

# 赤藓糖醇对柠檬汁饮料中 维生素 C 保护作用的研究

高圣君<sup>1,2</sup>, 茅俊<sup>3</sup>

(1.光明乳业股份有限公司光明乳业研究院,上海 200436;

2.乳业生物技术国家重点实验室,上海 200436;

3.嘉吉投资(中国)有限公司,上海 200333)

**摘要:**本文以柠檬汁饮料作为实验材料,采用调节温度的方法对维生素 C 的热降解进行动力学研究。在建立动力学模型的基础上,通过速率常数、反应活化能等动力学参数,来探究柠檬汁饮料中赤藓糖醇的加入对维生素 C 的保护作用。研究表明:柠檬汁饮料在贮藏过程中,维生素 C 对热不稳定,其热力学降解符合一级反应动力学模型;在本次实验中,1%~3% 赤藓糖醇浓度的加入均有助于减缓维生素 C 的降解速率。其中,当赤藓糖醇添加浓度为 2% 时,维生素 C 降解反应活化能达到最大,为 75.47kJ/mol,比对照高出了 9.79kJ/mol。因此,赤藓糖醇在一定程度上能够起到对维生素 C 的保护作用。

**关键词:**维生素 C,赤藓糖醇,柠檬汁饮料,降解,动力学模型

## Study on the protective effect of erythritol on vitamin C in lemon juice

GAO Sheng-jun<sup>1,2</sup>, MAO Jun<sup>3</sup>

(1.Bright Dairy Research Institute, Bright Dairy & Food Co., Ltd., Shanghai 200436, China;

2.State Key Laboratory of Dairy Biotechnology, Shanghai 200436, China;

3.Cargill Investments(China) Co., Ltd., Shanghai 200333, China)

**Abstract:** Using lemon juice as raw material, the thermal degradation kinetics of vitamin C was studied by changing temperature. On the basis of that, the research of protective effect of erythritol which was added in the lemon juice on vitamin C was carried out through some kinetic parameters such as reaction rate constant and activation energy. The results showed that vitamin C in the lemon juice was unstable with heat treatment in the process of storage, its degradation obeyed first order reaction kinetic model. In this experiment, 1% ~ 3% adding concentrations of erythritol could slow down the degradation rate of vitamin C. When its concentration was 2%, the degradation reaction activation energy of vitamin C reached the most (75.47kJ/mol), which was 9.79kJ/mol higher than that of control. Therefore, to some extent, erythritol could protect vitamin C from degrading.

**Key words:** vitamin C; erythritol; lemon juice; degradation; kinetic model

中图分类号: TS255.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)03-0049-04

果汁饮料中的维生素 C 是人体日常所需的重要营养成分之一,但由于其不稳定,易受到存放环境例如温度、光照以及果汁内部体系 pH 等条件的影响<sup>[1-2]</sup>,从而引起氧化反应,产生大量的自由基,因而造成维生素 C 的氧化分解。赤藓糖醇作为近年来倍受推广的一种新型天然甜味剂,由于其甜味纯正,并且无不良苦后味,同时拥有热量低、耐受量高、体内代谢不引起血糖波动等生物学特性,因此,被广泛应用于饮料、糖果等食品工业中<sup>[3-4]</sup>。同时经研究发现<sup>[5]</sup>,赤藓糖醇还可作为抗氧化剂,能有效地清除自由基并抑制其生成。目前国内外对于赤藓糖醇在饮

料中的研究主要侧重于其作为新型甜味剂的应用,但对于赤藓糖醇的抗氧化功能在饮料中的研究还没有相关报道。因此,本文以柠檬汁饮料作为实验材料,通过建立维生素 C 热降解动力学模型<sup>[6-10]</sup>来探究赤藓糖醇对柠檬汁饮料中维生素 C 的保护作用。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与设备

蔗糖 上海耐金实业有限公司;柠檬酸 上海大鹰生物科技有限公司;浓缩柠檬汁 Cargill;赤藓糖醇 山东保龄宝生物股份有限公司;2,6-二氯靛酚 Johnson Matthey;草酸、抗坏血酸 国药集团化学试剂有限公司。

电子天平 PL3000 梅特勒-托利多仪器有限公司;手持式搅拌机 HR1364 飞利浦电子香港有限公司;超高温瞬时灭菌机 Q56834 阿姆菲尔德有限公

收稿日期:2013-07-12

作者简介:高圣君(1988-),男,硕士,研究方向:食品科学与工程。

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划课题(2012BAD28B07)。

司;恒温培养箱 LHS-250SC 上海一恒科技有限公司;pH计 DELTA320 梅特勒-托利多仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 柠檬汁饮料的制备 将浓缩柠檬汁 240g 溶于温水中,依次加入蔗糖 850g 和柠檬酸 16g 配制基础溶液 10L,然后加入不同量的赤藓糖醇,制备成浓度分别为 0%、1%、2%、3% 的 4 桶原料,在 100℃、5s 的条件下经 UHT 高温灭菌后,分别灌装于 250mL 的塑料瓶中,并根据实验要求在不同温度下贮藏。

1.2.2 柠檬汁饮料中维生素 C 热降解动力学研究 将不添加赤藓糖醇的试样分为三组,每组 11 个试样,分别置于 20、30、40℃ 的环境下贮藏,选择不同时间分别随机取样,测定其维生素 C 的含量,采用三组平行实验。

1.2.3 赤藓糖醇对维生素 C 降解速率的影响 将含有 1%~3% 不同赤藓糖醇浓度的试样放置于一定温度下,以赤藓糖醇的浓度分为三组,每组 11 个试样,选择不同时间测定各组试样中维生素 C 的含量,采用三组平行实验。

1.2.4 降解动力学方程 食品在加工和贮藏的过程中,其大多数营养物质都会受到各类因素的影响而造成降解。经研究证实<sup>[11]</sup>,这些成分发生降解反应的动力学方程基本符合零级或一级动力学反应模型,相关方程分别为:

$$f(c) = f(c_0) - kt$$

$$f(c) = f(c_0) \exp(-kt)$$

式中, $f(c)$  为反应物在时间为  $t$  时刻的质量浓度; $f(c_0)$  为反应物在  $t=0$  时的质量浓度; $k$  为在相应贮藏条件下反应物的降解速率常数; $t$  为反应时间。

Arrhenius 经验公式<sup>[8]</sup>是反映不同温度下的反应速率常数  $k$  随温度变化规律的方程,即:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

式中, $A$  为指前因子; $E_a$  为活化能; $R$  为理想气体常数; $T$  为绝对温度。对于指定反应, $A$  和  $E_a$  是既与反应物质量浓度无关,也与反应温度无关的常数。

1.2.5 维生素 C 浓度的测定 参考文献[12]的方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柠檬汁饮料中维生素 C 热降解动力学研究

经实验测定,得到不同温度下柠檬汁饮料中维生素 C 含量随时间的变化趋势,并对其进行拟合,拟合结果如图 1 所示。

可以从图 1 中看到,随着柠檬汁饮料贮藏时间的延长,维生素 C 的含量逐渐下降;并且伴随着温度的升高,其分解速率加快。在 20、30、40℃ 的环境条件下贮藏 16 周,维生素 C 的保存率分别为 60.82%、31.98%、8.48%。

拟合结果表明,柠檬汁饮料中维生素 C 在不同温度下的分解符合一级反应动力学模型,即:

$$f(c) = f(c_0) \exp(-kt) \quad \text{式(1)}$$

根据实验数据由式(1)计算维生素 C 在不同温度下的分解速率常数  $k$ ,并进行线性回归分析,结果

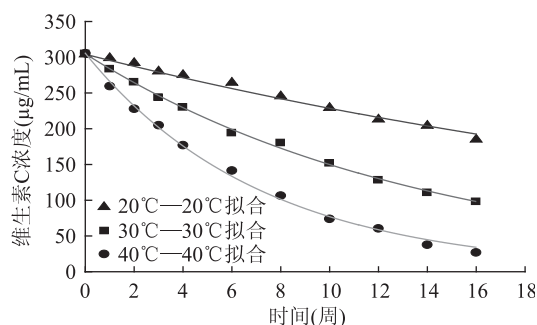


图 1 不同温度对柠檬汁饮料中维生素 C 浓度变化的影响

Fig.1 Effect of temperature on vitamin C concentration in lemon juice

见表 1。

表 1 不同温度下柠檬汁饮料中维生素 C 分解速率常数和回归系数

Table1 Values of reaction rate constant and regression coefficient of vitamin C degradation under different temperatures

绝对温度 (K)	速率常数 $k$ ( $d^{-1}$ )	回归系数 $R^2$
293	0.00408	0.9883
303	0.01018	0.9980
313	0.01981	0.9969

将 Arrhenius 方程左右两边同时取对数可得:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{式(2)}$$

根据上式(2),对维生素 C 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,如图 2 所示,由直线的斜率和截距分别求得其活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ ,结果见表 2。

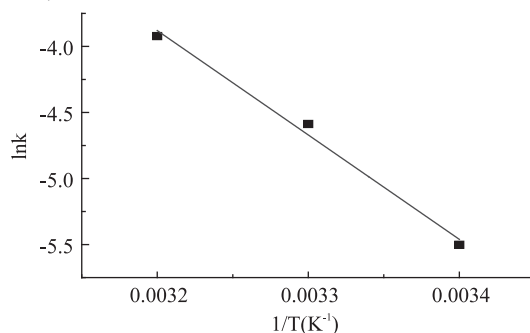


图 2  $\ln k$  与  $1/T$  的关系曲线

Fig.2 Relationship between  $\ln k$  and  $1/T$

表 2 柠檬汁饮料中维生素 C 热降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of vitamin C heat degradation in lemon juice

参数	$E_a$ (kJ/mol)	$A$	回归系数 $R^2$
参数值	65.68	$1.97 \times 10^9$	0.9836

通常认为化学反应的活化能  $E_a$  为 40~400kJ/mol,活化能  $E_a$  越小,反应越易进行。当  $E_a < 42$ kJ/mol 时,反应速率非常大;当  $E_a > 400$ kJ/mol 时,反应速率非常小<sup>[6]</sup>。从表 2 可知,柠檬汁饮料在贮藏过程中维生素 C 易发生降解反应。

### 2.2 赤藓糖醇对维生素 C 降解速率的影响

表3 不同条件下柠檬汁饮料中维生素 C 分解速率常数、活化能和指前因子  
Table 3 Values of reaction rate constant, activation energy and pre-exponential factor of vitamin C degradation under different conditions

赤藓糖醇添加量 (%)	$k_{20^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{d}^{-1}$ )	$k_{30^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{d}^{-1}$ )	$k_{40^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{d}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	A
1	0.00346	0.00922	0.01931	71.48	$1.78 \times 10^{10}$
2	0.00306	0.00821	0.01880	75.47	$7.95 \times 10^{10}$
3	0.00279	0.00691	0.01712	75.42	$6.92 \times 10^{10}$

在恒温条件下,经实验测定,得到柠檬汁饮料中不同赤藓糖醇添加量对维生素 C 含量随时间变化的影响,并对变化趋势进行拟合,拟合结果如图 3~图 5 所示。

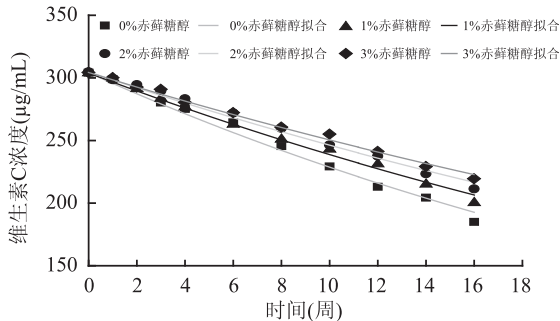


图3 赤藓糖醇添加量对柠檬汁饮料中维生素 C 浓度变化的影响(T = 20°C)

Fig.3 Effect of erythritol addition on vitamin C concentration in lemon juice (T = 20°C)

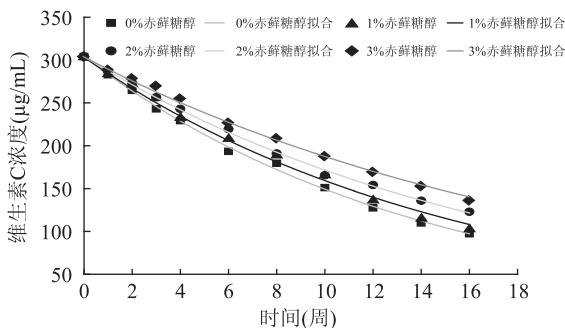


图4 赤藓糖醇添加量对柠檬汁饮料中维生素 C 浓度变化的影响(T = 30°C)

Fig.4 Effect of erythritol addition on vitamin C concentration in lemon juice (T = 30°C)

拟合结果表明,上述条件下柠檬汁饮料中维生素 C 随时间的降解速率符合一级反应动力学模型。可以从图 3~图 5 中看到,在恒温条件下,随着赤藓糖醇添加量的增多,维生素 C 的分解速率有所放缓,相比于对照(无添加),贮藏 16 周后维生素 C 的保存率均有不同程度的增长。根据上述实验数据由式(1)和式(2)计算维生素 C 在不同条件下的分解速率常数 k 以及相应的活化能  $E_a$  和指前因子 A,结果见表 2。

由表 2 可知,添加赤藓糖醇后柠檬汁饮料中维生素 C 发生降解反应的活化能均比未添加赤藓糖醇的试样(65.68kJ/mol)高,因此维生素 C 的降解反应与对照相比较难进行,并且随着赤藓糖醇添加浓度的提高,活化能基本呈上升趋势。其中,当赤藓糖醇

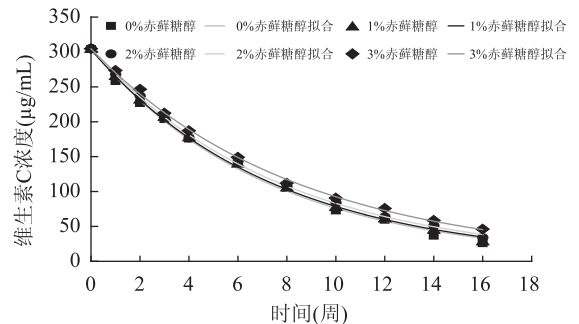


图5 赤藓糖醇添加量对柠檬汁饮料中维生素 C 浓度变化的影响(T = 40°C)

Fig.5 Effect of erythritol addition on vitamin C concentration in lemon juice (T = 40°C)

添加浓度为 2% 时,维生素 C 降解反应活化能达到最大,为 75.47kJ/mol,比对照高出了 9.79kJ/mol;但随着赤藓糖醇浓度的继续增加,反应活化能基本不变。综上所述,在柠檬汁饮料中加入赤藓糖醇确实能在一定程度上起到保护维生素 C 的作用。

### 3 结论

实验研究结果表明,柠檬汁饮料在贮藏过程中维生素 C 对热不稳定,温度对维生素 C 的降解符合一级反应动力学模型,随着贮藏温度的升高,维生素 C 的降解速率明显增大。赤藓糖醇作为一种能够抗氧化的甜味剂,通过建立动力学模型考察维生素 C 降解过程中的活化能、速率常数等动力学参数,发现它的加入确实能使维生素 C 的降解速度减缓,提高反应活化能,从而对维生素起到一定的保护作用。这也为赤藓糖醇在作为甜味剂的同时,其抗氧化作用在果汁饮料中的研究提供了一定的基础。

### 参考文献

[1] 李华. 维生素 C 稳定性研究[J]. 食品科学, 1989, 10(9): 3-5.  
 [2] 连子生, 梁洁红, 邓秀琼, 等. 维生素 C 在橙汁饮料中的稳定性[J]. 食品工业, 2000, 20(2): 14-15.  
 [3] 徐莹, 李景军, 何国庆. 赤藓糖醇研究进展及在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005(3): 92-95.  
 [4] Munro I C, Bernt W O, Lynch B S, et al. Erythritol: an interpretive summary of biochemical, metabolic, toxicological and clinical data[J]. Food and Chemical Toxicology, 1998, 36(12): 1139-1174.  
 [5] Hartog G J, Boots A W, Brouns F, et al. Erythritol is a sweet antioxidant[J]. Nutrition, 2010, 26(4): 449-458.

(下转第 58 页)



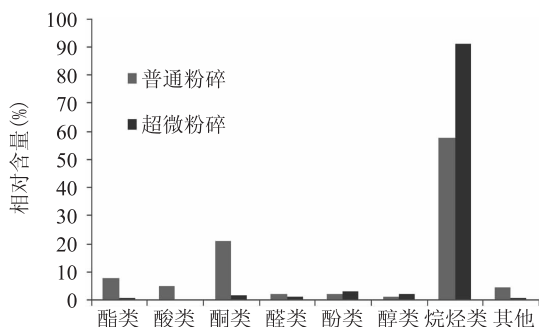


图3 变温压差膨化干燥普通粉碎

和超微粉碎冬枣粉的芳香成分的种类和相对含量

Fig.3 Species and relative amount of volatile compounds in ordinary and ultramicro jujube powder treated by explosion puffing drying

产品芳香成分基本一致。个别芳香物质的种类和含量略有差异,可能是受到干燥原理、干燥温度和干燥时间不同的影响。

### 3 结论

实验采用 SPME-GC-MS 结合法测定中短波红外干燥和变温压差膨化干燥的冬枣粉在超微粉碎前后芳香成分的变化,将检测到的芳香成分分为酯类,酸类,酮类,醛类,酚类,醇类,烷烃类和其他类八大类。中短波红外干燥冬枣粉共检测出 57 种芳香成分,普通粉碎冬枣粉检测到 38 种芳香成分,超微粉碎冬枣粉检测到 44 种芳香成分。变温压差膨化干燥冬枣粉共检测出 62 种芳香成分,普通粉碎冬枣粉检测到 35 种芳香成分,超微粉碎冬枣粉检测到 51 种芳香成分。两种不同干燥方式制备的枣粉在超微粉碎后酚类化合物,醇类化合物和烷烃类化合物的含量均有明显增加;酯类化合物、酸类化合物和醛类化合物的含量均有明显降低。冬枣粉经超微粉碎后,新产生的芳香物质主要有甲基庚烯酮,苯甲醛,反式-2,4-庚二烯醛,2,6,10-三甲基十五烷,正十八烷,2,2,5-三甲基癸烷,萘。消失的芳香物质主要有邻苯二甲酸二异丁酯,壬酸,7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)-6,9-二烯-2,8-二酮和2,2,4-三甲基己烷。总体来说,超微粉碎后枣粉的香气变化明显,具体机理还有待进一步研究。

### 参考文献

[1] 王亮,张慤,孙金才,等.牡蛎壳超微粉碎工艺及粉体性质

(上接第 51 页)

[6] 郭庆启,张娜,王硕,等.蓝靛果汁维生素 C 热降解动力学的研究[J].食品工业科技,2012,33(8):179-182.

[7] Polydera A C, Stoforos N G, Taoukis P S. Comparative shelf life study and vitamin C loss kinetics in pasteurised and high pressure processed reconstituted orange juice[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 60(1): 21-29.

[8] 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):353-356.

[9] Vieira M C, Teixeira A, Silva C L. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuacu

[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(1): 58-61.

[2] Zhao X Y, Yang Z B, Gai G S, et al. Effect of superfine grinding on properties of ginger powder [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91: 217-222.

[3] 鲁周民, 闫忠心, 刘坤, 等. 不同温度对干制红枣香气成分的影响[J]. 深圳大学学报: 理工版, 2010, 27(4): 490-495.

[4] 毕金峰, 于静静, 丁媛媛, 等. 固相微萃取 GC-MS 法测定不同干燥方式下枣产品的芳香成分[J]. 现代食品科技, 2011, 27(3): 354-360.

[5] 闫忠心, 鲁周民, 刘坤, 等. 干制条件对红枣香气品质的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 389-392.

[6] 苗志伟, 刘玉平, 李建华, 等. 酸枣粉中挥发性香气成分的提取与分析[J]. 精细化工, 2010, 27(11): 1086-1093.

[7] 胡国栋. 固相微萃取技术的进展及其在食品分析中应用的现状[J]. 色谱, 2009, 27(1): 1-8.

[8] Oliveira R C S, Oliveira L S, Franca A S, et al. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(3): 257-261.

[9] 杜卫华, 杨性民, 肖功年, 等. 改善真空冷冻干燥豌豆复水性的工艺研究[J]. 食品科技, 2006, 31(2): 28-32.

[10] 李波, 芦菲, 王东玲. 平鲍菇干制的非硫护色方法研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 258-260.

[11] Zhang X, Jiang Y M, Peng F T, et al. Changes of aroma components in Hongdeng sweet cherry during fruit development [J]. Agricultural Sciences in China, 2007, 6(11): 1376-1382.

[12] 王淑贞, 赵峰, 祝恩元, 等. 枣果实中香气成分的研究[J]. 落叶果树, 2009, 41(6): 6-9.

[13] Dixon J, Hewett E W. Factors affecting apple aroma/flavor volatile concentration: A Review [J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2000, 28: 155-173.

[14] Bernalte M J, Hernandez M T, Vidal-aragon M C, et al. Physical, chemical, flavor and sensory characteristics of two sweet cherry varieties grown in 'valle del jerte' (spain) [J]. Journal of Food Quality, 2007, 22(4): 403-416.

[15] 张灵枝, 陈维信, 王登良, 等. 不同干燥方式对普洱茶香气的影响研究[J]. 茶叶科学, 2007, 27(1): 71-75.

[16] Wyllie S G, Leach D N. Sulfur-containing compounds in the aroma volatiles of melons [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40: 253-256.

(Theobroma grandiflorum) nectar [J]. Journal of Food Engineering, 2000, 43(1): 1-7.

[10] 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.

[11] Corrandini M G, Peleg M. Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat processes and storage with non-linear kinetic models [J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(1): 24-34.

[12] 尚远, 卢立新, 许文才. 橙汁饮料中维生素 C 的无氧分解动力学[J]. 食品工业科技, 2008, 29(10): 120-122.