

呼丽萍,张玲玲,高义霞.大樱桃汁维生素 C 热降解动力学研究[J].江苏农业科学,2016,44(11):293-296.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.11.088

# 大樱桃汁维生素 C 热降解动力学研究

呼丽萍<sup>1,2</sup>,张玲玲<sup>1</sup>,高义霞<sup>1</sup>

(1.天水师范学院生物工程与技术学院,甘肃天水 741001; 2.甘肃省大樱桃技术研究中心,甘肃天水 741001)

**摘要:**研究了大樱桃汁贮藏、加热过程中还原型维生素 C(AA)、氧化型维生素 C(DHA)的降解及加热温度、贮藏温度与贮藏时间的关系,建立其降解动力学模型。结果表明,还原型维生素 C 降解符合零级反应动力学,氧化型维生素 C 降解符合一级反应动力学。随着温度的升高还原型维生素 C 含量逐渐减少,而氧化型维生素 C 含量逐渐增加。AA、DHA 活化能分别为 10.741 6、1.824 0 kJ/mol。

**关键词:**大樱桃汁;维生素 C;热降解;动力学

**中图分类号:** TS275.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)11-0293-03

大樱桃色艳味美、营养丰富、成熟期早、需求量大,是北方落叶果树中上市最早、效益最高的水果<sup>[1]</sup>。每 100 g 大樱桃维生素 C 含量为 10~15 mg<sup>[2]</sup>。维生素 C 是一种人体必需的营养元素,水果和蔬菜中的维生素 C 具有抗氧化作用,有利于防止人体衰老<sup>[2-3]</sup>、促进胶原蛋白合成、提高机体免疫力等重要生理功能。相关研究表明,维生素 C 能有效预防心脏病、神经系统病变和癌症<sup>[4]</sup>,并对动脉硬化症引起的原发性高血压和非胰岛素依赖性糖尿病有较好的缓解和抑制作用<sup>[5]</sup>,有关维生素 C 研究日益受到人们的普遍关注。然而,由于维生素 C 极不稳定,贮藏过程中易导致维生素 C 降解<sup>[6]</sup>,因此,深入研究水果中维生素 C 的降解规律及相关动力的变化机制对控制水果加工中维生素 C 损失具有重要意义。维生素 C 包括还原型维生素 C(ascorbic acid, AA)和氧化型维生素 C(dehydroascorbic acid, DHA)2 种形式,这 2 种维生素 C 在不同水果中所占比例有较大差别,且 AA 与 DHA 能逆转化。DHA 具有 AA 80% 的生理活性<sup>[7-8]</sup>。维生素 C 降解易受温度的影响,其降解速度与温度密切相关<sup>[9-10]</sup>。目前,维生素 C 的降解动力学研究主要集中在对 AA 含量变化的分析上<sup>[11-14]</sup>,而且大多集中在猕猴桃汁<sup>[15-16]</sup>、草莓汁<sup>[17]</sup>、山楂汁<sup>[18]</sup>、橘汁<sup>[19]</sup>等的研究上,对大樱桃汁中维生素 C 的热降解规律未见报道。本试验通过研究不同加热温度以及不同贮藏温度对大樱桃汁贮藏过程中 AA、DHA 的影响,建立大樱桃浑浊汁贮藏过程中 AA、DHA 降解动力学模型,为有效控制大樱桃浑浊汁贮藏中 AA、DHA 的降解过程并为延长其贮藏期提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

大樱桃采自植物园,品种:拉宾斯。贮藏 1 个月后进行试验。

收稿日期:2015-09-08

基金项目:国家自然科学基金(编号:81360619)。

作者简介:呼丽萍(1962—),女,甘肃天水人,研究员,研究方向为果树学。E-mail:egaaxy@yeah.net。

### 1.2 试剂

硫酸、2,4-二硝基苯肼、草酸、硫脲、维生素 C、活性炭、淀粉、盐酸、碘酸钾等,均为分析纯。

### 1.3 仪器与设备

AL204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)、UV-9600 紫外分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司)、榨汁机等。

### 1.4 方法

**1.4.1 不同温度对大樱桃维生素 C 降解速率的影响** 挑选大小均匀一致的新鲜大樱桃果实,去核后,分别称取 70 g 果肉,加入 70 mL 2% 草酸溶液磨成浆,分别迅速倒入 150 mL 的锥形瓶中置于常温及 30、40、50、60、70 ℃ 的水浴锅中,分别于 30、60、120、180、240 min 后测定大樱桃汁中总维生素 C(TAA)的含量。再分别称取 40 g 果肉,加入适量 2% 盐酸溶液磨成浆后定容于 250 mL 的容量瓶中,分别迅速倒入 500 mL 的锥形瓶中置于常温及 30、40、50、60、70 ℃ 的水浴锅中,于 30、60、120、180、240 min 后测定大樱桃汁 AA 的含量。所有试验均重复 3 次,数据取其平均值。

**1.4.2 贮藏温度对大樱桃维生素 C 降解的影响** 如“1.4.1”节制备大樱桃汁分别保存于 4、10、25、35 ℃ 的温度下,每隔 2 d 后测定 1 次大樱桃汁中 TAA、AA 的含量。所有试验均重复 3 次,数据取其平均值。

**1.4.3 维生素 C 测定方法** TAA 测定采用 2,4-二硝基苯肼法<sup>[20]</sup>;AA 测定采用碘量法<sup>[21]</sup>;DHA 含量测定方法:DHA 含量 = TAA 含量 - AA 含量。

## 2 动力学理论

### 2.1 动力学方程

在食品贮藏和加工过程中,很多的营养成分会受到各种因素的影响而发生降解,这些降解反应的模型基本上符合零级或一级动力学模型,下面 2 个式子可以用来描述此模型。公式(1)为零级动力学模型,公式(2)为一级动力学模型<sup>[22-24]</sup>。

$$f(c) = f(c_0) - kt; \quad (1)$$

$$f(c) = f(c_0) \exp(-kt)。 \quad (2)$$

式中: $f(c)$  为反应物在时间为  $t$  时刻的含量 (mg/100 g); $f(c_0)$  为反应物在  $t=0$  时的含量 (mg/100 g); $t$  为反应时间 (d); $k$  为在相应贮藏条件下反应物降解反应相关速率常数。

2.2 反应半衰期

当反应物有一半消耗掉时,即  $f(c) = f(c_0)/2$  时,所需要的反应时间  $t_{1/2}$  称为反应的半衰期。由式(1)得,零级反应的半衰期表示式为:

$$t_{1/2} = f(c_0)/2k; \tag{3}$$

由式(2)得,一级反应的半衰期表示式为:

$$t_{1/2} = \ln 2/k。 \tag{4}$$

2.3 阿累尼乌斯经验公式

温度  $T$  对反应速率的影响集中反映在对速率常数  $k$  的影响上,阿累尼乌斯(Arrhenius)就在总结大量试验结果的基础上,提出了一则经验公式,称 Arrhenius 经验公式<sup>[23-24]</sup>,即:

$$k = A \times \exp(-E_a/RT)。 \tag{5}$$

式中: $A$  为“指前因子”,对于指定反应, $A$  是与反应物质量和反应温度均无关系的常数; $E_a$  为“活化能”,有时也称为“阿累尼乌斯活化能”,同样,对于指定反应, $E_a$  是既与反应物含量无关又与反应温度无关的常数; $R$  为气体常数,即 8.314 J/(mol·K); $T$  为热力学温度(K)。

3 结果与分析

3.1 贮藏温度对大樱桃汁 AA、DHA 降解的影响

影响果汁营养价值的重要化学成分是维生素 C,大樱桃汁在不同温度下贮藏 AA、DHA 的含量随时间的变化趋势见图 1。

在贮藏过程中大樱桃汁中 AA 的稳定性较差,随贮藏时间的延长,AA 的含量逐渐减少;贮藏温度越高,AA 降解的速

度越快(图 1-A)。相反,不同贮藏温度条件下,大樱桃汁中 DHA 的含量随着时间的延长逐渐增大,贮藏温度越高,DHA 含量增加速度越快(图 1-B)。

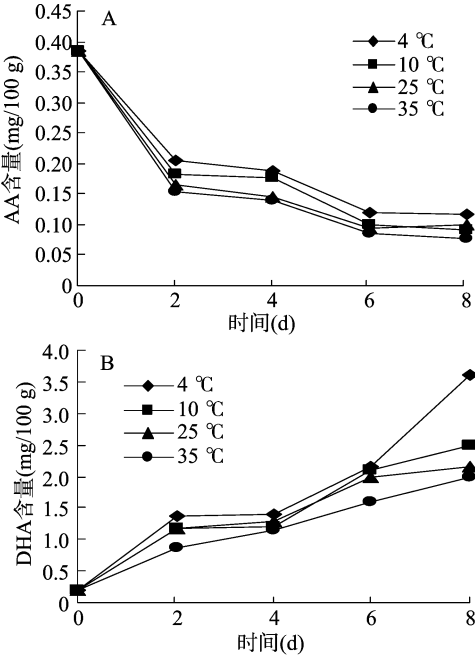


图1 不同贮藏温度下大樱桃汁 AA、DHA 含量随时间的变化趋势

3.2 贮藏中 AA、DHA 的降解速率及反应级数

假设在本试验中 AA、DHA 降解符合零级或一级反应规律,根据试验数据由公式(1)、公式(2)计算大樱桃汁贮藏过程中 AA、DHA 在相应反应级数下的降解速率  $k$ ,并进行线性回归分析,得相关系数,结果见表 1。

表 1 不同贮藏温度下 AA、DHA 的零级和一级反应速率常数及相关系数

热力学 温度 (K)	AA				DHA			
	零级反应		一级反应		零级反应		一级反应	
	速率常数 $k$	决定系数 $r^2$	速率常数 $k$	决定系数 $r^2$	速率常数 $k$	决定系数 $r^2$	速率常数 $k$	决定系数 $r^2$
277	0.008 7	0.835 0	0.022 0	0.489 9	0.022 0	0.198 2	0.037 2	0.703 3
283	0.009 9	0.801 8	0.027 2	0.645 2	0.155 7	0.477 2	0.038 1	0.797 6
298	0.011 7	0.861 5	0.038 5	0.827 5	0.034 2	0.677 3	0.040 5	0.835 8
308	0.012 1	0.843 7	0.038 6	0.767 8	0.016 3	0.678 1	0.264 6	0.830 6

在一定温度下,通过比较 AA 和 DHA 相应反应级数下的降解速率常数  $k$  来判断降解反应的快慢,比较 AA 和 DHA 零级和一级反应回归决定系数  $R^2$  来推断反应级数,回归决定系数  $R^2$  较高的说明反应符合此级数<sup>[25]</sup>。从表 1 可以看出,在相应温度下,DHA 零级和一级反应方程的降解速率常数  $k$  在 277、283、298 K 时均大于 AA 的降解速率常数,所以 DHA 要比 AA 降解得快;AA 零级反应的决定系数  $R^2$  均大于其一级反应的决定系数  $R^2$ ,而 DHA 零级反应的决定系数  $R^2$  均小于其一级反应的决定系数  $R^2$ ,所以大樱桃汁在贮藏过程中 AA 符合零级反应,DHA 符合一级反应。

3.3 AA、DHA 降解反应的半衰期( $t_{1/2}$ )活化能( $E_a$ )

由公式(4),按表 1 中 AA 的零级反应速率常数计算在贮藏中 AA 的半衰期,按 DHA 一级反应速率常数计算在贮藏中 DHA 的半衰期,结果见表 2。

Arrhenius 公式两边同取对数可得:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT。 \tag{6}$$

根据上式,分别用 AA 零级反应速率常数的对数  $\ln k$  与贮藏温度的倒数  $1/T$  作图,用 DHA 一级反应速率常数的对数  $\ln k$  与贮藏温度的倒数  $1/T$  作图,结果见图 2。由直线的斜率和截距分别求得其活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ <sup>[17]</sup>,结果见表 2。

表 2 大樱桃汁 AA、DHA 降解半衰期、活化能和指前因子

热力学 温度 (K)	AA			DHA		
	$t_{1/2}$ (d)	$E_a$ (kJ/mol)	$A$	$t_{1/2}$ (d)	$E_a$ (kJ/mol)	$A$
277	22	10.741 6	$5.7471 \times 10^4$	3	1.824	1.867
283	19	10.741 6	$5.7471 \times 10^4$	4	1.824	1.867
298	17	10.741 6	$5.7471 \times 10^4$	3	1.824	1.867
308	16	10.741 6	$5.7471 \times 10^4$	10	1.824	1.867

从表 2 可以看出,大樱桃汁贮藏过程中 AA 的活化能  $E_a$  为 10.741 6 kJ/mol,DHA 的活化能  $E_a$  为 1.824 kJ/mol。比红

枣汁<sup>[5]</sup>、猕猴桃汁<sup>[15]</sup>反应活化能小得多,说明大樱桃汁中维生素 C 的热稳定性要比红枣汁、猕猴桃汁中维生素 C 的热稳定性差。通常情况下,化学反应的活化能  $E_a$  在 40 ~ 400 kJ/mol 的范围内,活化能  $E_a$  越小,化学反应越易进行。当  $E_a < 42$  kJ/mol,反应速度非常快,  $E_a > 400$  kJ/mol,反应速度非常慢<sup>[9-10]</sup>。说明在大樱桃贮藏过程中 AA、DHA 均易发生降解反应,而 AA 要比 DHA 降解得慢。

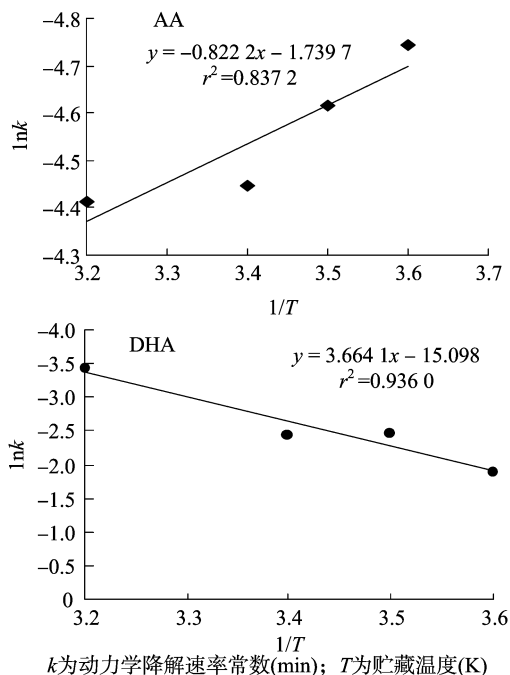


图2 在贮藏条件下大樱桃汁中 AA、DHA 降解的 Arrhenius 关系曲线

### 3.4 大樱桃汁贮藏期 AA、DHA 的降解动力学模型

根据大樱桃汁在贮藏过程中 AA、DHA 的变化,由公式(1)和公式(5)可得到大樱桃汁贮藏过程中 AA 降解零级动力学模型:

$$t = \frac{f(c) - f(c_0)}{A \times \exp(-E_a)/RT} \quad (7)$$

式(2)两边取对数后和式(5)可得到大樱桃汁贮藏过程中 DHA 降解一级动力学模型:

$$t = \frac{\ln f(c_0) - \ln f(c)}{A \times \exp(-E_a)/(RT)} \quad (8)$$

将 AA、DHA 的活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$  和  $R = 8.314$  J/(mol/K) 代入上式可得:

$$t = \frac{f(c) - f(c_0)}{5.7471 \times 10^4 \times \exp(-1.292)/T} \quad (9)$$

$$t = \frac{\ln f(c_0) - \ln f(c)}{1.824 \times \exp(-1.737)/T} \quad (10)$$

式(9)为樱桃汁 AA 的降解动力学模型,式(10)为大樱桃汁 DHA 的降解动力学模型,从公式(9)和公式(10),可以通过大樱桃汁中 AA 或 DHA 的最初含量和残留量算出贮藏期,也可以通过贮藏时间算出大樱桃汁中的 AA 或 DHA 的残留量<sup>[17]</sup>。大樱桃汁中维生素 C 的含量少,而且稳定性差,这可能是由于本试验用的樱桃贮藏时间太长,维生素 C 损失较多,也有可能是因为大樱桃本身含的抗氧化物质太少。

### 3.5 不同加热温度对大樱桃汁 AA、DHA 降解的影响

不同温度下 AA 和 DHA 含量随时间变化趋势见图3。在不同温度条件下大樱桃汁中 AA 的含量随着时间的延长而逐渐降低,随加热时间的延长,AA 的含量逐渐降低。加热温度越高,AA 降解的速度越快(图3-A)。相反,不同加热温度条件下,大樱桃汁中 DHA 的含量随着时间的延长逐渐增大,加热温度越高 DHA 含量增加速度越快(图3-B),原因可能是由于 AA 降解的速率大于 DHA 降解的速率所致,所以 DHA 的含量逐渐增大。

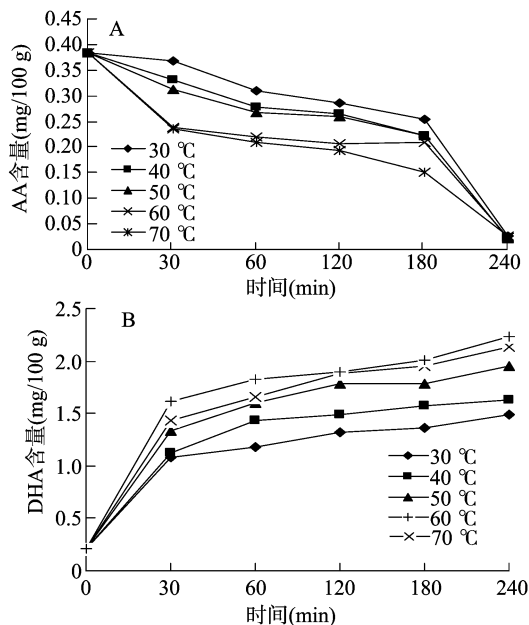


图3 不同温度下大樱桃汁中 AA、DHA 含量随时间变化趋势

## 4 结论

研究表明,大樱桃汁在贮藏过程中 AA 降解符合零级反应方程,而 DHA 降解符合一级反应方程。贮藏温度对大樱桃汁中 AA、DHA 的降解速率影响显著,贮藏温度升高,其降解速率明显增大,AA 降解零级动力学模型、DHA 降解一级动力学模型可以作为选择大樱桃汁贮藏温度的依据。不同加热温度对大樱桃汁中 AA、DHA 的降解速率影响显著,但其反应机制还有待进一步研究。

### 参考文献:

- [1]张洪胜,于永理. 优良大樱桃品种简介[J]. 北方果树,1994(4): 32-35.
- [2]宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:306-310.
- [3]袁建平,陈峰. 维生素C降解产物中糠醛的 HPLC 测定[J]. 中国医药工业杂志,1997,28(4):171-172.
- [4]田洪磊,田呈瑞. 草莓清汁加工过程中的 VC 损失及保护研究[J]. 冷饮与速冻食品工业,2004,10(3):23-25.
- [5]张静,曹炜,曹艳萍,等. 红枣汁中维生素 C 热降解的动力学研究[J]. 农业工程学报,2008,24(6):295-298.
- [6]董月菊,张玉刚,戴洪义. 苹果汁中维生素 C 热降解动力学研究[J]. 中国食品学报,2012,12(4):84-89.
- [7]高愿军,熊卫东,许克勇,等. 草莓加工中还原型 V<sub>C</sub> 和氧化型 V<sub>C</sub>

姚芳,肖香,董英. 响应面法优化具有抑菌活性的大麦乳酸菌发酵工艺[J]. 江苏农业科学,2016,44(11):296-301.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.11.089

# 响应面法优化具有抑菌活性的大麦乳酸菌发酵工艺

姚芳<sup>1,2</sup>,肖香<sup>2</sup>,董英<sup>2</sup>

(1. 江苏农牧科技职业学院,江苏泰州 225300; 2. 江苏大学食品与生物工程学院,江苏镇江 212013)

**摘要:**通过单因素试验探讨了乳酸菌添加量、发酵温度、发酵时间、料液比、提取液对大麦乳酸菌发酵物抑菌效果的影响;并以大肠杆菌为指标菌,进一步通过响应面分析对大麦乳酸菌发酵液抑菌效果的发酵条件进行优化。结果表明,大麦乳酸菌发酵液最佳抑菌效果出现在料液比 1:7(g:mL)、发酵温度 30.5℃、菌种添加量 27.5 g/kg、发酵时间 25.5 h。在此条件下,抑菌圈直径为 17.52 mm,与模型预测值 17.56 mm 基本一致。

**关键词:**大麦;乳酸菌;抑菌活性;发酵条件

**中图分类号:** TS201.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)11-0296-06

微生物污染导致的食品腐败变质,是食品贮藏保鲜过程中的关键问题。目前延长食品保藏期的主要方法是添加化学防腐剂或一些物理方法,如干燥、冷藏、热处理等<sup>[1]</sup>。而物理的保藏方法强度过大会降低食品品质,已知的化学防腐剂具有一定危害,因此生物防腐成为研究热点。近年来,乳酸菌的生物转化功能越来越受到人们关注,尤其是其代谢产物的抑菌功能<sup>[2-3]</sup>。

大麦是我国传统的药食兼用作物,产量位居世界粮食作

物第4位,但我国大麦的主要用途是啤酒酿造和饲料工业,仅有 10% 左右的大麦用于食用,利用率十分低下<sup>[4]</sup>。已有研究表明,大麦含有  $\beta$ -葡聚糖、黄酮、多酚类化合物、大麦芽碱等多种活性成分,具有清除自由基、抗衰老、抑菌、降血糖、降血脂、抗癌等功能<sup>[4-6]</sup>。但是,目前有关大麦微生物转化利用的研究较少,其活性功能尚不明确。大麦是乳酸菌发酵的良好基质<sup>[7]</sup>,经乳酸菌发酵后大麦中叶酸、 $\gamma$ -氨基丁酸、可溶性膳食纤维等营养活性成分含量显著升高<sup>[8]</sup>;大麦中含有的多酚类物质<sup>[9]</sup>经乳酸菌发酵后,由结合态转化为游离态,从而发酵产物的多酚明显增加<sup>[10]</sup>。Funamoto 等发现,大麦烧酒蒸馏后的残留物具有抗肿瘤和免疫活性<sup>[11-12]</sup>;Baek 等发现,用 2 株乳酸菌发酵大米粉制作的年糕,其发酵产物对霉菌具有抑制作用<sup>[13]</sup>,Ross 等认为,乳酸菌发酵碳水化合物能够产生丰富的有机酸类(如乳酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、香草酸等),能够抑制部分致病菌及腐败菌的生长<sup>[14-15]</sup>。这些酸的抑菌效果是通过降低体系 pH 值、抑制菌体生长和代谢而实现的<sup>[16]</sup>。

收稿日期:2016-03-11

基金项目:江苏省普通高校研究生科研创新计划(编号:CXZZ13-0694);江苏农牧科技职业学院科研课题(编号:NSFYB1304)。

作者简介:姚芳(1980—),女,四川仪陇人,博士研究生,讲师,主要从事食品功能成分提取及其生物活性研究。E-mail:46268809@qq.com。

通信作者:董英,教授,主要从事食品营养与安全研究。Tel:(0511)88797202;E-mail:ydong@ujs.edu.cn。

- 变化的研究[J]. 中国农业科学,2004,37(5):773-775.
- [8] 王玉瑾. 水果在加工存放过程中还原型和氧化型 V<sub>C</sub> 含量的变化[J]. 食品科学,1995,16(3):8-9.
- [9] 朱丹,卢立新. 绿茶中维生素 C 氧化动力学模型研究[J]. 食品与生物技术学报,2007,26(3):66-69.
- [10] 高梦祥,喻萍萍. 苹果中维生素 C 氧化动力学模型研究[J]. 长江大学学报:自然科学版,2008,5(3):69-71.
- [11] 刘云,徐良,张旦民. 酸枣汁 V<sub>C</sub> 降解动力学研究[J]. 食品科学,1987(12):1-4.
- [12] 焦凌霞,李保国,高愿军,等. 水果加工中热烫处理对 V<sub>C</sub> 保存率的影响[J]. 河南职业技术学院学报,2004,32(1):42-44.
- [13] 朱维军,陈月英. 大枣加工中氧化型维生素 C 和还原型维生素 C 的变化[J]. 果树学报,2006,23(3):465-467.
- [14] 陆道礼. 草莓汁加工贮藏过程中维生素 C 变化规律的研究[J]. 粮油加工与食品机械,2004(8):61-62.
- [15] 高愿军,郝莉花,张鑫,等. 猕猴桃汁维生素 C 降解动力学研究[J]. 农业工程学报,2006,22(5):157-160.
- [16] 焦凌霞,高愿军. 温度对猕猴桃 V<sub>C</sub> 降解途径和降解速度影响的研究[J]. 安徽农业科学,2006,34(12):2847-2850.

- [17] 王梦泽,薛少平,王佳,等. 草莓浑浊汁维生素 C 降解动力学模型[J]. 农业工程学报,2010,26(3):353-357.
- [18] 詹耀轩,高晗,高愿军,等. 山楂汁贮藏中 V<sub>C</sub> 降解规律研究[J]. 河南农业科学,2007(3):82-84.
- [19] 高愿军. 水果加工中还原型 V<sub>C</sub> 与氧化型 V<sub>C</sub> 变化及控制研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2004.
- [20] 羊金梅,覃超凤,余瑞林,等. 分光光度法测定梨和苹果中维生素 C 的含量[J]. 安徽医药,2005,9(3):205-206.
- [21] 库尔班江,赛丽曼. 碘量法测水果蔬菜中维生素 C 的含量[J]. 伊犁师范学院学报:自然科学版,2007(3):28-32.
- [22] 贺利锋,王金鹏,于博,等. 蔬菜品质相关酶高温瞬时失活动力学[J]. 农业工程学报,2009,25(9):339-344.
- [23] 佟懿,谢晶. 动力学模型预测鲳鱼货架寿命的实验研究[J]. 食品科学,2009,30(10):265-268.
- [24] 郭松年,董周永,孙海燕,等. 石榴汁花色苷热稳定性及其降解动力学研究[J]. 农业工程学报,2008,24(3):256-259.
- [25] Chen C R, Ramaswamy H S. Color and texture change kinetics in ripening bananas[J]. LWT - Food Science and Technology, 2002, 35(5):415-419.