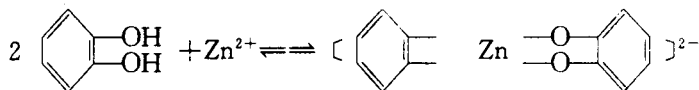


~1.0% D-异 Vc 钠浸渍 20 min 的护色效果最佳, 其次为 0.8%~1.0% 氯化锌浸渍 15 min, 而 1.0%~2.0% 食盐水的护色效果最差。若用 0.8% 氯化锌护色, 其 pH 值宜在 4 以下, 方能获得较好的护色效果。

D-异 Vc 钠和氯化锌良好的护色效果与其护色机理有关, 前者是一种很强的还原剂, 其作用机制是“捕捉”氧气, 使酶促褐变因缺氧而中止。D-异 Vc 钠溶液为浸于其中的梨果片创造了一个无氧环境, 当把梨果片从护色液中取出置于空气之中后, 梨果片表面含有 D-异

Vc 钠, 从而在果片表面形成一层保护膜, 在一定时间内可阻止空气中的氧气不能与果片中的多酚类底物发生酶促褐变反应<sup>[2]</sup>。

$Zn^{2+}$  具有络合能力, 其 d 电子层呈全充满结构, 不含易被可见光激发的自旋平行的 d 电子, 能避免它与多酚类物质络合时产生有色物质。因此, 当  $Zn^{2+}$  与梨果片中的多酚类底物如绿原酸、儿茶酚发生络合反应, 生成阻碍酚酶催化作用的新型结构物质后, 就能抑制酶促褐变反应<sup>[3]</sup>, 其络合机制可能是:



据报道<sup>[4]</sup>, 对苹果果片采用 0.1%~0.15% 氯化锌浸渍 10 min 的护色效果最佳, 其次为 0.15% D-异 Vc 钠浸渍 15 min。而本试验的结果是 D-异 Vc 钠护色液的护色效果好于氯化锌护色液, 这种差异可能与原料特性不同等有关。

食盐水能部分地排除溶于其中的氧气, 使浸于其中的果片在较短时间内不发生褐变, 当果片从食盐水中取出后置于空气中时, 便难以阻止果面发生褐变, 1.0%~2.0% 食盐水的护色效果明显差于上述两种护色液, 这与在苹果上的效果一致<sup>[4]</sup>, 故食盐水只能作为梨果加工

中预处理时的短时浸渍护色。

#### 参考文献

- 1 贺正芳. 食品的酶促褐变及其控制. 广州食品工业科技, 1986, (4): 16~20.
- 2 蒋明珠等. D-异抗坏血酸钠在水果蔬菜、罐头、啤酒、果酒中的作用效果. 食品科学, 1986, (11): 45~48.
- 3 侯金铎等. 以基质络合化法防止果蔬酶促褐变的研究. 食品科学, 1991, (5): 6~11.
- 4 高愿君. 控制苹果发生酶褐变的研究. 中国果品研究, 1995, (2): 1~3.

## 浓缩苹果清汁在贮藏过程中的颜色变化动力学

许兴才 连云港市东海果汁厂 222300

**摘 要** 以美拉德反应机理为基础, 应用数学原理, 推导出了浓缩苹果清汁在贮藏过程中的颜色变化动力学方程。同时简略介绍了本方程在生产和贮藏过程中的应用。

**关键词** 浓缩苹果清汁 颜色 动力学

浓缩苹果汁在贮藏、运输、销售过程中, 会发生一系列的变化, 导致商品价值的降低。颜

色变暗是浓缩苹果汁贮藏期间最常见的质量问题, 由美拉德反应引起的非酶褐变是重要因素。

果汁中氨基酸和还原糖之间的羰氨反应降低了 $\alpha$ -氨基态的含量,也使颜色出现不良变化。如何定量地描述浓缩苹果清汁在贮藏中的颜色变暗情况,预测在给定温度、时间情况下的产品吸光度(420nm)或确定一个合适冷却及贮藏条件,这涉及颜色变化的动力学问题。本文以美拉德反应机理为基础,应用数学原理,推导了浓缩清汁在贮藏过程中的颜色变化动力学方程,同时应用了 J. L. Toribio 等人的研究成果<sup>[1]</sup>,充实了本方程的有关参数,使它具有更强的实用性。并简略介绍了在浓缩苹果清汁生产和贮藏中的应用。

## 1 浓缩苹果汁颜色变化动力学方程的推导

### 1.1 动力学方程的建立

在浓缩苹果清汁中,澄清工序去除了大部分的酚类物质及悬浮颗粒,故多酚聚合及酶褐变反应可以不予考虑。由美拉德反应引起的非酶褐变是浓缩清汁颜色加深的主要原因。根据羰氨反应<sup>[2]</sup>,褐变可以简单用下式表示(其中 M 代表还原糖, N 代表氨基酸, MN 代表中间产物羟甲基糠醛, P 代表生成的黑色素类物质):



在浓缩苹果清汁中还原糖的含量远远大于氨基酸的含量,当果汁中所有的氨基酸都与还原糖结合生成中间产物时,中间产物就达到最大值  $(MN)_{\max}$ 。当  $(MN)_{\max}$  全部转化为黑色素时,就形成  $P_{\max}$ ,此时褐变反应就达到了终点。

贮藏时间为  $t$ , M 与 N 结合生成的中间产物 MN 全部转化成黑色素 P。此时果汁中现有的中间产物  $(MN)_t$  等于中间产物的总量  $(MN)_{\max}$  减去用于生成色素 P 的中间产物 MN。即

$$(MN)_t = (MN)_{\max} - MN \quad (2)$$

据有关文献<sup>[2]</sup>介绍,美拉德反应过程,中间产物羟甲基糠醛的积累与褐变速度有很强的相关性,羟甲基糠醛积累之后不久就可发生褐变,生成黑色物质 P。在本文中,可以近似地认为,中间产物 MN 的含量与生成的色素量 P 成正比。即

$$P = K_1 \cdot (MN) \quad (3)$$

根据质量作用定律, P 的生成速度决定于现有的中间产物  $(MN)_t$  的含量。由微分概念及 Theodore P. Labuza<sup>[3]</sup>的食品化学的动力学可知,色素的生成速度为:

$$V = \frac{dP}{dt} = K_2 \cdot [(MN)_t]^n \quad (4)$$

将(2)、(3)式代入(4)式,得

$$\frac{dP}{dt} = K \cdot (P_{\max} - P)^n \quad (5)$$

正如 Labuza 指出的,大多数与质量有关的品质变化反应都遵循零级( $n=0$ )或一级( $n=1$ )模式。零级反应表示变化率与研究对象浓度无关,而一级反应的变化率与研究对象浓度有关<sup>[4]</sup>。因此,本反应可以认为是符合一级反应模式,即  $n=1$ 。故有(K 为反应速度常数)

$$\frac{dP}{dt} = K \cdot (P_{\max} - P) \quad (6)$$

重排后得到:

$$\frac{dP}{P - P_{\max}} = -K \cdot dt \quad (7)$$

将上式两边不定积分得到

$$\ln |P - P_{\max}| = -Kt + C$$

即有:

$$P = P_{\max} - e^C \cdot e^{-Kt} \quad (8)$$

设浓缩苹果清汁的初始色素量为  $P_0$ ,则有

$$\text{当 } t=0 \text{ 时 } P=P_0 \quad (9)$$

将(9)式代入(8)式得到:

$$e^C = P_{\max} - P_0 \quad (10)$$

整理后

$$P = P_{\max} - (P_{\max} - P_0) \cdot e^{-Kt} \quad (11)$$

根据郎伯——比耳的光吸收定律<sup>[5]</sup>,在一定条件下,物质中色素浓度与其吸光度 A 成正比。因此,可以将浓缩苹果汁的色素浓度变化量转换成吸光度的变化。得出浓缩苹果清汁在贮藏期间的颜色变化动力学方程:

$$A = A_{\max} - (A_{\max} - A_0) \cdot e^{-Kt} \quad (12)$$

由于苹果汁的吸收光谱看不出明显的最大值,故一般以 420~440 nm 处的吸光度作为最小误差范围内的颜色变化值。实际工作中的吸光度(色值)测定,多采用 10°Bx 稀释度,用 1

cm 的比色皿, 水为空白, 在 420nm 或 430nm 处, 用分光光度计测定。由于分光光度计的不同, 有些厂家测定的是该波长下的透光率  $T\%$ , 它可以通过公式  $A = 2 - 10 \lg T\%$  进行换算。

恒温条件下, 以贮藏时间  $t$  为横坐标, 吸光度  $A$  值为纵坐标, 画出吸光度 ( $A$ ) 与时间 ( $t$ ) 的变化曲线 (图 1)。

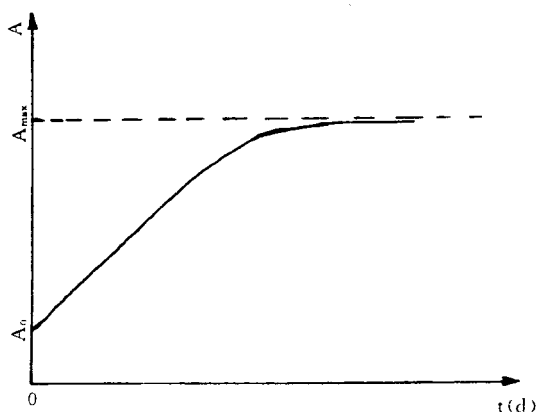


图 1 贮藏时间与吸光度关系示意图

## 1.2 反应速度常数 $K$ 与温度的关系

从式 (6) 可以看出, 色素的变化率与速度常数  $K$  成正比, 而  $K$  又依赖贮藏温度  $T$ , 可以按照 Arrhenius 模式<sup>[6]</sup>计算此变量。

$$K = K_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (13)$$

式中  $E_a$  为活化能 cal/mol

$K_0$  为频率因子

$R$  为气体常数 1.986 cal/mol · K

$T$  为绝对温度, K

$K$  为速度常数,  $\text{天}^{-1}$

式 (13) 两边取对数得:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

用  $\ln K \sim \frac{1}{T}$  作图, 得一直线, 其斜率为  $-\frac{E_a}{RT}$ , 截距为  $\ln K_0$ 。

## 1.3 参数的确定

### 1.3.1 $A_0$ 值的确定

初始色值  $A_0$  是指贮藏时间为 0 时的吸光度。一般指产品刚离开浓缩蒸发设备时颜色指标。

### 1.3.2 $K$ 值的计算

根据速度常数的物理意义,  $K = \frac{\Delta A}{t}$  ( $\text{天}^{-1}$ ), 即在一定温度下  $K$  值等于每天的吸光度变化量。为减少计算上的误差,  $t$  取得长一些是必要的, 例如每隔 5 天测定一次吸光值, 然后取其平均值, 即该温度的  $K$  值。改变温度, 重复实验, 可确定另一个  $K$  值。最后按式 (14) 作图进一步求出  $\ln K_0$  及  $E_a$  的值。

### 1.3.3 $A_{\max}$ 值的确定

令式 (12) 中的  $A = y, A_{\max} = a$

$$-(A_{\max} - A_0) = b, e^{-kt} = X$$

则有  $y = a + bx$

利用最小二乘法原理, 即可求出  $a, b$  的值, 可进一步得到参数  $A_{\max}$  的值。

### 1.3.4 通常情况下的参数确定

以上  $K$  值、 $\ln K_0$ 、 $E_a$ 、 $A_{\max}$  等参数的确定, 是基于可溶性固形物  $X\%$ , 初始颜色  $A_0$  固定不变情况下的计算方法。但生产中由于原料品种成份的差异, 加上设备运行等方面情况,  $X\%$ 、 $A_0$  两参数 (特别是  $A_0$ ) 经常处于变化状态。若按上述计算方法, 既费时又不经济。为解决这个问题, J. L. Toribio 等人<sup>[1]</sup>通过大量的试验和复杂的统计, 得出这些参数与  $X\%$ 、 $A_0$  之间关系的经验公式:

$$E_a = 105675 - 2233X + 13.9X^2 \quad (15)$$

$$r^2 = 0.998 \quad \text{单位: cal/mol}$$

其中可溶性固形物  $X = 65 \sim 75^\circ \text{Bx}$

$$A_{\max} = 10.8192 \cdot (1.592 - A_0) - 0.3274 \cdot (1.3817 - A_0) \cdot X + 2.445 \times 10^{-3} \cdot (1.39369 - A_0) \cdot X^2 \quad (16)$$

$$r^2 = 0.991$$

$$\ln K_0 = 32.2815 \cdot (5.5895 - A_0) - 0.96518 \cdot (4.1841 - A_0) \cdot X + 6.5185 \times 10^{-3} \cdot (3.91682 - A_0) \cdot X^2 \quad (17)$$

$$r^2 = 0.993$$

## 2 实例分析

我厂 1995 年 10 月 16 日至 10 月 21 日, 共生产 4 个货柜的浓缩苹果清汁, 每个货柜为一

批次, 每批 16.38t。为了达到每批产品指标均匀一致的目的, 我们在 15m<sup>3</sup> 的调配罐里, 进行了 32h 的搅拌混和处理, 然后灌装, 置于 0~4℃ 的冷库内贮藏。在调配期间, 我们测定了调配的温度, 产品的初始颜色  $A_0$ , 及灌装时的色值  $A$  (420nm) 等指标。同时利用动力学方程,

计算出 32h 后产品颜色的理论吸光值  $A_{理}$ , 并与实测吸光值  $A$  进行比较 (表 1, 表 2)。

由表 2 可以看出, 4 批产品在不同温度下, 贮藏 32 h 后的实测吸光值与理论计算值大体一致。这说明动力学方程对预测浓缩苹果清汁的褐变程度具有较好的效果和准确性。

表 1 四批浓缩苹果清汁的颜色指标

批次	生产日期 及班次	初始色值 (420nm)		32h 的实测色值 (420nm)	
		透光率 T (%)	吸光值 $A_0$	透光率 T (%)	吸光值 $A_{理}$
1	951016-2	62.7	0.19	52	0.28
	951016-3	64.3			
	951017-2	66.9			
2	951017-1	66.4	0.17	58.6	0.23
	951017-3	69.6			
	951018-2	64.6			
3	951018-3	61.2	0.18	62	0.21
	951019-2	66.8			
	951019-3	67.3			
4	951020-2	69.7	0.16	63.7	0.20
	951021-2	70.2			
	951021-3	69			
	951021-1	68.5			

表 2 四批产品的实测吸光值  $A_{实}$  与理论计算值的  $A_{理}$  比较

批次	可溶性 固形物 (°BX)	初始色 值 $A_0$ (420nm)	调配温度 (T)(°C)	32h 后的色值 420nm	
				$A_{实}$	$A_{理}$
1	70.6	0.19	53	0.28	0.27
2	71.1	0.17	48	0.23	0.22
3	71.1	0.18	38	0.21	0.20
4	70.8	0.16	38	0.2	0.18

### 3 动力学方程的实际应用

#### 3.1 在浓缩苹果清汁生产中的应用

浓缩苹果汁生产的产品颜色的控制主要是获得较浅的初始颜色  $A_0$  和防止产品在入库之前颜色加深。初始颜色  $A_0$  的深浅与原料的状况及加工中的受热情况 (尤其是浓缩时受热情况) 密切相关, 而防止或减少产品在入库之前颜

色加深的关键在于产品生产后立即冷却。

##### 3.1.1 原料情况对初始颜色 $A_0$ 的影响

一般认为, 美拉德反应的强度 (即褐变速度) 取决于体系中还原糖和氨基酸的含量以及它们的质量组成。浓缩苹果清汁褐变速度上的差异可能是由于还原糖和氨基酸含量不同所致<sup>[1]</sup>。对于正常的苹果原料, 由于品种及栽培条件不同, 其化学成份有差异, 从而对产品的初始颜色  $A_0$  产生一定的影响。此外, 以下情况, 也会对产品的初始颜色  $A_0$  产生较大的影响。

3.1.1.1 使用未成熟果、早熟果加工, 浓缩后往往会引起初始颜色  $A_0$  升高。因为未成熟果、早熟果糖份含量低, 游离氨基酸含量相对偏高<sup>[7]</sup>, 浓缩过程中加剧了美拉德反应, 导致  $A_0$  值的升高。

3.1.1.2 长期贮藏果加工, 也会出现初始颜色  $A_0$  的升高。这主要是随着苹果的贮藏, pH 值升

高,美拉德反应越剧烈。

3.1.1.3 用含较多腐烂果的原料加工,会导致初始颜色  $A_0$  大幅度上升。因为腐烂果中含有大量微生物菌体及中间代谢产物,同时又消耗了糖份,而菌体细胞中含有大量蛋白质、氨基酸。这些成份增大了氨基酸类的含量,在浓缩时同样会导致  $A_0$  值的升高。

### 3.1.2 受热情况对初始颜色 $A_0$ 的影响

果汁加工中,高温短时加热工艺不会使果汁中的羟甲基糠醛含量增大,但浓缩过程,尤其

是蒸发温度超过 65℃ 时,果蔬浓缩汁中的羟甲基糠醛含量显著增加<sup>[8]</sup>。因此,加热对  $A_0$  的影响主要集中在浓缩过程,所以应控制蒸发的温度和蒸发时间在适当的范围之内。

### 3.1.3 产品入库前的初始颜色 $A_0$ 的保持

为减缓入库前产品颜色加深,产品必须及时冷却到适宜的温度。表 3 是根据动力学方程计算的 70°Bx 的苹果浓缩清汁在不同温度下,贮藏 1 天( $t=1$ )时的色值变化率( $\frac{A_1-A_0}{A}$ )。

表 3  $t=1$  天时的 70°Bx 苹果清汁的色值变化率

%

T(℃)	$A_0$									
	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.3
0	0.23	0.21	0.19	0.18	0.17	0.165	0.16	0.157	0.155	0.15
5	0.4	0.37	0.34	0.32	0.31	0.295	0.29	0.28	0.277	0.27
10	0.71	0.64	0.60	0.56	0.54	0.52	0.5	0.49	0.48	0.48
15	1.21	1.10	1.02	0.96	0.92	0.89	0.86	0.84	0.83	0.82
20	2.04	1.86	1.72	1.62	1.55	1.49	1.45	1.42	1.40	1.40
25	3.38	3.10	2.85	2.69	2.56	2.47	2.40	2.35	2.31	2.30
30	5.5	5.0	4.64	4.37	4.17	4.01	3.90	3.82	3.76	3.70
35	8.8	8.00	7.42	7.00	6.67	6.42	6.24	6.11	6.01	5.90
40	13.88	12.61	11.69	11.02	10.51	10.12	9.83	9.61	9.46	9.30
45	21.54	19.57	18.15	17.10	16.31	15.69	15.25	14.91	14.67	14.5
50	32.96	29.93	27.75	26.15	24.93	23.98	23.29	22.76	22.39	22.1
55	49.68	45.11	41.81	39.37	37.52	36.08	35.02	34.22	33.64	33.2
60	73.81	66.99	62.05	58.41	55.63	53.45	51.86	50.63	49.73	49.0
65	108.03	97.98	90.69	85.30	81.17	77.93	75.53	73.66	72.28	71.2
70	155.67	141.05	130.42	122.53	116.47	111.68	108.10	105.27	103.14	101.4
75	220.62	199.62	184.32	172.90	164.08	157.64	151.75	147.49	144.20	141.5
80	307.06	277.32	255.55	239.23	226.51	216.32	208.46	202.07	197.00	192.7

从表 3 可看出,温度对色值的影响强烈。从生产角度来说,产品生产后立即冷却非常重要。从经济角度而言,产品冷却到 20℃ 左右灌装是切实可行的,此时产品的首日色值变化率仅为 1.40%~2.04%。灌装后的产品应及时放入适

宜温度中贮藏。

### 3.2 颜色变化动力学方程在浓缩苹果清汁贮藏中的应用

客户对 70°Bx 苹果汁的色值要求一般是吸光度  $A \leq 0.26$  (或 420nm 处的透光率  $\geq 55$ )。根

据褐变动力学方程,在贮藏期确定的情况下,可以很方便地计算出最佳贮藏温度。不同  $A_0$  值产品的最佳贮藏温度见表 4。

一般情况下,苹果浓缩汁由于高度的浓缩(通常浓度为 70°Bx),具有可储性。为防止产品颜色加深,贮藏温度应在 5℃至 10℃之间<sup>[9]</sup>。特殊情况下,例如初始颜色  $A_0$  值偏高或接近指标下限时,应考虑放入 0℃左右的环境中贮藏。

表 4 不同  $A_0$  值产品的最佳贮藏温度(℃)

t(天)	$A_0$						
	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24
30	27	25	22	19	16	12	5
60	20	18	15	13	10	5	-1
90	16	14	12	9	6	2	-5
120	13	11	9	6	3	0	-7
150	11	9	7	4	1	-2	-9
180	10	8	5	3	0	-4	-10

#### 4 结论

推导的浓缩清汁的颜色褐变动力学方程,

为生产和贮藏中的颜色指标控制提供有效的途径。在实际生产中要得到颜色较浅的产品,受热的情况和原料状况是主要的因素。

#### 参考文献

- 1 J. L. Toribio 等. 浓缩苹果汁在贮藏过程中的非酶褐变. 食品工业科技, 1986, (1): 52~58.
- 2 天津轻工业学院. 无锡轻工业学院. 食品生物化学. 轻工业出版社, 1985.
- 3 Owen R. Fennema 编著. 王璋等译. 食品化学. 轻工业出版社, 1991, 762~769.
- 4 范进填. 食品营养损失动力学和变温条件下营养损失的预测, 广州食品工业科技, 1990, (1): 16~18.
- 5 刘珍. 化验员读本(下册). 化学工业出版社, 1983.
- 6 浙江大学普通化学教研组. 普通化学. 高等教育出版社, 1985.
- 7 [苏]И. Б. 梅特利茨基著, 刘慕春等译. 水果和蔬菜的生物化学基础. 科学出版社, 1988.
- 8 杜朋. 果蔬汁饮料工艺学. 农业出版社, 1992, 273~274, 526~527.
- 9 Hąns J. Bielig, Joachim Werner 编写. 果汁加工. 中国对外翻译出版公司, 1986, 47~48.

## 用正交法探讨苦荞麦茎及籽壳中总黄酮(芦丁)的乙醇提取工艺

贾冬英 乔玉兰 四川联合大学(西区)食品系 610065

谭 敏 贵州毕节地区科委

**摘 要** 采用正交试验,对苦荞麦茎及籽壳中黄酮类物质(芦丁)的乙醇提取工艺进行了系统研究,优选了工艺参数。结果表明:用 20~30 倍原料重的 65%乙醇溶液,在 70~75℃浸提 4~6h 为最佳条件。

**关键词** 苦荞麦 黄酮类物质(芦丁) 正交试验

苦荞麦为蓼科植物,主要生长在我国西南山区,具有药食同源性。苦荞麦的籽粒、根、茎、

叶及花都含有黄酮类物质,其主要成分为芦丁,芦丁含量占总黄酮的 70%~90%<sup>[1~3]</sup>。芦丁又