

## 抗坏血酸在黄原胶体系中的降解动力学

贾润琪, 唐玉杰, 何伟炜, 宋萧萧, 殷军艺

### Degradation Kinetics of Ascorbic Acid in Xanthan Gum Solution

JIA Runqi, TANG Yujie, HE Weiwei, SONG Xiaoxiao, and YIN Junyi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024030137>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

紫甘蓝花色苷稳定性及热降解动力学研究

Stability and Degradation Kinetics of Anthocyanins from Red Cabbage

食品工业科技. 2021, 42(5): 51-59 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050071>

菊粉对刺云实胶-黄原胶复配体系质构和流变特性的影响

Effect of Inulin on Texture and Rheological Properties of Tara Gum and Xanthan Gum Compound System

食品工业科技. 2020, 41(5): 70-76 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.05.012>

脱脂椰蓉粉亚临界水降解动力学及产物形态研究

Degradation Kinetics and Product Morphology of Subcritical Water Degradation of Defatted Coconut Flour

食品工业科技. 2019, 40(6): 54-61 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.06.010>

黄原胶浓度对猪血浆蛋白-黄原胶基油凝胶结构及功能性质的影响

Effect of Xanthan Gum Concentration on Structure and Functional Properties of Porcine Plasma Protein-Xanthan Gum Oleogel

食品工业科技. 2024, 45(17): 95-104 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100006>

铁皮石斛花色苷稳定性及热降解动力学研究

Stability and Degradation Kinetics of Anthocyanins from *Dendrobium officinale*

食品工业科技. 2019, 40(16): 50-57 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.16.009>

黑果枸杞花色苷的提取、纯化及降解动力学研究

Study on Extraction, Purification and Degradation Kinetics of Anthocyanins from *Lycium ruthenicum*

食品工业科技. 2024, 45(6): 24-31 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023080105>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

贾润琪, 唐玉杰, 何伟炜, 等. 抗坏血酸在黄原胶体系中的降解动力学 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(3): 151–158. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030137

JIA Runqi, TANG Yujie, HE Weiwei, et al. Degradation Kinetics of Ascorbic Acid in Xanthan Gum Solution[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(3): 151–158. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030137

· 研究与探讨 ·

# 抗坏血酸在黄原胶体系中的降解动力学

贾润琪, 唐玉杰, 何伟炜, 宋萧萧, 殷军艺\*

(南昌大学食品科学与资源挖掘全国重点实验室, 中国-加拿大食品科学与技术联合实验室(南昌),  
江西省生物活性多糖重点实验室, 江西南昌 330047)

**摘要:** 抗坏血酸 (Ascorbic acid, AA) 会与多糖反应导致多糖的流变及结构特性发生变化, 然而这一反应过程中 AA 的降解特征及其降解动力学尚待进一步研究。本文以具有高黏性及良好稳定性的黄原胶 (Xanthan gum, XG) 作为多糖基构建模拟体系, 探究了不同底物浓度、反应温度以及添加  $H_2O_2$  或金属离子 ( $Fe^{2+}$  与  $Cu^{2+}$ ) 等反应条件下 AA 在 XG 溶液中的变化过程。结果表明, 相比于纯水体系, AA 在 XG 溶液中的降解程度更为显著, 1 mmol/L 的 AA 降解率在体系中存在 0.2% XG (w/v) 时由初始的 7.03% 增加至 11.72%; 提高反应温度也会加速 AA 与 XG 的反应, 90 °C 加热处理 1 h 会导致 AA 降解率增加至 45.59%; AA 在该体系下的降解过程符合二级反应动力学规律。添加  $H_2O_2$  以及金属离子 ( $Fe^{2+}$  与  $Cu^{2+}$ ) 会明显加速 AA 的降解, 而 XG 溶液体系会减弱金属离子对 AA 的降解效果, 故而金属离子与 XG 对 AA 的降解具有拮抗作用。因此, AA 在纯水中加热会发生降解, 而添加 XG 以及  $H_2O_2$  与金属离子 ( $Fe^{2+}$  与  $Cu^{2+}$ ) 均会改变 AA 的降解速率, 以上结果为控制食品加工过程中 AA 的降解提供了重要的数据支持。

**关键词:** 抗坏血酸, 黄原胶, 高效液相色谱, 降解动力学

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)03-0151-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030137

本文网刊:



## Degradation Kinetics of Ascorbic Acid in Xanthan Gum Solution

JIA Runqi, TANG Yujie, HE Weiwei, SONG Xiaoxiao, YIN Junyi\*

(State Key Laboratory of Food Science and Resources, China-Canada Joint Laboratory of Food Science and Technology (Nanchang), Key Laboratory of Bioactive Polysaccharides of Jiangxi Province, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Ascorbic acid (AA) reacts with polysaccharides, resulting in changes in the rheological and structural properties of the polysaccharides. However, the degradation characteristics of AA and its degradation kinetics during this reaction require further investigation. In this study, xanthan gum (XG), a highly viscous and stable polysaccharide, was employed as the polysaccharide base for the construction of a simulation system. The changes of AA in XG solutions were investigated under varying substrate concentrations, reaction temperatures, and reaction conditions, including the addition of  $H_2O_2$  or metal ions ( $Fe^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ ). The results showed that the degradation of AA within XG solution surpassed that in pure water. Particularly, the degradation rate of AA, which was originally 7.03% in the absence of XG, increased to 11.72% when 0.2% XG (w/v) was present in the system at a concentration of 1 mmol/L. In addition, elevated reaction temperature accelerated the reaction between AA and XG, leading to a degradation rate of AA increased to 45.59% after heating at 90 °C for 1 h. The degradation process of AA in this system followed the second-order reaction kinetics equation. The presence of  $H_2O_2$  and metal ions ( $Fe^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ ) notably accelerated AA degradation, whereas the XG solution system attenuated the degradation impact of metal ions on AA. It was found that the degradation of AA by metal ions and XG was antagonistic. In conclusion, thermal treatment of AA in pure water induced its degradation, with the addition of XG,  $H_2O_2$ , and metal ions ( $Fe^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ ) significantly affected the degradation rate of AA. These findings hold significance for the regulation of AA

收稿日期: 2024-03-11

基金项目: 国家自然科学基金 (31871755)。

作者简介: 贾润琪 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: [guarantee\\_jia@163.com](mailto:guarantee_jia@163.com)。

\* 通信作者: 殷军艺 (1986-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品复杂碳水化合物、食品化学与营养学, E-mail: [yinji@ncu.edu.cn](mailto:yinji@ncu.edu.cn)。

degradation in food processing contexts.

**Key words:** ascorbic acid; xanthan gum; high performance liquid chromatography; degradation kinetics

抗坏血酸(Ascorbic acid, AA)即维生素 C, 属于人体必需的营养素之一, 参与体内多种重要的生命活动<sup>[1]</sup>, 如胶原蛋白的合成、多巴胺的转化、亚铁离子的氧化等<sup>[2-3]</sup>。同时 AA 也是一种常见的食品添加剂, 在果蔬汁饮料、葡萄酒<sup>[4]</sup>等产品中发挥抗氧化作用<sup>[5-6]</sup>。例如, AA 在苹果汁中的添加能够抑制多酚氧化酶引起的褐变<sup>[7]</sup>。AA 因其较高的反应活性, 在有氧与无氧的反应过程中均会发生降解<sup>[8-9]</sup>, 其降解过程涉及多种氧化、还原和分子间重排的反应<sup>[10]</sup>, 并且受到底物浓度、氧分压与温度等环境因素的影响<sup>[11]</sup>。

有研究表明 AA 会与多糖发生相互作用<sup>[12-13]</sup>, AA 在水溶液中与溶解氧反应生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[14-15]</sup>, 同时被活化为抗坏血酸自由基<sup>[16]</sup>, 体系内的自由基进攻糖链, 进而导致了多糖的氧化降解<sup>[17]</sup>。与多糖黏度降低相比, AA 与多糖相互作用对 AA 降解的影响目前关注较少。研究发现, 多糖与 AA 相互作用可能促进 AA 的降解<sup>[18]</sup>, 也可能抑制 AA 的降解<sup>[19]</sup>, 这与具体的反应体系密切相关。黄原胶(Xanthan gum, XG)因其高黏性与良好的稳定性<sup>[20]</sup>, 在食品<sup>[21]</sup>及其他工业产品中被用作稳定<sup>[22-23]</sup>、凝胶<sup>[24]</sup>和增稠剂<sup>[25]</sup>。研究表明 XG 的高黏性能够在一定程度上抑制番茄冰糕中 AA 的降解反应<sup>[26]</sup>。然而, 在不同的水溶液体系下, XG 与 AA 相互作用如何影响 AA 的氧化降解鲜见报道。

因此, 为了探究溶液体系内 XG 与 AA 相互作用过程中 AA 的降解机制及其影响因素, 本文采用高效液相色谱定量测定了不同反应条件下 AA 降解过程的变化, 探究不同因素对 AA 在 XG 溶液中降解动力学的影响, 旨在为 AA 在富含 XG 食品体系中的应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

黄原胶、抗坏血酸(99%)、甲醇 色谱级, 美国 Sigma-Aldrich 公司; 偏磷酸、无水硫酸铜(99.95%)、硫酸亚铁七水合物(99.95%) 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 过氧化氢 分析纯, 天津玉福泰化学试剂有限公司。

1260 Infinity II 高效液相色谱仪 美国 Agilent 公司; IKA-RCT 基本型磁力加热搅拌器 德国 IKA 公司; Milli-Q 超纯水仪 美国 Millipore 公司; AL104 电子天平 梅特勒-托利多仪器上海有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 AA 与 XG 反应体系的构建 称取 4 mg 黄原胶粉末, 加入超纯水磁力搅拌充分溶解(XG 终浓度为 0.2%, w/v), 而后添加 100 μL AA(终浓度为

1 mmol/L)并搅拌直至体系均匀, 于 60 °C 水浴加热 1 h 后将样品静置于 23 °C 环境中。探究不同因素时均在同一实验条件下增加了 AA 在水溶液降解过程的测定作为对照。

AA 浓度因素: 分别在 XG 溶液(终浓度 0.2%, w/v)和纯水中加入 AA 并于 60 °C 下反应, 体系中 AA 初始浓度为 0.1、1 与 5 mmol/L, 分别在反应 0、2、4、6、8 与 24 h 取样。

XG 浓度因素: 在不同 XG 溶液和纯水中加入 AA(终浓度为 1 mmol/L)并于 60 °C 下反应, XG 浓度分别为 0.1%、0.2% 与 0.4%(w/v), 在反应 0、2、4、6、8 与 24 h 取样。

反应温度因素: 在 XG 溶液(终浓度 0.2%, w/v)和纯水中加入 AA(终浓度为 1 mmol/L), 分别于 30、60 与 90 °C 下反应, 在反应 0、2、4、6、8 与 24 h 取样。

添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 因素: 在 XG 溶液(终浓度 0.2%, w/v)和纯水中加入 AA(终浓度为 1 mmol/L)与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并于 60 °C 下反应, 使得 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 25、50 与 100 mmol/L, 在反应 0、0.17、0.33、0.50、0.67、0.83 与 1 h 取样。

添加 Fe<sup>2+</sup>因素: 在 XG 溶液(终浓度 0.2%, w/v)和纯水中加入 AA(终浓度为 1 mmol/L)与 FeSO<sub>4</sub> 并于 60 °C 下反应, 使得 Fe<sup>2+</sup>浓度为 0.01、0.1 与 1 mmol/L, 在反应 0、0.5、1.0、2.0、3.0 与 4.0 h 取样。

添加 Cu<sup>2+</sup>因素: 在 XG 溶液(终浓度 0.2%, w/v)和纯水中加入 AA(终浓度为 1 mmol/L)与 CuSO<sub>4</sub> 并于 60 °C 下反应, 使得 Cu<sup>2+</sup>浓度为 0.01、0.1 与 1 mmol/L, 在反应 0、0.08、0.17、0.25 与 0.33 h 取样。

1.2.2 AA 含量的测定 采用 HPLC 检测反应体系中一定反应时间内 AA 的含量, 方法参考胡志群等<sup>[27]</sup>稍加修改: 反应体系中取 200 μL, 用 0.2%(w/v)偏磷酸溶液定容至 5 mL, 过 0.22 μm 的水系滤膜进样分析。采用外标法求得 AA 浓度, 并计算出 AA 降解率。

$$\text{降解率}(\%) = \frac{\text{初始AA浓度} - \text{最终AA浓度}}{\text{初始AA浓度}} \times 100$$

式(1)

仪器参数: 采用 Diamonsil-C<sub>18</sub> 色谱柱(5 μm, 4.6 mm×250 mm), 柱温 25 °C, 检测波长 245 nm。流动相 A 为纯甲醇, B 为 0.2% 偏磷酸溶液, 以 10%A 与 90%B 等度洗脱 5 min, 流速为 0.7 mL/min, 进样量为 20 μL。

1.2.3 AA 降解动力学分析 根据 1.2.2 测得不同反应条件下 AA 随反应时间的含量变化, 采用线性回归分析 AA 的降解速率, 按照公式(2)~(4)计算并拟

合得到零级方程、一级方程和二级方程对应的 AA 降解速率常数以及相应的线性回归系数  $R^2$ , 从而判断不同反应条件下 AA 的降解动力学<sup>[10]</sup>。

$$C_t = C_0 - k_1 t \quad \text{式 (2)}$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_2 t \quad \text{式 (3)}$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_3 t \quad \text{式 (4)}$$

式中:  $k_1$  表示零级降解速率常数;  $k_2$  表示一级降解速率常数;  $k_3$  表示二级降解速率常数;  $t$  表示时间, min;  $C_t$  表示反应物质量浓度, mg/mL;  $C_0$  表示初始反应物质量浓度, mg/mL。

### 1.3 数据处理

实验平行测定 3 次, 结果以平均值±标准差表示, 使用 IBM SPSS Statistics 26.0 软件进行正态性检验 (Shapiro-Wilk 检验) 与方差齐性分析 (Levene 法), 而后进行单因素方差分析, 采用 Duncan 多重比较, 分析差异显著性 ( $P < 0.05$  差异显著), 采用 Origin 2021 作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同反应条件下 AA 降解过程

2.1.1 不同 AA 浓度的反应体系中 AA 降解过程  
 由于 AA 在不同浓度条件下表现出不同的化学活性, 较低浓度的 AA 表现为氧化性而高浓度的 AA 表现出还原性<sup>[28]</sup>。结合前期实验结果, 选取 3 种 AA 浓度测定其在 XG 溶液中的变化过程。图 1 展示了不同起始浓度下 (0.1、1 和 5 mmol/L), AA 在 24 h 内的含量变化规律。结果可见随着反应时间的增加 AA 含量均会出现下降, 纯水中 1 mmol/L AA 在 24 h 内浓度自 159.92  $\mu\text{g/mL}$  减少至 148.70  $\mu\text{g/mL}$ , 而 XG 溶液中 AA 的降解率明显高于纯水中相同浓度的 AA (表 1), 并且低浓度的 AA 降解程度更大, 其中 0.1 mmol/L AA 的降解率最为明显, 24 h 达到了 23.54%, 而 5 mmol/L AA 只有 3.38% (但其绝

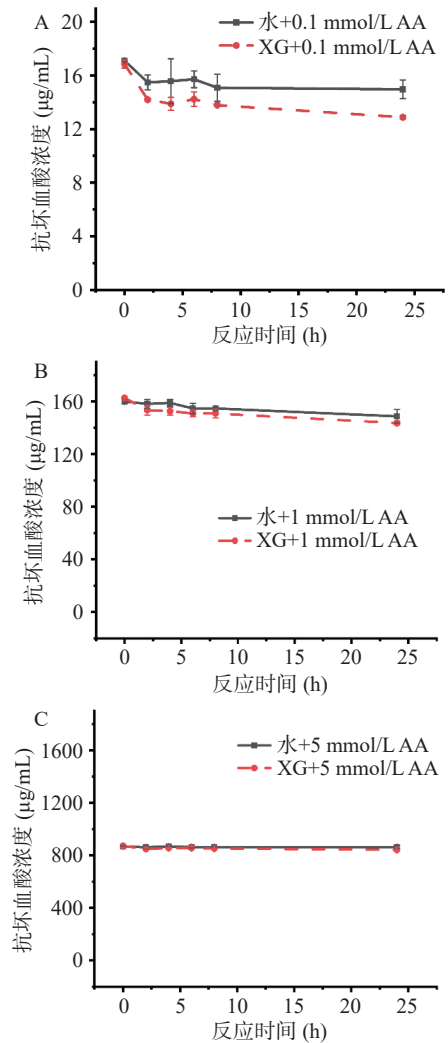


图 1 不同 AA 浓度下反应体系中 AA 降解过程

Fig.1 Degradation process of AA in the reaction system at different concentrations

注: (A) 0.1 mmol/L AA; (B) 1 mmol/L AA; (C) 5 mmol/L AA; 反应体系在 60  $^{\circ}\text{C}$  加热 1 h 后静置于 23  $^{\circ}\text{C}$ 。

对差值仍显示 5 mmol/L 浓度体系下降解的 AA 更多)。因此低浓度 AA 的反应性更强, 更容易发生降解, 而高浓度的 AA 因具有抗氧化性而更为稳定。

表 1 不同反应体系中的 AA 降解率分析

Table 1 Analysis of the degradation rate of AA in different reaction systems

反应条件	初始浓度( $\mu\text{g/mL}$ ) <sup>*</sup>	最终浓度( $\mu\text{g/mL}$ ) <sup>*</sup>	浓度变化( $\mu\text{g/mL}$ )	降解率(%) <sup>**</sup>	
不同AA浓度	水+0.1 mmol/L AA	17.10	14.96	2.14±0.64 <sup>c</sup>	12.52±3.80 <sup>b</sup>
	XG+0.1 mmol/L AA	16.84	12.88	3.97±0.28 <sup>c</sup>	23.54±1.32 <sup>a</sup>
	水+1 mmol/L AA	159.92	148.70	11.22±3.90 <sup>bc</sup>	7.03±2.49 <sup>c</sup>
	XG+1 mmol/L AA	162.67	143.61	19.06±1.38 <sup>ab</sup>	11.72±0.86 <sup>b</sup>
	水+5 mmol/L AA	867.65	863.76	3.89±10.28 <sup>c</sup>	0.45±1.18 <sup>d</sup>
	XG+5 mmol/L AA	871.94	842.43	29.51±11.29 <sup>a</sup>	3.38±1.26 <sup>cd</sup>
不同XG浓度	水+1 mmol/L AA	146.64	139.45	7.19±4.10 <sup>c</sup>	4.91±2.79 <sup>c</sup>
	0.1% XG+1 mmol/L AA	147.90	137.23	10.67±2.19 <sup>bc</sup>	7.21±1.42 <sup>bc</sup>
	0.2% XG+1 mmol/L AA	150.70	135.20	15.50±4.92 <sup>b</sup>	10.23±2.98 <sup>b</sup>
不同反应温度	0.4% XG+1 mmol/L AA	148.09	123.08	25.01±2.13 <sup>a</sup>	16.89±1.47 <sup>a</sup>
	水+1 mmol/L AA-30 $^{\circ}\text{C}$	158.25	150.86	7.38±4.78 <sup>d</sup>	4.64±2.95 <sup>d</sup>
	XG+1 mmol/L AA-30 $^{\circ}\text{C}$	157.26	153.09	4.16±2.70 <sup>d</sup>	2.64±1.69 <sup>d</sup>
	水+1 mmol/L AA-60 $^{\circ}\text{C}$	159.92	148.70	11.22±3.90 <sup>cd</sup>	7.03±2.49 <sup>cd</sup>



续表 1

	反应条件	初始浓度(μg/mL)*	最终浓度(μg/mL)*	浓度变化(μg/mL)	降解率(%)**
不同反应温度	XG+1 mmol/L AA-60 °C	162.67	143.61	19.06±1.38 <sup>c</sup>	11.72±0.86 <sup>c</sup>
	水+1 mmol/L AA-90 °C	158.91	127.54	31.36±8.27 <sup>b</sup>	19.72±5.06 <sup>b</sup>
	XG+1 mmol/L AA-90 °C	157.12	85.50	71.62±1.28 <sup>a</sup>	45.59±0.92 <sup>a</sup>
	水+1 mmol/L AA	181.97	175.92	6.05±0.75 <sup>d</sup>	3.32±0.32 <sup>c</sup>
	XG+1 mmol/L AA	183.09	170.59	12.49±0.36 <sup>d</sup>	6.83±0.25 <sup>c</sup>
添加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	水+1 mmol/L AA+25 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	160.16	15.34	144.82±7.24 <sup>b</sup>	90.65±3.79 <sup>b</sup>
	XG+1 mmol/L AA+25 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	148.30	15.45	132.86±8.01 <sup>c</sup>	89.54±3.16 <sup>b</sup>
	水+1 mmol/L AA+50 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	153.23	0.00	153.23±2.02 <sup>a</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	XG+1 mmol/L AA+50 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	153.85	0.00	153.85±3.22 <sup>a</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	水+1 mmol/L AA+100 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	150.38	0.00	150.38±1.02 <sup>ab</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	XG+1 mmol/L AA+100 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	146.39	0.00	146.38±2.37 <sup>ab</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
添加Fe <sup>2+</sup>	水+1 mmol/L AA	168.04	165.09	2.95±4.48 <sup>e</sup>	1.74±2.65 <sup>f</sup>
	XG+1 mmol/L AA	168.46	163.46	5.00±6.26 <sup>fe</sup>	2.96±3.71 <sup>f</sup>
	水+1 mmol/L AA+0.01 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	158.43	120.77	37.67±10.00 <sup>c</sup>	23.57±5.05 <sup>c</sup>
	XG+1 mmol/L AA+0.01 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	158.15	142.91	15.25±3.10 <sup>de</sup>	9.62±1.83 <sup>c</sup>
	水+1 mmol/L AA+0.1 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	138.47	114.39	24.08±2.35 <sup>d</sup>	17.39±1.70 <sup>d</sup>
	XG+1 mmol/L AA+0.1 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	137.52	123.80	13.72±5.45 <sup>ef</sup>	9.90±3.74 <sup>e</sup>
添加Cu <sup>2+</sup>	水+1 mmol/L AA+1 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	121.66	0.00	121.66±3.65 <sup>a</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	XG+1 mmol/L AA+1 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	118.87	64.48	54.40±4.21 <sup>b</sup>	45.72±2.35 <sup>b</sup>
	水+1 mmol/L AA	169.89	146.46	23.43±17.83 <sup>d</sup>	13.73±10.42 <sup>d</sup>
	XG+1 mmol/L AA	167.06	157.55	9.50±2.30 <sup>e</sup>	5.68±1.35 <sup>e</sup>
	水+1 mmol/L AA+0.01 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	164.37	12.93	151.44±3.22 <sup>b</sup>	92.13±1.01 <sup>b</sup>
	XG+1 mmol/L AA+0.01 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	168.10	65.57	102.53±3.46 <sup>c</sup>	61.01±2.57 <sup>c</sup>
	水+1 mmol/L AA+0.1 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	161.56	0.00	161.56±9.56 <sup>ab</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	XG+1 mmol/L AA+0.1 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	168.66	0.00	168.66±0.95 <sup>a</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	水+1 mmol/L AA+1 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	168.77	0.00	168.77±0.92 <sup>a</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>
	XG+1 mmol/L AA+1 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	168.97	0.00	168.97±1.13 <sup>a</sup>	100.00±0.00 <sup>a</sup>

注:\*, 初始浓度与最终浓度均为3次实验结果的平均值;\*\* 同一反应体系且同一指标下不同字母之间表示存在显著性差异(P<0.05); 若无明确标注, 表中XG浓度为0.2%(w/v), 反应体系为60 °C反应1 h后静置于23 °C, 最终浓度为24 h测定的AA含量。

2.1.2 不同 XG 浓度的反应体系中 AA 降解过程

图 2 显示了不同 XG 浓度的反应体系中, 1 mmol/L AA 在反应 24 h 内的含量变化。随着 XG 浓度的增加, AA 的降解逐渐加剧, 0.4% XG 体系中 AA 降解最为明显, 在 24 h 内浓度由 148.09 μg/mL 下降为 123.08 μg/mL, 降解率从纯水体系的 4.91% 提高到 16.89%。由于多糖会与 AA 发生反应<sup>[28]</sup>, AA 首先生成抗坏血酸自由基中间体, 而后向脱氢抗坏血酸以及

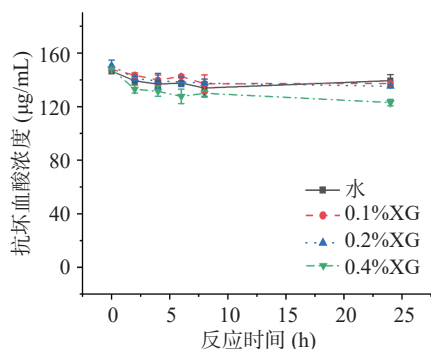


图 2 不同 XG 浓度下体系中 AA 降解过程

Fig.2 Degradation process of AA in the reaction system at different XG concentrations

注: 反应体系内含 1 mmol/L AA, 在 60 °C 加热 1 h 后静置于 23 °C。

其他降解产物转换, 当这一降解体系中的 XG 浓度增加时, XG 会消耗一部分抗坏血酸自由基, 进而加速了 AA 的降解。

2.1.3 不同反应温度下体系中 AA 降解过程

有研究表明, AA 与多糖的反应涉及自由基反应<sup>[3,29]</sup>。由于温度是自由基产生的一个重要影响因素, 因此继续探究不同温度下 AA 在 XG 中的浓度变化规律。图 3 为不同反应温度下 AA 的降解过程, 在 AA 水溶液中, 30 °C 和 60 °C 时降解程度较小, 反应 24 h 时降解率仅为 4.64% 和 7.03%, 而 90 °C 时明显上升, 降解率达到 19.72%。这与其他文献<sup>[11,30]</sup>有关 AA 降解动力学研究相一致, 温度的升高会加剧 AA 的降解, 并且随着温度的升高会有更大的氧依赖性。而相较于水中, XG 溶液体系中温度的升高对 AA 降解的促进更为明显, 随着温度的上升, AA 在水溶液中的降解率从 4.64 增加到 19.72%, 而 AA 在 XG 溶液中的降解率则从 2.64% 增加至 45.59%, 明显比水溶液体系中更为剧烈。这表明温度与 XG 对 AA 的降解具有协同作用, 推测温度的升高可能加快了自由基的产生, 促进了 XG 与 AA 的相互作用<sup>[31]</sup>, 进而加速 AA 的降解。

2.1.4 添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 AA 降解过程

有研究表

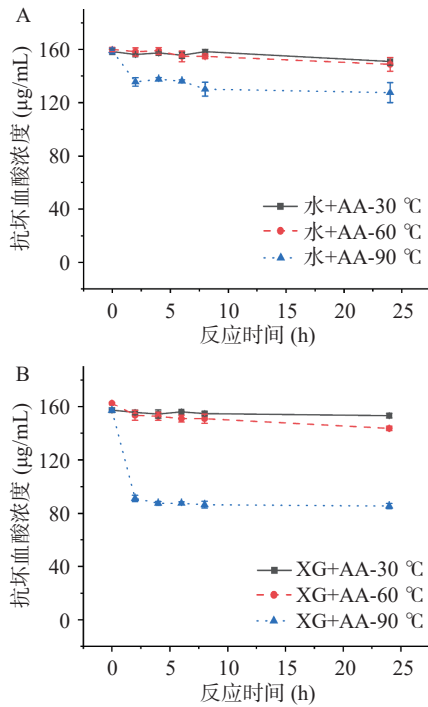


图 3 不同反应温度下体系中 AA 降解过程

Fig.3 Degradation process of AA in systems with different reaction temperatures

注: (A) 1 mmol/L AA 水溶液在 30、60 和 90 °C 加热并测定 24 h 内 AA 含量变化; (B) 1 mmol/L AA 与 0.2% XG(w/v) 溶液在 30、60 和 90 °C 加热并测定 24 h 内 AA 含量变化; 反应体系内含 1 mmol/L AA, 在 60 °C 加热 1 h 后静置于 23 °C。

明 AA 的氧化降解, 受 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等因素影响<sup>[31-33]</sup>。为进一步明确 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 AA 与 XG 反应的影响, 选择 3 种浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加在 XG-AA 体系中, 测定了 60 min 内 AA 的含量变化(图 4)。图 4A 显示, 与未添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 条件相比, 添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的体系中 AA 迅速下降, 在 60 min 即降解了 90.65%。对比 3 种 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度(图 4B)能够发现, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度越高, AA 降解越剧烈, 甚至 50 mmol/L 与 100 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理时在反应 40 min 时降解率即达到 100%。图 4C 可知添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的体系中 AA 在水中与 XG 中降解程度基本一致, 甚至 XG 溶液中 AA 的降解稍缓。因此 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 XG 对 AA 的降解具有拮抗作用, 这可能由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 AA 的反应较为剧烈, AA 能够作为催化剂引发 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 参与的芬顿反应, 因此 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的体系中 AA 会大量被消耗, 而 XG 的存在会增加体系黏度<sup>[17]</sup>, 减缓 AA 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应。

2.1.5 添加金属离子体系中 AA 降解过程 图 5 为添加 Fe<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 体系中 AA 降解过程。在添加 Cu<sup>2+</sup> 的条件下, AA 在 20 min 内就会完全降解, 而 Fe<sup>2+</sup> 的添加只有在最高浓度且加热到 60 min 情况下 AA 才会完全降解。这可能由于 Cu<sup>2+</sup> 氧化性更强, 更容易与 AA 反应从而消耗了反应体系中的 AA。在添加 Fe<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>2+</sup> 体系下, AA 在 XG 溶液中的降解程度明显弱于纯水中(表 1), 当添加 1 mmol/L Fe<sup>2+</sup> 时, AA 在纯水中的降解率为 100%, 而 AA 在 XG 溶液

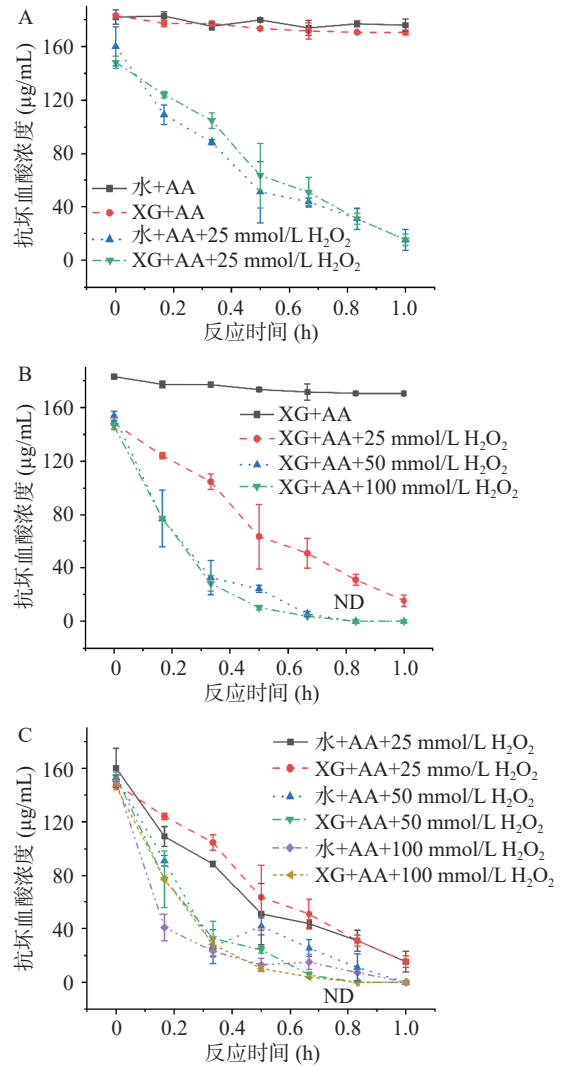


图 4 添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 AA 降解过程

Fig.4 Degradation process of AA in systems with added hydrogen peroxide

注: (A) 添加 25 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的纯水与 0.2% XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化; (B) 添加 0、25、50 和 100 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 0.2% XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化; (C) 添加 25、50 和 100 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的纯水与 0.2% XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化; 反应体系内含 1 mmol/L AA, 在 60 °C 加热 1 h 后静置于 23 °C; 图中 ND 表示 AA 含量未检出。

中只为 45.72%, 因此 Fe<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>2+</sup> 与 XG 对 AA 的降解为拮抗作用。金属离子(Fe<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>2+</sup>)为芬顿反应常见的反应底物, 因此会消耗 AA, 但由于 XG 的存在会增加体系的黏度<sup>[17]</sup>, 这也将阻碍金属离子与 AA 快速反应, 因此产生了延缓的效果。

### 2.2 AA 降解动力学分析

为了进一步探究 AA 与 XG 的反应过程, 根据 3 种反应动力学方程对 AA 的降解过程进行拟合。表 2 显示了不同 AA 浓度的反应体系中 AA 降解动力学方程拟合参数, 其中 k 值为线性拟合方程的斜率, 其大小在一定程度上反映 AA 的降解速率。与 AA 水溶液对照相比, XG 中的 AA 降解速率更大, 这也印证了 XG 的存在会加速 AA 的降解。而 5 mmol/L AA 拟合出的相关系数较小, 这是由于其降解率较

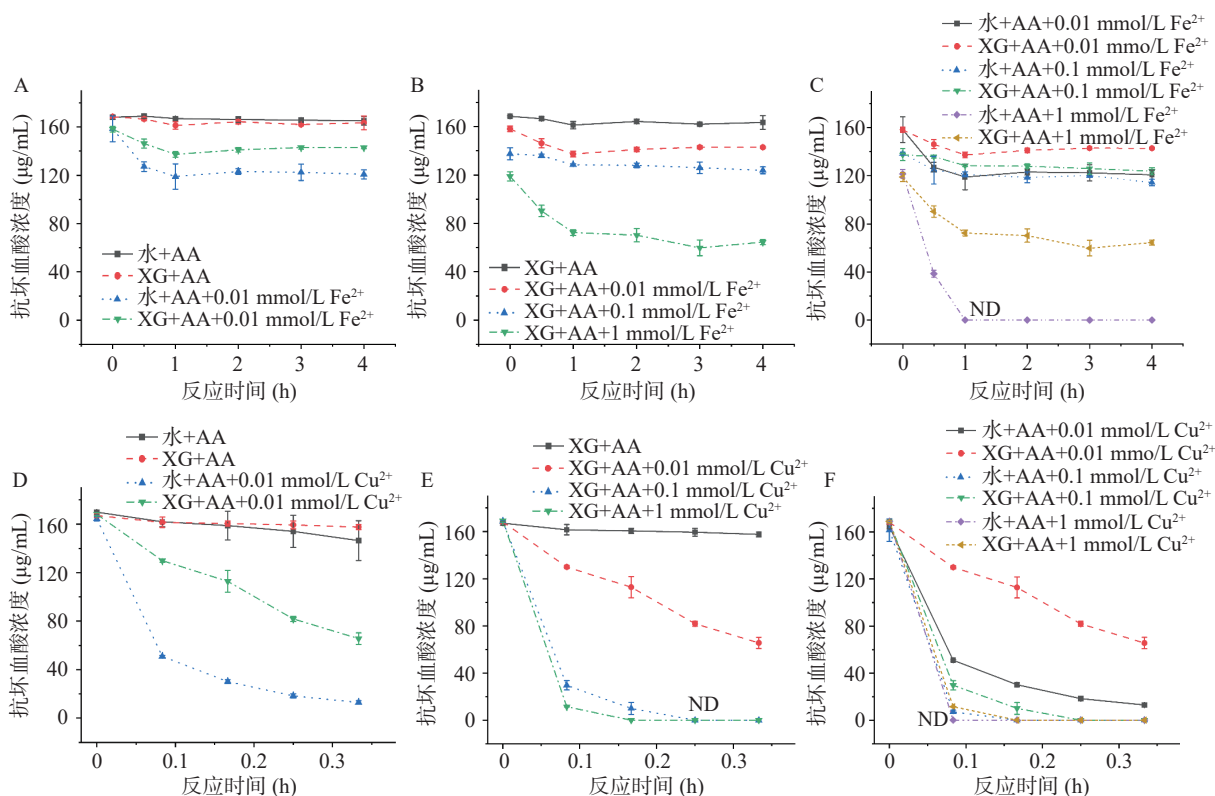


图5 添加金属离子体系中 AA 降解过程

Fig.5 Degradation process of AA in systems with added metal ions

注：(A) 添加 0.01 mmol/L Fe<sup>2+</sup> 的纯水与 0.2%XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化；(B) 添加 0、0.01、0.1 和 1 mmol/L Fe<sup>2+</sup> 的 0.2%XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化；(C) 添加 0.01、0.1 和 1 mmol/L Fe<sup>2+</sup> 的纯水与 0.2%XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化；(D) 添加 0.01 mmol/L Cu<sup>2+</sup> 的纯水与 0.2%XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化；(E) 添加 0、0.01、0.1 和 1 mmol/L Cu<sup>2+</sup> 的 0.2%XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化；(F) 添加 0.01、0.1 和 1 mmol/L Cu<sup>2+</sup> 的纯水与 0.2%XG(w/v) 溶液中 AA 含量变化；反应体系内含 1 mmol/L AA，在 60 °C 加热 1 h 后静置于 23 °C；图中 ND 表示 AA 含量未检出。

表2 不同反应体系中 AA 降解动力学方程拟合参数

Table 2 Parameters for fitting the kinetic equation of AA degradation with different reaction systems

反应条件	零级方程		一级方程		二级方程	
	k <sub>1</sub>	调整后R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	调整后R <sup>2</sup>	k <sub>3</sub>	调整后R <sup>2</sup>
水+0.1 mmol/L AA	2.77E-02	0.43	1.81E-03	0.43	1.19E-04	0.44
XG+0.1 mmol/L AA	5.91E-02	0.87	4.38E-03	0.88	3.26E-04	0.89
水+1 mmol/L AA	4.36E-01	0.87	2.85E-03	0.88	1.86E-05	0.89
XG+1 mmol/L AA	4.40E-01	0.99	2.97E-03	0.99	2.01E-05	0.99
水+5 mmol/L AA	4.40E-02	-0.30	5.07E-05	-0.30	5.85E-08	-0.30
XG+5 mmol/L AA	5.08E-01	0.47	5.99E-04	0.48	7.07E-07	0.48
水+1 mmol/L AA	-7.63E-02	-0.21	-5.52E-04	-0.22	-4.00E-06	-0.22
0.1% XG+1 mmol/L AA	2.27E-01	0.27	1.62E-03	0.28	1.16E-05	0.28
0.2% XG+1 mmol/L AA	2.29E-01	0.81	1.66E-03	0.82	1.21E-05	0.82
0.4% XG+1 mmol/L AA	4.09E-01	0.82	3.21E-03	0.82	2.52E-05	0.83
水+1 mmol/L AA-30 °C	2.75E-01	0.64	1.79E-03	0.64	1.16E-05	0.65
XG+1 mmol/L AA-30 °C	1.02E-01	0.52	6.62E-04	0.52	4.29E-06	0.53
水+1 mmol/L AA-60 °C	4.36E-01	0.87	2.85E-03	0.88	1.86E-05	0.89
XG+1 mmol/L AA-60 °C	4.40E-01	0.99	2.97E-03	0.99	2.01E-05	0.99
水+1 mmol/L AA-90 °C	4.16E-01	0.63	3.16E-03	0.64	2.39E-05	0.64
XG+1 mmol/L AA-90 °C	1.79E-01	0.37	2.03E-03	0.38	2.32E-05	0.39

注：若无明确标注，表中XG浓度为0.2%(w/v)，反应体系为60 °C反应1 h后静置于23 °C。

低，没有明显的降低趋势。由不同 XG 浓度的体系中 AA 降解动力学方程拟合参数可知，随着 XG 浓度的增加，AA 的降解速率升高。

分析不同反应温度下体系中 AA 降解动力学方

程拟合参数，结果发现 3 种反应温度的降解速率变化不明显，对比 2.1.3 中 AA 降解程度的明显差异，可能的原因是 3 种反应温度的区别在于反应初期的 1 h 内环境温度的不同，而 2 h 起它们的条件相同，

90 °C 明显的降解主要发生在加热过程中。综合对比表 2 中反应动力学方程的拟合相关系数, AA 在水中与 XG 中的降解均更符合二级反应动力学方程。

### 3 结论

本文以具有高黏性及良好稳定性的 XG 作为多糖构建了模拟体系, 采用液相色谱测定了不同底物浓度、反应温度以及添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或金属离子(Fe<sup>2+</sup>与 Cu<sup>2+</sup>)等反应条件下 AA 在 XG 溶液中的含量变化, 结果表明相比于纯水体系, AA 在 XG 溶液中的降解程度更为显著, 1 mmol/L 的 AA 降解率在体系中存在 0.2% XG(w/v) 时由初始的 7.03% 增加至 11.72%。并且提高反应温度也会加速 AA 与 XG 的反应, 90 °C 加热处理 1 h 会导致 AA 降解率增加至 45.59%。而添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及金属离子(Fe<sup>2+</sup>与 Cu<sup>2+</sup>)会明显加速 AA 的降解, 但 XG 的存在会减弱它们对 AA 剧烈的降解效果, 因此其与 XG 对 AA 的降解为拮抗作用。进一步采用 3 种反应动力学的方程拟合不同反应条件下 AA 降解过程, 通过降解速率的变化更加精准的评估不同条件下 AA 降解剧烈程度, 并且 AA 在该体系下的降解过程更符合二级反应动力学的规律。以上结果有望为研究 AA 与多糖互作机制, 控制食品加工过程中 AA 的降解提供数据支持。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 参考文献

- [1] DU J, CULLEN J J, BUETTNER G R. Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer*, 2012, 1826(2): 443–457.
- [2] CHAUDHRY A, BASHIR F, ADIL S F, et al. Ascorbic acid-mediated Fe/Cu nanoparticles and their application for removal of COD and phenols from industrial wastewater[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2022, 34(4): 101927.
- [3] NJUS D, KELLEY P M, TU Y J, et al. Ascorbic acid: The chemistry underlying its antioxidant properties[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2020, 159: 37–43.
- [4] ZHANG X, BLACKMAN J W, CLARK A C. Ascorbic acid addition to rosé: Impact on the oxidative and reductive development of bottled wine[J]. *Food Chemistry*, 2023, 424: 136418.
- [5] 郑伟, 张相钊, 邓鑫峰, 等. 枇杷原浆护色配方优化及贮藏期间品质变化[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(14): 184–193. [ZHENG W, ZHANG X Z, DENG X F, et al. The optimization of loquat puree color protection formula and quality change during storage[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(14): 184–193.]
- [6] 杨晓聪, 陈晖, 陈顺心, 等. 不同抑制剂对鲜榨香蕉汁的防褐变影响[J]. *农产品加工*, 2023(23): 12–15, 19. [YANG X C, CHEN H, CHEN S X, et al. Effects of different inhibitors on anti-browning of fresh banana juice[J]. *Farm Products Processing*, 2023(23): 12–15, 19.]
- [7] 成晨亚琼, 赵鹏涛, 王晓宇, 等. 苹果汁褐变及抗氧化剂护色机理研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(18): 447–455. [CHENG C Y Q, ZHAO P T, WANG X Y, et al. Research progress in the browning mechanism of apple juice and their color protection mech-

anism by antioxidants[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(18): 447–455.]

- [8] TU Y J, NJUS D, SCHLEGEL H B. A theoretical study of ascorbic acid oxidation and HOO<sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> radical scavenging[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, 15(20): 4417–4431.
- [9] ROIG M G, RIVERA Z S, KENNEDY J F. L-ascorbic acid: An overview[J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 1993, 44(1): 59–72.
- [10] 李洁, 李彩云, 舒佳欣, 等. 抗坏血酸降解机理以及脱氢抗坏血酸对食品的影响研究进展[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(10): 329–336. [LI J, LI C Y, SHU J X, et al. Research progress on degradation mechanism of ascorbic acid and effects of dehydroascorbic acid on food properties[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2022, 38(10): 329–336.]
- [11] GÓMEZ RUIZ B, ROUX S, COURTOIS F, et al. Kinetic modelling of ascorbic and dehydroascorbic acids concentrations in a model solution at different temperatures and oxygen contents[J]. *Food Research International*, 2018, 106: 901–908.
- [12] KIVELÄ R, NYSTRÖM L, SALOVAARA H, et al. Role of oxidative cleavage and acid hydrolysis of oat beta-glucan in modelled beverage conditions[J]. *Journal of Cereal Science*, 2009, 50(2): 190–197.
- [13] ZHU X, CHEN J, WANG H, et al. Mechanism of viscosity reduction of okra pectic polysaccharide by ascorbic acid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 284: 119196.
- [14] FAURE A M, ANDERSEN M L, NYSTRÖM L. Ascorbic acid induced degradation of beta-glucan: Hydroxyl radicals as intermediates studied by spin trapping and electron spin resonance spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(3): 2160–2168.
- [15] MÄKELÄ N, SONTAG-STROHM T, MAINA N H. The oxidative degradation of barley β-glucan in the presence of ascorbic acid or hydrogen peroxide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 123: 390–395.
- [16] JIN X, DU X, LIU G, et al. Efficient destruction of basic organo-nitrogenous compounds in liquid hydrocarbon fuel using ascorbic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system under ambient condition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132242.
- [17] PILLAY NARRAINEN A, LOVELL P A. Mechanism and kinetics of free-radical degradation of xyloglucan in aqueous solution[J]. *Polymer*, 2010, 51(26): 6115–6122.
- [18] HUNG L, HORAGAI Y, KIMURA Y, et al. Decomposition and discoloration of L-ascorbic acid freeze-dried with saccharides[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007, 8(4): 500–506.
- [19] SUN-WATERHOUSE D, SMITH B G, O'CONNOR C J, et al. Effect of raw and cooked onion dietary fibre on the antioxidant activity of ascorbic acid and quercetin[J]. *Food Chemistry*, 2008, 111(3): 580–585.
- [20] BHAT I M, WANI S M, MIR S A, et al. Advances in xanthan gum production, modifications and its applications[J]. *Bio-catalysis and Agricultural Biotechnology*, 2022, 42: 102328.
- [21] 杨作乾, 陈学亭, 王曼, 等. 亲水胶体对马铃薯冷冻面团及烘焙特性的作用[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(19): 244–250. [YANG Z Q, CHEN X T, WANG M, et al. Effects of hydrocolloids on quality of frozen potato dough and its baking characteristics[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(19): 244–250.]
- [22] 姚欣鹏, 曹传爱, 孔保华, 等. 黄原胶浓度对猪血浆蛋白-黄原胶基油凝胶结构及功能性质的影响[J]. *食品工业科技*, 2024,



- 45(17): 95–104. [ YAO X P, CAO C A, KONG B H, et al. Effect of xanthan gum concentration on structure and functional properties of porcine plasma protein-xanthan gum oleogel[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(17): 95–104. ]
- [ 23 ] 朱俊坤, 韩四海, 刘建学, 等. 不同亲水胶体对百合浊汁饮料稳定性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(19): 236–243. [ ZHU J K, HAN S H, LIU J X, et al. Effect of different hydrocolloids on stability of lily cloudy beverage[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(19): 236–243. ]
- [ 24 ] AN Z, LIU Z, MO H, et al. Preparation of Pickering emulsion gel stabilized by tea residue protein/xanthan gum particles and its application in 3D printing[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 343: 111378.
- [ 25 ] NSENGIYUMVA E M, ALEXANDRIDIS P. Xanthan gum in aqueous solutions: Fundamentals and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 216: 583–604.
- [ 26 ] RAMADHANY P, IRAWAN G. The influence of xanthan gum and lemon juice on the quality of tomato sorbet[J]. *Journal of Food Technology and Industry*, 2022, 33(2): 148–156.
- [ 27 ] 胡志群, 王惠聪, 胡桂兵. 高效液相色谱测定荔枝果肉中的糖、酸和维生素 C[J]. *果树学报*, 2005, 22(5): 582–585. [ HU Z Q, WANG H C, HU G B. Measurement of sugars, organic acids and vitamin C in litchi fruit by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Fruit Science*, 2005, 22(5): 582–585. ]
- [ 28 ] ZOU M Y, NIE S P, YIN J Y, et al. Ascorbic acid induced degradation of polysaccharide from natural products: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151: 483–491.
- [ 29 ] KIVELÄ R, GATES F, SONTAG-STROHM T. Degradation of cereal beta-glucan by ascorbic acid induced oxygen radicals[J]. *Journal of Cereal Science*, 2009, 49(1): 1–3.
- [ 30 ] MONTAÑO A, CASADO F J, REJANO L, et al. Degradation kinetics of the antioxidant additive ascorbic acid in packed table olives during storage at different temperatures[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(6): 2206–2210.
- [ 31 ] LI J, LI S, ZHENG Y, et al. Fast preparation of rhamnogalacturonan I enriched low molecular weight pectic polysaccharide by ultrasonically accelerated metal-free Fenton reaction[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 551–561.
- [ 32 ] MÄKELÄ N, SONTAG-STROHM T, SCHIEHSER S, et al. Reaction pathways during oxidation of cereal  $\beta$ -glucans[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1769–1776.
- [ 33 ] IURLARO A, DALESSANDRO G, PIRO G, et al. Evaluation of glycosidic bond cleavage and formation of oxo groups in oxidized barley mixed-linkage  $\beta$ -glucans using tritium labelling[J]. *Food Research International*, 2014, 66: 115–122.