素所代替。今天, 天然色素又重新引起人们的兴趣^[2], 这是由于绝大多数的天然色素无毒、食用安全, 并有一定的营养价值及药理作用。要使

它们迅速、广泛地应用于食品工业，主要在于解决它们的稳定性，本文对藏花素进行了系统、全面的稳定性探讨。

1. 藏花素的主要成分、结构及性质

梔子果实中，主要化学成分是藏花素^[3] (Crocin) 藏花酸 (Crocetin)^[4] 以及多种环烯萜甙如梔子甙 (Jaminoidin, geniposide)、羟基梔子甙 (gardenoside)、京尼平-1-0-龙胆双糖甙 (genipin-1-0-gentiobioside)、山梔子甙 (Shanghiside) 以及梔子素 (gardonin) 等。此外果实中还含有单宁、果胶、D-甘露糖、精油。藏花素以及藏花酸是该色素呈色的主要成分。

藏花素是由一分子藏花酸及二分子龙胆二糖通过酯键连接 (图 1)。环烯萜甙的存在不仅影响该黄色素的稳定性，而且是黄色素对面食着色变绿的主要因素^[5]。

藏花素之所从不稳定，主要取决于其分子结构。从图 1 可看出，结构中含有多个共轭双键 ($-C=C-C=C-\dots$)，这一结构特点，一方面给藏花素赋予颜色——橙黄色^[6]，共轭双键愈多则颜色愈深，吸收峰向红移；另一方面，由于双键中的 π 键很易受亲电子试剂如 H^+ 、路易斯酸、金属离子等所破坏，最终形成 σ 键，不

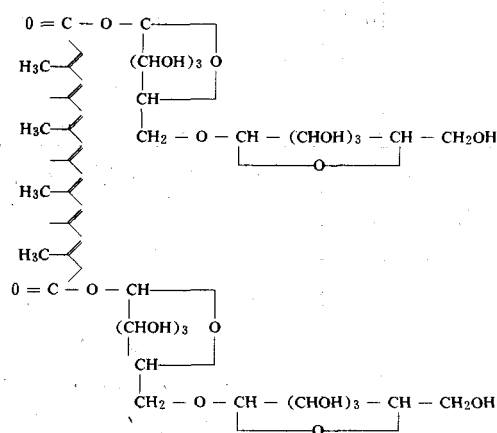


图 1 藏花素分子结构

饱和烃逐渐变成饱和烃，此时，色素溶液的吸收峰向紫移，即所谓“退色”。不难看出，颜色的产生与其分子结构有密切关系，同时，分子结构又是决定物质性质的内在因素。要稳定物

质的颜色，首要问题必须稳定物质的分子结构，根据这一道理，作者对藏花素的稳定剂进行了筛选。

2. 材料、方法与结果

2.1 藏花素的提取

本试验采用广西产梔子果实，去皮，破碎，去脂，乙醇水溶液萃取，抽滤，浓缩、干燥成固体，研成粉末。测得藏花素得率为 9.85%，含水量为 6%，取一定量色素粉末用重蒸馏水配制成 0.2% 色素液备用。

2.2 pH 值对藏花素的影响

用磷酸氢二钠/柠檬酸配成 pH 值为 4、5、6、7、8、9 等 6 种缓冲溶液，其值用 pHS-2 型酸度计直接测定。

721 型分光光度计测量光密度 D 值 ($\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$)。

方法：取 0.2% 色素液 35 ml 等分置于 7 个 25 ml 无色容量瓶中，用上述 6 种 pH 值及蒸馏水分别定容至刻度，将 7 组色素液先测定初始 D 值，然后置于室内 (日平均室温 28°C) 自然光照，经 144h 观察测定光密度 D 值，结果见表 1 和图 2。

表 1 不同 pH 值色素液 D 值随时间的变化

	D 值						对照组
	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	
初始	0.242	0.242	0.243	0.240	0.248	0.250	0.240
48 h	0.200	0.200	0.230	0.230	0.236	0.230	0.230
96 h	0.140	0.180	0.200	0.200	0.200	0.200	0.210
144 h	0.080	0.160	0.170	0.176	0.200	0.195	0.176
下降率%	66.9	33.9	30.0	26.7	16.5	22.0	26.7
残存率%	33.1	66.1	70.0	73.3	83.5	78.0	73.3

$$\text{下降率}\% = \frac{\text{初始 D 值} - \text{受光、氧、热作用后的 D 值}}{\text{初始 D 值}}$$

$$\times 100\%$$

$$\text{残存率}\% = (100\% - \text{下降率}\%)$$

由表 1 和图 2 看出，pH8~9 的缓冲液是藏花素的最佳介质，这是由于该色素液在此环境中因有 OH^- 离子存在，使反应体系中的 H^+ 大大减少，烯烴结构得以稳定，退色减慢，在酸性介质中 H^+ 能与烯烴起加成反应，双键打开形成稳定的烷烴结构，色素颜色逐渐消退以至无

色。实验结果与理论分析相符。

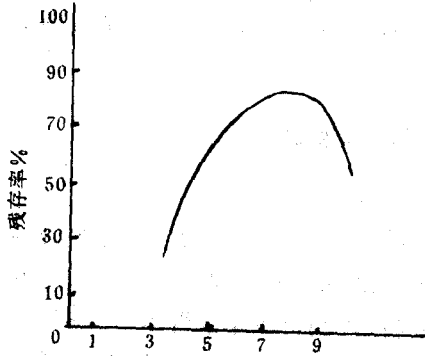


图1 pH值与色素稳定性的关系

2.3 稳定剂选择及其对色素的保护作用

稳定剂选择原则：无毒、在酸、碱介质中较稳定，不受热或加工条件而分解，用量少，效能大，食品卫生法允许使用的添加剂。

稳定剂主要作用：保护色素在加工、贮存等过程中减慢退色速度，延长半衰期。

针对藏花素分子结构特点，选用了抗氧化剂和螯合剂作为本次试验的稳定剂对象，采用强化快速试验方法（加氧、恒温 65℃）观察稳定剂对该色素的稳定效果。下面介绍几组试剂。

稳定 1 号 0.1%K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O 溶液

稳定 2 号 0.1%EDTA—Na₂+Vc (0.01%) 溶液

稳定 3 号 0.01%Vc 溶液

稳定 4 号 0.1%EDTA—Na₂ 溶液

稳定 5 号 0.1%柠檬酸溶液

试验方法：将上述试剂拟定剂量分别置于 50 ml 无色容量瓶内，以蒸馏水作对照组，然后在各瓶中加入 0.2%藏花素溶液 5 ml 及 30% H₂O₂ 2 ml，以 pH8 缓冲液定容至刻度，摇匀并立即测定始 D 值 (λ_{max}=440 nm)，测毕置于 65℃ 恒温水浴箱保温，每 2 h 测定 D 值一次，经 6 h 强化后，各组试剂对藏花素的稳定效果有明显差异（见表 2、表 3 和图 3）。结果表明，稳定剂 4 号对该色素的稳定效果最好，保护系数最大。

保护系数

$$= \frac{\text{加入稳定剂后残存藏花素百分含量}}{\text{未加稳定剂的残存藏花素百分含量}}$$

表 2 不同稳定剂中藏花素 D 值的变化

时间	1号	2号	3号	4号	5号	蒸馏水
初始 D 值	1.239	1.242	1.240	1.240	1.230	1.240
保温 2h	0.457	0.485	0.470	0.486	0.445	0.290
保温 4h	0.160	0.300	0.200	0.380	0.340	0.030
残存色素百分含量%	6.450	20.90	8.10	27.40	13.00	0.40
保护系数	16.12	52.25	20.25	68.50	32.50	

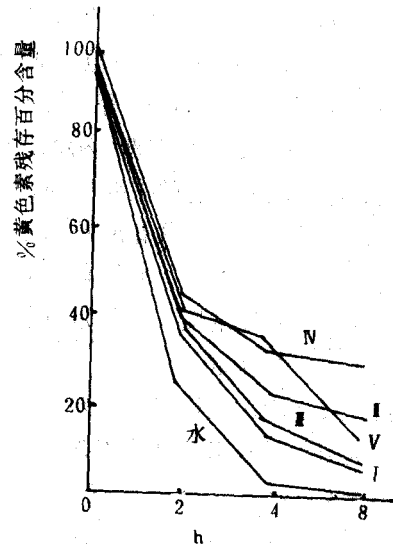
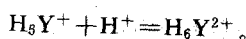
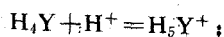
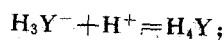
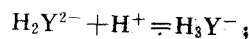


图 2 各组稳定剂对藏花素的保护曲线图

表 3 不同稳定剂中藏花素的残存率

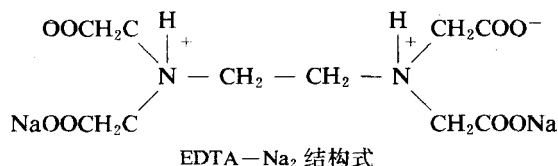
保温时间(h)	1号	2号	3号	4号	5号	蒸馏水
初始	100	100	100	100	100	100
2	21.80	39.05	37.90	39.20	36.20	23.40
4	12.90	24.20	16.10	30.60	27.60	2.40
6	6.50	20.90	8.10	27.40	13.00	0.40

之所以稳定 4 号对藏花素的稳定效果显著，作用机理有二：其一，EDTA—Na₂ 简式为 Na₂HgY·2H₂O^[8]，该物质在水溶液中以 H₂Y²⁻ 离子存在，它与阳离子生成螯合物，因此 EDTA—Na₂ 能除去介质中的痕迹金属离子 (Fe²⁺、Cu²⁺ 等) 对色素的氧化作用；其二，EDTA—Na₂ 能与质子结合形成各种形式的离子。



由此可知，EDTA—Na₂ 在不同的 pH 值溶

液中能以上述不同的离子形式存在, 呈现不同的酸效应。由于它能消除反应介质中的 H⁺, 从而稳定了藏花素中的共轭双键。试验也证明, 藏花素在 pH5 以下的介质中也有较好的稳定性。



2.4 稳定剂用量筛选

表 4 0.1%EDTA-Na₂ 不同深度对黄色素 D 值随时间的变化

时间	浓 度 (mg)							
	0.125	0.25	0.375	0.500	0.625	0.675	0.875	1.00
初始值	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190
保温 4 h	0.226	0.235	0.245	0.265	0.278	0.279	0.278	0.279
室温 48 h	0.124	0.129	0.135	0.145	0.205	0.206	0.207	0.207
残存色素百分含量%	10.4	11.0	11.4	12.2	17.3	17.3	17.4	17.4

由此看出, 对含 10 mg 的藏花素, 其稳定剂最佳量为 0.625 mg。

2.5 藏花素半衰期的测定

应用化学动力学理论和强化快速方法来研究藏花素的稳定性较为理想和方便。利用强化快速试验, 通过分光光度法测定不同时间的光密度 D, 将 D 值取对数 lnD 并对相应的时间 t 作图, 若得一直线, 则可由直线的斜率确定反应速度常数 k (一级反应速度常数或伪一级反应速度常数)^[9], 然后将 k 值代入对应级数的半衰期公式即可求出藏花素的半衰期。

文献 [9] 指出, 当一级反应时, 光密度 D 与时间 t 之间存在如下关系:

$$D = D_0 e^{-kt} \quad (1)$$

将 (1) 式两边取对数

$$\ln D = \ln D_0 - Kt \quad (2)$$

得

$$t = (\ln D_0 - \ln D) / K$$

式中, K 为反应速度常数; D 为时间 t 的光密度; D₀ 为反应前即 t=0 时的光密度。

利用 (2) 式, 当 D=1/2D₀ 时, 所对应的的时间便是反应的半衰期, 即

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{K} \quad (3)$$

取 8 种不同浓度 (见表 4) 的 0.1%EDTA Na₂ 溶液 (4 号) 分别置于 50 ml 无色容量瓶中, 并各加入 2.0% mg/ml 的藏花素溶液 5 ml 及 30% H₂O₂ 2 ml, 以 pH8 缓冲溶液定容至刻度。仍用强化快速法观察测定色素 D 值, 稳定剂用量与色素稳定关系见表 4 和图 5, 实验结果表明, 稳定剂的用量与色素稳定效应正相关, 但有一极值 (图 5), 超出此值时稳定值 (D 值) 几乎不变。

测定方法与步骤

配制 6 组相同浓度的藏花素液, 将 5 种不同的稳定剂加入其中 5 组色素液中, 剩余 1 组作为对照, 按强化快速方法进行观察和测定, 每 30 min 测定 D 值 1 次, 共测 8 次, 将此测得数据 D 值取对数 lnD 列于表 5 中, 由 lnD 与 t 的数据点的分布规律可以看出 lnD 与 t 明显呈直线关系 (见图 6)。

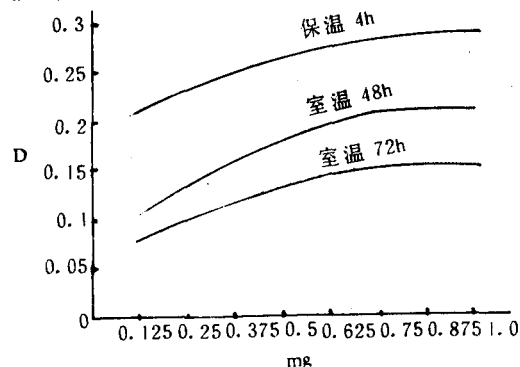


图 5 稳定剂用量与稳定效应的关系

由于 lnD 与 t 呈线性关系, 今以 t 作为因变量, 设拟合数据点的直线方程为:

$$\ln D = \ln D_0 + Kt \quad (4)$$

按最小二乘法^[10]可得到最佳拟合直线的斜率 K 和截距 lnD₀ 的公式:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i + \ln D_i) - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n \ln D_i)}{\sum_{i=1}^n t_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n t_i)^2} \quad (5)$$

$$\ln D_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln D_i - \frac{K}{n} \sum_{i=1}^n t_i \quad (6)$$

利用公式(5)计算出不同稳定剂的各项色素液及其对照组的K值。由公式(3)求它们的半衰期 $t_{1/2}$ (见表5)。

表5 藏花素的反应速度常数、半衰期及 $\ln D$ 值的变化

组别	初始 D 值	时 间 (h)									K	t _{1/2} /h
		0.5	1	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0			
1号	0.412	-0.073	-0.239	-0.430	-0.635	-0.828	-1.020	-1.300	-1.470	0.406	1.71	
2号	0.419	0	-0.050	-0.090	-0.145	-0.180	-0.230	-0.255	-0.315	0.088	7.87	
3号	0.405	-0.035	-0.200	-0.346	-0.520	-0.650	-0.840	-0.990	-1.270	0.338	2.05	
4号	0.142	0	-0.051	-0.062	-0.104	-0.106	-0.128	-0.1139	-0.163	0.042	16.50	
5号	0.419	-0.200	-0.123	-0.220	-0.318	-0.415	-0.508	-0.615	-0.710	0.196	3.54	
对照	0.419	-0.078	-0.350	-0.616	-0.844	-1.146	-1.390	-1.469	-1.630	0.545	1.53	

表中K为绝对值

实验结果表明,不同稳定剂组,K值不同, $t_{1/2}$ 差异较大。这种反应速度常数K值随不同稳定剂变化的一级反应属伪一级反应。表5数据说明,不同的稳定剂对藏花素都有不同程度的保护作用,但以稳定4号组最好,其半衰期为对照组的10.78倍,其次是2号,半衰期为对照组的5.14倍,不加任何稳定剂的藏花素溶液待其自然退色,其半衰期为15天,那么加入EDTA-Na₂的色素液的半衰期则可推算为161.7天。

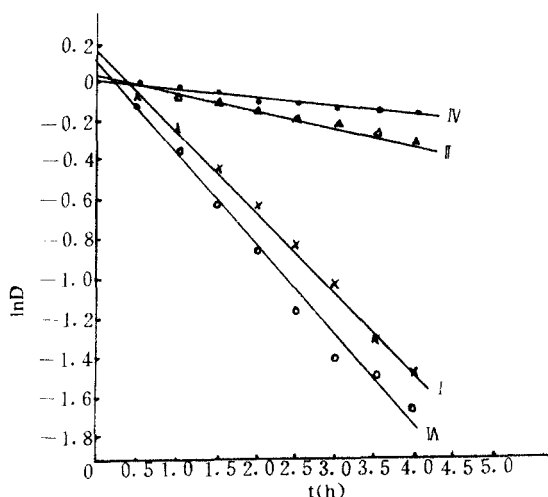


图6 伪一级反应中不同稳定剂对反应速度常数K的影响

稳定剂2号,虽含有EDTA-Na₂,但对藏花素的保护作用比4号组减弱一倍多。主要原因是2号组含有维生素C,该物质也具有抗氧化作用,但其本身易氧化,EDTA-Na₂有助于其稳定,因此,削弱了EDTA对色素的保护性。

3 结 论

3.1 藏花素是一种着色力强的天然色素,但性质不稳定易于退色,主要是由于色素本身结构所决定。要使该色素稳定,关键在于不要使其分子结构发生较大的改变。本文选用EDTA-Na₂作为该色素的稳定剂,可以较满意地达到上述目的。

3.2 试验结果表明,EDTA-Na₂对藏花素稳定有效最低剂量是0.0625 mg/mg色素,可使色素获得最大稳定性。在色素液中所含金属离子超过该稳定剂的络合能力时(正常1:1),则能明显降低它对色素的保护作用。

3.3 pH值大小对藏花素影响极大,实验证明,在碱性溶液中(pH8~9)该色素色泽鲜艳稳定,这与理论分析相符。但是,在加有EDTA-Na₂的色素液中,即使处在pH3~5范围的介质中也较稳定,如此,扩大了该色素的应用范围,提高了该色素的实用价值。

3.4 EDTA-Na₂能明显地延长藏花素半衰期4

~5个月左右。

参考文献

- 1 沙世炎等. 中草药有效成份分析法(上册). 人民出版社, 1977.
- 2 Gunria TE. Curent aspect of Food Colorants. Coordination Research Council, 1977.
- 3 无锡轻工业学院. 食品生物化学. 轻工业出版社, 1983.
- 4 天津轻工业学院. 食品添加剂. 轻工业出版社, 1985.
- 5 叶杭菊. 栀子黄色素的绿变原因及防止法. 食品科学, 1988 (4).
- 6 慈云祥等. 分析化学中的配位化合物. 北京大学出版社, 1988.
- 7 张锦同. 强化食品. 轻工业出版社, 1986.
- 8 陈永兆. 络合滴定(第一卷第五册). 科学出版社, 1986.
- 9 奚念米. 化学动力学在研究药剂稳定性方面的应用. 药物学报, 1964.
- 10 程正兴. 数据拟合. 西交通大学出版社, 1986.

人工神经网络在啤酒质量评定中的应用

蔡煜东 姚林声 中国科学院上海冶金研究所 200050

摘要 运用一典型的人工神经网络——“反向传播”模型, 根据啤酒的理化指标, 建立了啤酒质量评定的计算机智能专家系统, 得到了与实际品尝相一致的结果。

关键词 啤酒质量评定 人工神经网络 “反向传播”模型 理化指标

Abstract Back-propagation model which is one of the typical neural network models was applied to establish the computer expert system for grading the beer on the basis of some physical and chemical properties. The results of classification was consistent with the taste.

Key Words Grading the Beer Artificial Neural Network Back-propagation Model Physical and Chemical Properties

1 引言

啤酒质量的评定, 根据标准, 按感官指标(外观、泡沫、气味和滋味)、理化指标(酒精含量、实际浓度、原麦芽汁浓度、色度、总酸度、二氧化碳量、双乙酰量、苦味值、泡沫持久性和泡沫高度等)和稳定性来评定, 但啤酒的各项理化指标, 是相互影响和关连的。特制级啤酒和普通级啤酒之间, 就某一理化指标而言, 不存在一种明确的分级标准。特别是感官指标, 它是各种理化指标的综合反映, 而评定啤酒的感官指标, 需要有丰富实践经验的品尝师, 而且或多或少地带有主观因素和其它不稳定因素, 本文运用人工神经网络的一典型模型——“反向传播”模型, 建立了啤酒质量评定的计算机专家系统, 试图为计算机“品酒”和

“品尝”其它食品摸索经验, 有关这方面的研究工作尚未见报道。

2 人工神经网络——“反向传播”模型

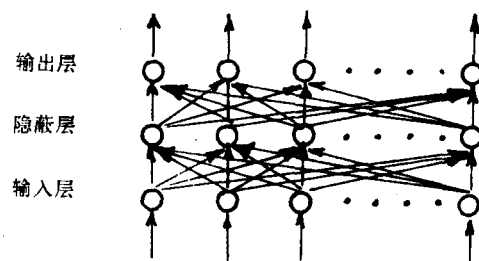


图1 反向传播网络

1985年, 美国MIT的PDP(并行分布处理)小组提出的反向传播模型是近年来用得最多的网络之一(见图1)。它具有很强的自组织、自适应能力, 通过对有代表性例子的学习和训练, 能够掌握事物的本质特征, 许多问题都可