

# 草莓汁贮藏期维生素 C 的降解动力学研究

张元元<sup>1,2</sup>, 张映瞳<sup>1</sup>, 胡花丽<sup>1</sup>, 张雷刚<sup>1</sup>, 周宏胜<sup>1</sup>, 罗淑芬<sup>1</sup>, 李鹏霞<sup>1,3</sup>

(1. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014) (2. 南京农业大学食品科学技术学院, 江苏南京 210014) (3. 江苏省高效园艺作物遗传改良重点实验室, 江苏南京 210014)

**摘要:** 本文研究了不同贮藏条件对草莓汁中维生素 C 降解的影响, 分别采用玻璃瓶和 PET 瓶为包装材料对草莓汁在不同贮藏温度 (4 °C、20 °C 和 37 °C) 下维生素 C 的降解规律进行分析, 并分别建立动力学模型。结果表明: 草莓汁中的维生素 C 对热不稳定, 随贮藏温度的升高, 降解速率增大, 半衰期减小; 同一贮藏温度下, PET 瓶的降解速率大于玻璃瓶; 玻璃瓶和 PET 瓶中草莓汁维生素 C 的降解均符合一级动力学模型, 其反应活化能分别为 32.04 kJ/mol 和 28.26 kJ/mol。两种包装材料预测模型的验证值与实测值的相关系数  $R^2 > 0.99$ , 表明了模型的有效性, 可用于预测任意温度下贮藏的维生素 C 含量及草莓汁货架期。同时对草莓汁中维生素 C 活化热力学函数 ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $K^\ddagger$ ) 的值进行了计算分析, 为阐释维生素 C 降解机制提供了依据。

**关键词:** 草莓汁; 维生素 C; 降解动力学; 玻璃瓶; PET 瓶

文章编号: 1673-9078(2020)01-120-126

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.1.017

## Degradation Kinetics of Vitamin C in Strawberry Juice during Storage

ZHANG Yuan-yuan<sup>1,2</sup>, ZHANG Ying-tong<sup>1</sup>, HU Hua-li<sup>1</sup>, ZHANG Lei-gang<sup>1</sup>, ZHOU Hong-sheng<sup>1</sup>, LUO Shu-fen<sup>1</sup>, LI Peng-xia<sup>1,3</sup>

(1. Institute of Agricultural Products Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

(2. School of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210014, China)

(3. Jiangsu Key Laboratory for Horticultural Crop Genetic Improvement, Nanjing 210014, China)

**Abstract:** The effects of different storage conditions on the degradation of vitamin C in strawberry juice was investigated, the contents of vitamin C in strawberry juice which was stored in glass or PET bottles at 4 °C, 20 °C and 37 °C were analyzed during the whole storage period. Corresponding kinetic models were also established. The results showed that the degradation rate of vitamin C in strawberry juice increased with the increase of storage temperature and the half-life period declined accordingly. At the same storage temperature, the degradation rate of vitamin C in PET bottles was higher than that in glass bottles. The degradation kinetics of vitamin C in strawberry juice from glass and PET bottles followed by first-order kinetic model, with the reaction activation energies of 32.04 kJ/mol and 28.26 kJ/mol, respectively. The correlation coefficient between the verified values of prediction models and the measured values was  $R^2 > 0.99$ , indicating the validity of the model. It means the equation could be used for estimating the first-order losses of vitamin C in the stored strawberry juice, at any specific temperature and degradation ratio. The thermodynamic functions of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ , and  $K^\ddagger$ ) were determined and can provide valuable information for degradation mechanism of vitamin C.

**Key words:** strawberry juice; vitamin C; degradation kinetics; glass bottle; pet bottle

维生素 C 又称抗坏血酸, 属于水溶性维生素, 是六碳糖的衍生物, 广泛存在于各种水果和蔬菜中。它作为一种抗氧化剂, 具有防治坏血病、提高人体免疫力、预防心脏病、神经系统病变和癌症等生理功能<sup>[1]</sup>。且人体自身无法合成维生素 C, 必须从食物中摄取<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2019-08-05

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金[CX(18)2028]

作者简介: 张元元 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬保鲜

通讯作者: 李鹏霞 (1976-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 果蔬保鲜与加工

草莓汁作为富含维生素 C (ascorbic acid, AA) 的天然功能性饮料, 深受消费者喜爱。然而维生素 C 极不稳定, 在草莓汁贮藏过程中极易损失, 主要原因是外界环境引起的氧化和降解<sup>[3]</sup>。贮藏温度和包装材料与这一过程息息相关。贮藏温度过高会加速维生素 C 分子中烯醇式结构的氧化, 贮藏温度低利于保持维生素 C 但会大大增加能耗。不同包装材料透氧性不同, 维生素 C 发生氧化脱氢反应而损失的程度不同, 不同包装材料的价格也不尽相同。因此选择合适的贮藏温度和包装材料对于维持草莓汁贮藏过程中的维生素 C 含量以及保证经济效益至关重要。

目前,国内外对于维生素C降解动力学研究较多,如黄花菜<sup>[4]</sup>、菠菜<sup>[5]</sup>、红枣汁<sup>[6]</sup>、猕猴桃汁<sup>[7]</sup>等。但对于草莓汁在不同包装和贮藏条件下维生素C降解动力学研究还较少,随着草莓汁加工产量越来越大,现阶段迫切需要改进草莓汁贮藏工艺并对其货架期进行准确的预测,因此从理论角度建立草莓汁在不同贮藏工艺下的维生素C降解动力学至关重要。

本文拟通过监测玻璃瓶和PET瓶两种包装的草莓汁在4℃、20℃和37℃贮藏期间维生素C的含量变化,并建立其降解动力学模型,为选择最佳贮运工艺从而有效控制草莓汁贮运过程中维生素C的损失提供理论依据。同时提供一个推导公式,可用于预测任意温度下贮藏的维生素C含量及草莓汁货架期。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

草莓采自江苏省镇江句容市,采后一小时内运回实验室,挑选出成熟度基本一致,无病虫害和机械损伤的草莓果,蒸馏水清洗沥干后液氮速冻,并于-20℃低温冰箱中冻藏;偏磷酸、草酸、碳酸氢钠、2,6-二氯靛酚、抗坏血酸等试剂,均购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

超低温冰箱,Haier公司;Ultra-Turrax Ika-T18 basic打浆机,德国IKA公司;PHSJ-3F型pH计,上海雷磁新径仪器有限公司;HH-S系列数显恒温水浴锅,常州万达升实验仪器有限公司;M603Di型电子天平,意大利Bel公司;3K15型高速台式冷冻离心机,Sigma公司;78-1磁力加热搅拌器,武汉格莱莫检测设备有限公司;恒温培养箱,日本Sanyo公司;雪花制冰机FM40,北京长流科学仪器公司;SC-329GA透明门立式冷藏柜,Haier公司。

### 1.3 草莓汁加工及贮藏条件

取冷冻草莓冰浴解冻,使用榨汁机提取果汁。采用柠檬酸钠调节pH至4.5,添加0.2%的复合酶(果胶酶与纤维素酶比例为1:4),50℃水浴锅酶解2h。分装到无菌玻璃瓶和PET瓶中后进行杀菌,分别储藏于不同温度:4℃、20℃和37℃。避光保存,每隔5d取一次样,每个时间点三个重复,储存至第65d。

### 1.4 草莓汁中维生素C的测定方法

按照GB 5009.86-2016《食品安全国家标准食品中

抗坏血酸的测定》中2,6-二氯靛酚滴定法测定。

## 2 动力学方程分析

### 2.1 维生素C残留率计算

$$Cr=C_t/C_0 \times 100\%$$

式中: $C_t$ 为残留率; $C_t$ 为t时刻维生素C质量浓度,mg/L; $C_0$ 为维生素C初始质量浓度,mg/L。

### 2.2 维生素C降解动力学模型

食品中大多数营养成分在贮藏加工过程中会发生不同程度的降解,这些成分的降解符合某种级数的动力学模型<sup>[8]</sup>。假设草莓汁中维生素C的降解反应级数为零级、一级或二级,则反应物质量浓度 $C_t$ 与时间t、 $\ln C_t/C_0$ 与时间t、 $1/C_t$ 与时间t均呈线性关系,相应线性回归系数 $R^2$ 最高的模型被认为是草莓汁中维生素C降解动力学模型。模型分别如下所示:

$$\text{零级: } C_t = C_0 - k_1 t$$

$$\text{一级: } \ln \frac{C_t}{C_0} = -k_2 t$$

$$\text{二级: } \frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_3 t$$

式中: $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 是降解速率常数;t是贮藏时间,d。

### 2.3 Arrhenius 经验方程

$$k = A \times \exp(-E^{\#} / RT)$$

式中: $E^{\#}$ 为活化能,kJ/mol; $R$ 为气体常数,8.314J/mol·K; $T$ 为绝对温度,K; $A$ 为频率因子, $\text{h}^{-1}$ 。

该式反应了化学反应速率常数与反应温度之间的关系。

### 2.4 预测模拟方程及验证试验

预测草莓汁在不同条件下贮藏过程中维生素C变化的通用动力学模型,方程如下<sup>[9]</sup>:

$$F(C) = kt = A \cdot \exp(-E^{\#} / RT) \cdot t$$

式中: $F(C)$ 是关于品质C的函数; $E^{\#}$ 为活化能,kJ/mol; $R$ 为气体常数,8.314J/mol·K; $T$ 为绝对温度,K; $A$ 为频率因子, $\text{h}^{-1}$ 。

通过分别在4℃、20℃、37℃贮藏的验证试验,得出Arrhenius方程动力学模型预测值与真实值之间的平均相对误差率和相关系数,判断模型的有效性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同贮藏温度对草莓汁中维生素C降解

的影响

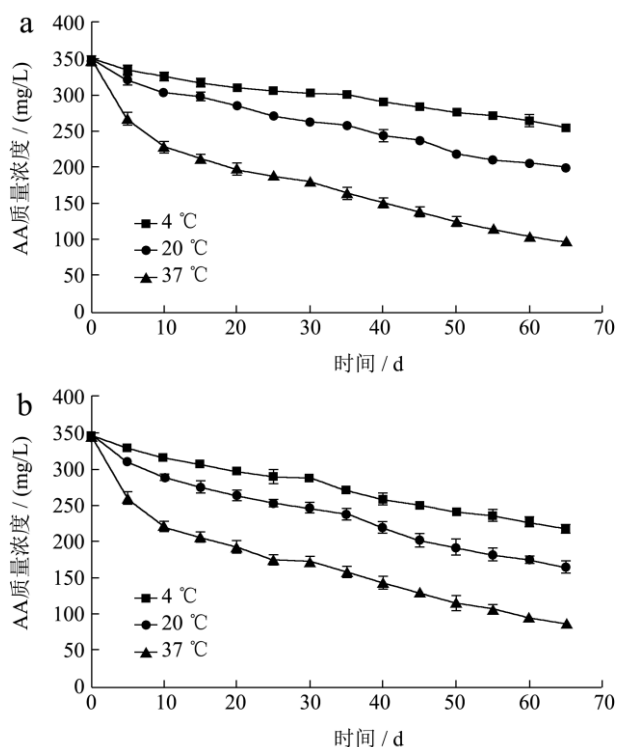


图1 不同贮藏温度对玻璃瓶 (a) 及 PET 瓶 (b) 草莓汁中维生素 C 含量的影响

Fig.1 Effects of different storage temperatures on vitamin C content of strawberry juice in glass bottles (a) and PET bottles (b)

维生素 C 是草莓汁重要的营养价值指标之一。将玻璃瓶和 PET 瓶包装的草莓汁分别在不同温度下贮藏, 维生素 C 的质量浓度随贮藏时间而变化。如图 1 所示随着贮藏时间的延长, 玻璃瓶和 PET 瓶中的维生素 C 都逐渐降低, 且温度越高, 维生素 C 降解速率越快。其中 37 °C 条件下维生素 C 含量在贮藏前期迅速减少而后趋于稳定, 而 4 °C 和 20 °C 条件下由于温度较低维生素 C 则得到较好的保存。例如, 贮藏至第 30 天时, 玻璃瓶中维生素 C 在 4 °C 条件下残留率保持在 86.93%, 分别是 20 °C 和 37 °C 的 1.22 和 1.69 倍; PET 瓶中维生素 C 在 4 °C 条件下残留率为 82.18%, 分别是 20 °C 和 37 °C 的 1.22 和 1.97 倍。Burdurlu 等<sup>[10]</sup>将玻璃瓶包装的柑橘汁在 28 °C、37 °C 和 45 °C 条件下黑暗贮藏 8 周后, 测得维生素 C 残留率分别为 83.68%、22.50% 和 16.87%, 即温度越高, 维生素 C 残留率越低, 与本文研究结果类似。Sinchaipanit<sup>[1]</sup> 等的研究表明这可能是因为温度升高促进了反应物质的快速移动, 降低了反应活化能, 从而提高了氧化还原速率, 促使维生素 C 脱氢水解进而聚合形成其他无营养活性的产物<sup>[11]</sup>。

3.2 不同包装材料对草莓汁中维生素 C 降解

的影响

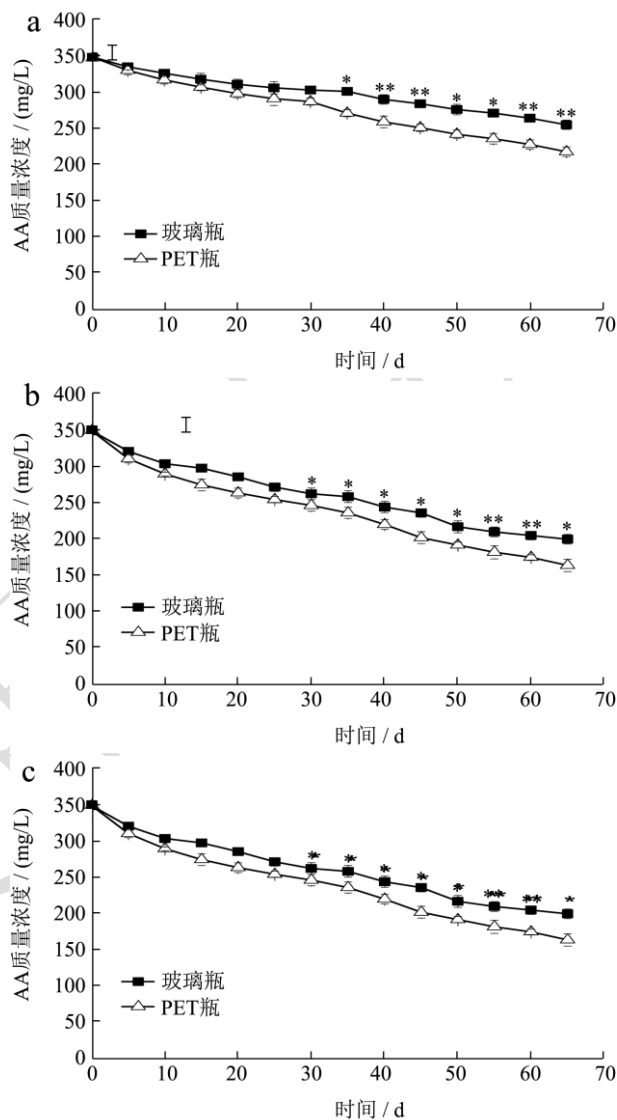


图2 不同包装材料对 4 °C (a), 20 °C (b) 及 37 °C (c) 贮藏条件下草莓汁中维生素 C 含量的影响

Fig.2 Effects of different packaging materials on vitamin C content in strawberry juice at 4 °C (a), 20 °C (b) and 37 °C (c)

注: 同一横坐标下, \*表示存在显著性差异,  $p < 0.05$ ; \*\*表示差异极显著,  $p < 0.01$ 。

图 2 为 4 °C、20 °C、37 °C 条件下不同包装材料对草莓汁中维生素 C 含量的影响, 由图可知, 随贮藏时间增加, 维生素 C 含量均呈下降趋势, 其中 4 °C 玻璃瓶贮藏能显著抑制贮藏期间维生素 C 含量的损失。贮藏一个月后不同包装材料之间维生素 C 含量呈现显著差异 ( $p < 0.05$ )。贮藏至第 65 d 时, 玻璃瓶中维生素 C 的含量分别为 255 mg/L、200 mg/L、97 mg/L, 而 PET 瓶中维生素 C 的含量则分别为 217 mg/L、164

mg/L 和 86 mg/L, 与玻璃瓶相比减少 9.84%、3.28% 和 13.50%。在三种温度条件下, PET 瓶中维生素 C 降解速率都显著快于玻璃瓶( $p < 0.05$ ), 这与 Bacigalupi 等<sup>[12]</sup>研究玻璃瓶和 PET 瓶包装的复合维生素果汁保质期的结果相似, 在 20 °C 贮藏三个月后, 玻璃瓶中维生素 C 损失率为 54%, 而 PET 瓶损失却达到了 72%。这可能与 PET 瓶和玻璃瓶的透氧性相关, 玻璃瓶阻氧性能较好, 在玻璃瓶中氧气含量降低只与它自身的消耗有关; PET 瓶透氧性较强, 氧气的消耗与进入是同时发生的, 有些氧气甚至可以穿透瓶盖, 因此 PET 瓶中维生素 C 与玻璃瓶相比氧化较快, 这与本实验现象相符合。另外, 由图可知, 两种包装材料的草莓汁在贮藏前期维生素 C 均下降较快, 而后趋于平缓。有研

表 1 玻璃瓶和 PET 瓶草莓汁中维生素 C 在不同温度下的降解反应速率常数及相关系数

Table 1 Degradation rate constants and correlation coefficients of vitamin C in strawberry juice in glass and PET bottles at different storage temperatures

包装材料	温度/°C	零级反应		一级反应		二级反应	
		k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
玻璃瓶	4	0.0036	0.9541	0.0043	0.9526	0.0050	0.9456
	20	0.0072	0.9709	0.0101	0.9857	0.0145	0.9854
	37	0.0092	0.8747	0.0187	0.9720	0.0422	0.9601
PET 瓶	4	0.0053	0.9834	0.0067	0.9909	0.0086	0.9890
	20	0.0072	0.9593	0.0106	0.9861	0.0160	0.9832
	37	0.0103	0.8779	0.0251	0.9622	0.0741	0.8395

注: k: 降解速率常数; R<sup>2</sup>: 降解反应的相关系数。

在一定温度下, 通过比较各级反应的降解速率常数 k 来比较降解反应的快慢; 通过比较各级反应的相关系数 R<sup>2</sup> 来推断反应级数, R<sup>2</sup> 较高的说明反应符合此级数。由表 1 判断, 无论是玻璃瓶还是 PET 瓶, 随着温度的升高, 草莓汁中维生素 C 降解速率均呈上升趋势。在各温度下, 各级反应方程中的 PET 瓶维生素 C 降解速率常数均大于玻璃瓶, 即 PET 瓶维生素 C 要比玻璃瓶维生素 C 降解得快; 在 4°C 时, 玻璃瓶各级反应的决系数相差较小, 这与 Chen 等<sup>[14]</sup>的研究结果相似, 即当反应温度较低时, 零级, 一级和二级反应动力学在拟合性上差异不明显。最终, 根据各贮藏温度下的相关系数, 我们认为玻璃瓶和 PET 瓶包装的草莓汁中维生素 C 的降解均符合一级反应。该结果与 Al-Zubaidy 等<sup>[15]</sup>在柠檬汁维生素 C 降解动力学模型的研究中相似。

### 3.4 不同贮藏温度下玻璃瓶和 PET 瓶草莓汁中维生素 C 降解动力学参数

#### 3.4.1 一级反应线性图

究表明, 不论是玻璃瓶还是 PET 瓶, 维生素 C 在贮藏初期大幅度下降与果汁中溶解氧的急剧下降呈正相关<sup>[13]</sup>。本实验的结果印证了草莓汁中维生素 C 在贮藏前期存在下降较快的现象, 但具体机理还待进一步考察。

### 3.3 不同贮藏温度下玻璃瓶和 PET 瓶中维生素 C 的降解速率及反应级数

分别假设草莓汁中维生素 C 的降解符合零级、一级和二级动力学, 根据草莓汁中维生素 C 残留率与时间的关系以及阿伦尼乌斯方程, 计算出不同包装和温度下维生素 C 在相应级数下的降解速率, 将数据进行线性回归, 并得到相关系数, 结果如表 1 所示。

表 2 玻璃瓶和 PET 瓶贮藏的草莓汁中维生素 C 降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of vitamin C degradation in strawberry juice from glass bottles and PET bottles

包装材料	温度 /°C	Q <sub>10</sub>			降解速率 / [mg/(L·month)]	t <sub>1/2</sub> /d
		4-20	4-37	20-37		
玻璃	4	1.71	1.56	1.44	45	162
	20				80	68
	37				123	37
PET	4	1.66	1.49	1.33	61	103
	20				88	66
	37				143	28

$$\text{温度系数: } Q_{10} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \frac{10}{T_2 - T_1}$$

$$\text{半衰期: } t_{\frac{1}{2}} = -\ln \frac{0.5}{k}$$

根据一级反应动力学, 玻璃瓶和 PET 瓶在不同贮藏温度下维生素 C 残留率 ( $\ln A_t/A_0$ ) 随时间 t 的变化如图 3 所示。随后根据计算得到相关降解动力学参数, 如表 2 所示。对于同一种包装材料, 温度越高, 半衰

期  $t_{1/2}$  越短。在同一贮藏温度下, 玻璃瓶的半衰期比 PET 瓶更长, 在低温 (4 °C) 时差异尤其显著。Q<sub>10</sub> 为温度系数, 表示温度每升高 10 °C, 反应速率增大的比例数, 表中数值表明, 4~20 °C 温度系数较大, 贮存温度达到 20 °C 以后温度系数变小, 说明贮存温度在 4~20 °C 时, 质量劣变对温度变化的敏感性较大, 草莓汁维生素 C 降解速度变快, 食品较快失去商品价值。因此保持低温贮藏对保证草莓汁维生素 C 含量较为重要<sup>[15]</sup>。PET 瓶与玻璃瓶 Q<sub>10</sub> 值相差较小且整体略低于玻璃瓶, 这可能是由于 PET 瓶的透氧较好, PET 瓶维生素 C 降解是温度和氧含量的共同作用, 因此降低了维生素 C 对温度的敏感性<sup>[16]</sup>。

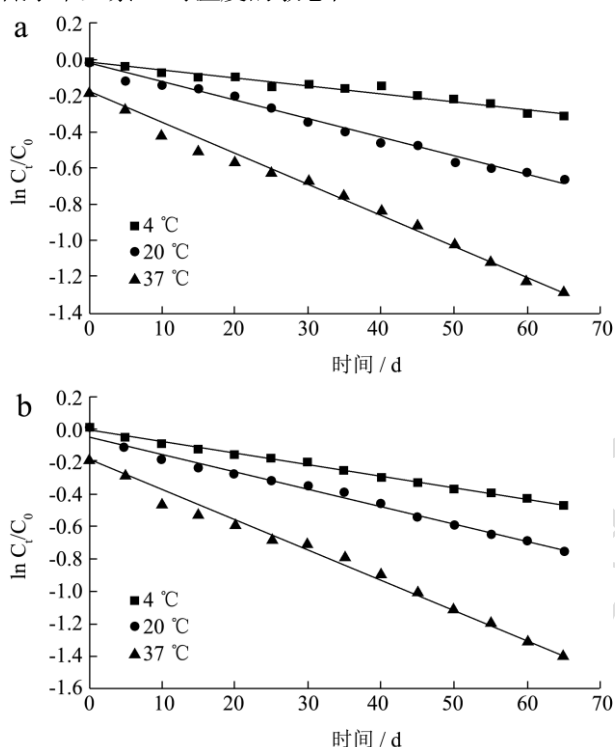


图3 玻璃瓶 (a) 和 PET 瓶 (b) 草莓汁在 4 °C、20 °C 和 37 °C 贮藏 65 d 的维生素 C 降解动力学

Fig.3 Degradation kinetics of vitamin C in strawberry juice stored at 4 °C, 20 °C and 37 °C for 65 days in glass bottle (a) and PET bottle (b)

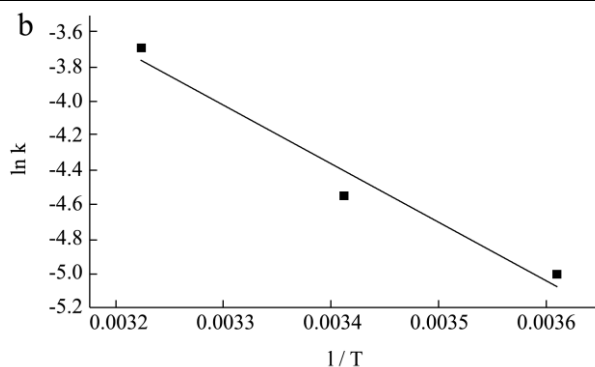
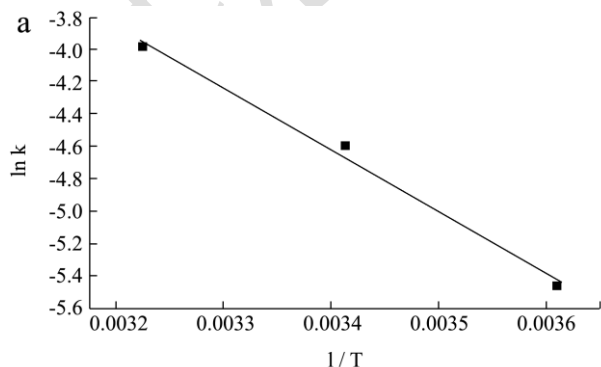


图4 玻璃瓶 (a) 和 PET 瓶 (b) 草莓汁中维生素 C 降解速率与温度的关系图

Fig.4 Relationship between degradation rate of vitamin C in strawberry juice and temperature in glass bottle (a) and PET bottle (b)

### 3.4.2 动力学参数

将阿伦尼乌斯经验公式左右两边同取对数可得<sup>[17]</sup>:  $\ln k = \ln A - E^{\ddagger} / RT$ 。

由表 1 可得不同温度下的一级反应速率常数 k, 根据上式, 对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, 如图所示, 由直线的斜率和截距分别求得其活化能  $E^{\ddagger}$  和频率因子 A, 斜率为  $-E^{\ddagger}/R$ , 截距为  $\ln A$ , 结果见表 3。由表 3 可知, 玻璃瓶中维生素 C 贮藏过程中的反应活化能为 32.04 kJ/mol, PET 瓶中维生素 C 贮藏过程中的反应活化能为 28.26 kJ/mol。通常认为化学反应的活化能为 40~400 kJ/mol, 活化能  $E^{\ddagger}$  越小, 反应越易进行。说明草莓汁在贮藏过程中, 维生素 C 较易发生降解反应, 但玻璃瓶中维生素 C 降解相对缓慢。该结论与 Bacigalupi<sup>[18]</sup>、Ros-Chumillas<sup>[19]</sup>、Berlinet<sup>[20]</sup> 等对玻璃瓶和 PET 瓶包装的维生素强化果汁、橙汁和橘子汁中营养价值变化的研究结果一致, 即可能由于 PET 瓶氧渗透性大于玻璃瓶, 导致贮藏期内 PET 瓶中果汁维生素 C 氧化更严重。

表 3 基于阿伦尼乌斯方程的动力学参数

Table 3 Results of application of Arrhenius equation to kinetic data

包装材料	$-E^{\ddagger}/R$	$\ln A$	r	$E^{\ddagger}$	A
玻璃瓶	-3854	8.49	0.99	32.04	4858
PET 瓶	-3414	7.25	0.96	28.26	1333

### 3.4.3 热力学参数

大多数化学反应的反应速率可以用一个动力学常数和所涉及的极限反应物浓度的函数的乘积来描述。对于一定温度范围内反应机理不变的情况, 阿伦尼乌斯方程通常用来描述温度对任何动力学常数的影响<sup>[21]</sup>。以 4 °C 为例, 通过计算获得了相应的热力学参数

(表4), 帮助解释维生素 C 的降解机理。 $\Delta G^\ddagger$  的值代表了反应物本身与其活化状态之间的差异, 玻璃瓶和 PET 瓶中  $\Delta G^\ddagger$  值十分接近, 表明影响两者维生素 C 降解机理相似。 $\Delta H^\ddagger$  为正值, 代表反应是吸热状态, 随着温度升高维生素 C 降解速率会加快。玻璃瓶的  $\Delta H^\ddagger$  大于 PET 瓶, 说明 PET 瓶中维生素 C 的降解需要能量更少, 反应更易发生, 这可能是由于 PET 瓶的透氧

性和透光性较好, 导致 PET 瓶中物质易降解, 从而分子缔合度低<sup>[22]</sup>。 $\Delta S^\ddagger$  绝对值越大, 代表体系最终混乱度越大, 反应越容易发生, 这与 PET 瓶中维生素 C 容易降解相符。 $K^\ddagger$  值表示玻璃瓶和 PET 瓶中每  $10^{16}$  或  $10^{15}$  个维生素 C 分子中有一个分子被激活和降解<sup>[23]</sup>, 再次证实 PET 瓶中维生素 C 更易降解。

表 4 在 4 °C 条件下草莓汁中维生素 C 降解的活化热力学参数

Table 4 Thermodynamic functions of activation for the degradation of vitamin C in strawberry juice at 4 °C

包装材料	$\Delta G^\ddagger$ /(kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ /(kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ /cal/(mol·deg)	$K^\ddagger$
玻璃瓶	42.17	29.74	-44.88	$7.45 \times 10^{-16}$
PET 瓶	43.19	25.96	-62.22	$1.16 \times 10^{-15}$

$$k = v \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad \Delta H = E^\ddagger - nRT, \quad (n=1) \quad k = v \cdot K^\ddagger, v = k_B T / h \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

### 3.5 草莓汁贮藏期维生素 C 变化的预测模型

根据一级动力学模型和 Arrhenius 方程, 可得贮藏期草莓汁中维生素 C 预测模型:

$$t = \frac{\ln C_t - \ln C_0}{A \cdot \exp(-E^\ddagger / RT)}$$

分别将活化能  $E^\ddagger$ 、频率因子 A、气体常数  $R=8.314$

J/(mol·K) 带入上式可得玻璃瓶动力学降解模型:

$$t = \frac{\ln C_t - \ln C_0}{4858 \cdot \exp(-3854/T)}$$

以及 PET 瓶动力学降解模型:

$$t = \frac{\ln C_t - \ln C_0}{1333 \cdot \exp(-3399/T)}$$

由以上两式, 可以通过草莓汁中维生素 C 的初始质量浓度和残留质量浓度计算出贮藏期, 也可以通过贮藏时间计算出草莓汁中维生素 C 的残留量。为了验证建立的草莓汁维生素 C 降解动力学模型的有效性, 试验分别选取 4 °C、20 °C、37 °C 进行了验证试验, 用 3.4 中方程式分别预测在 4 °C、20 °C、37 °C 贮藏 30 d 后玻璃瓶和 PET 瓶草莓汁中维生素 C 的残留率。将玻璃瓶和 PET 瓶草莓汁分别在以上温度贮藏 30 d 后测定维生素 C 残留率, 结果见表 5 所示。对表中的预测值和实测值进行相关性分析, 预测值和实测值的决定系数分别为 0.9913 和 0.9931; 平均相对误差率分别为 10% 和 7%。表明所建立的玻璃瓶和 PET 瓶草莓汁中维生素 C 降解的一级动力学模型有效, 可以用于预测特定时间下不同包装及贮藏温度草莓汁中的维生素 C 残留率, 或者根据维生素 C 含量预测草莓汁贮藏期。

### 3.6 降解动力学模型有效性验证

表 5 降解动力学模型验证结果

Table 5 Validation results of degradation kinetics models

贮藏温度/°C	玻璃瓶		PET 瓶	
	预测值/%	实测值/%	预测值/%	实测值/%
4	87.62	86.27	82.91	82.18
20	75.39	63.31	69.33	67.53
37	55.92	43.68	50.06	41.67

## 4 结论

4.1 试验研究表明, 草莓汁中维生素 C 对热极不稳定, 贮藏温度对维生素 C 含量有显著影响, 维生素 C 降解速率随温度升高加快。

4.2 玻璃瓶和 PET 瓶草莓汁中维生素 C 降解均符合一级反应动力学, 并分别建立了其降解动力学模型, 可用于预测特定时间下不同包装及贮藏温度草莓汁中维生素 C 残留率, 或根据维生素 C 含量预测草莓汁贮藏期。

4.3 本研究结果可为优化草莓汁贮藏工艺、有效控制贮藏过程中维生素 C 的损失提供理论依据与技术支持。

## 参考文献

[1] Li Y, Schellhorn H E. Can ageing-related degenerative diseases be ameliorated through administration of vitamin C at pharmacological levels [J]. Medical Hypotheses, 2007, 68(6): 1315-1317

[2] 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

LU Dao-li. Study on the variation of vitamin C during strawberry juice processing and storage [J]. Grain and Oil Processing and Food Machinery, 2004, 8: 61-62

- [3] 陆道礼.草莓汁加工贮藏过程中维生素 C 稳定性的研究[J].食品研究与开发,2004,25(6):121-123  
LU Dao-li. Study on vitamin C stability during strawberry juice processing and storage [J]. Food Research and Development, 2004, 25(6): 121-123
- [4] 傅鑫程,肖佳颖,徐海山,等.黄花菜热风干燥动力学与维生素 C 降解动力学研究[J].食品研究与开发,2019,40(4):14-19  
FU Xin-cheng, XIAO Jia-ying, XU Hai-shan, et al. Kinetics of hot-air drying and degradation of vitamin C in daylily [J]. Food Research and Development, 2019, 40(4): 14-19
- [5] 李文钊,杜依登,史宗义,等.菠菜维生素 C 降解动力学及其快速识别方法研究[J].食品工业,2014,10:202-205  
LI Wen-zhao, DU Yi-deng, SHI Zong-yi, et al. Study on degradation kinetics and rapid identification of vitamin C in spinach [J]. Food Industry, 2014, 10: 202-205
- [6] 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  
ZHANG Jing, CAO Wei, CAO Yan-ping, et al. Kinetic study on thermal degradation of vitamin C in jujube juice [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2008, 24(6): 295-298
- [7] 高愿军,郝莉花,张鑫,等.猕猴桃汁维生素 C 降解动力学的研究[J].农业工程学报,2006,22(5):157-160  
GAO Yuan-jun, HAO Li-hua, ZHANG Xin, et al. Study on degradation kinetics of vitamin C in kiwi juice [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2006, 22(5): 157-160
- [8] 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  
GUO Song-nian, DONG Zhou-yong, et al. Study on the thermal stability and degradation kinetics of anthocyanins in pomegranate juice [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2008, 24(3): 256-259
- [9] 汪琳,应铁进.番茄果实采后贮藏过程中的颜色动力学模型及其应用[J].农业工程学报,2001,17(3):118-121  
WANG Lin, YING Tie-jin. Color dynamics model and its application during postharvest-storage of tomato fruit [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2001, 17(3): 118-121
- [10] Burdurlu H S, Koca N, Karadeniz F. Degradation of Vitamin C in citrus juice concentrates during storage [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(2): 211-216
- [11] Sinchaipanit P. Kinetics of Ascorbic Acid Degradation and Quality Changes in Guava Juice during Refrigerated Storage [M]. Journal of Food Science, 2015
- [12] Bacigalupi C, Maurey A, Boutroy N, et al. Changes in nutritional value of multi-vitamin fortified juice packed in glass and standard PET bottles [J]. Food Control, 2016, 60: 256-262
- [13] Dhakal S, Balasubramaniam V M, Ayvaz H, et al. Kinetic modeling of ascorbic acid degradation of pineapple juice subjected to combined pressure-thermal treatment [J]. Journal of Food Engineering, 2017: S0260877417305435
- [14] 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
- [15] Al-Zubaidy M M I, Khalil R A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage [J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 254-259
- [16] Burdurlu H S, Koca N, Karadeniz F. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(2): 211-216
- [17] 吴佳.N<sub>2</sub>源热泵干燥胡萝卜过程中 $\beta$ -胡萝卜素损失动力学及途径研究[D].洛阳:河南科技大学,2013  
WU Jia. Dynamics and pathway of beta carotene loss during N<sub>2</sub> source heat pump drying carrot [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2013
- [18] Buchweitz M, Speth M, Kammerer D, et al. Impact of pectin type on the storage stability of black currant (*Ribes nigrum* L.) anthocyanins in pectic model solutions [J]. Food Chemistry, 2013, 139(1-4): 1168-1178
- [19] Bacigalupi C, Maurey A, Boutroy N, et al. Changes in nutritional value of a multi-vitamins fortified juice packed in glass and standard PET bottles [J]. Food Control, 2015: S0956713515301274
- [20] Ros-Chumillas M, Belissario Y, Iguaz A, et al. Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles [J]. Journal of Food Engineering, 2007,79(1): 234-242
- [21] Berlinet C, Brat P, Brillouet J M, et al. Ascorbic acid, aroma compounds and browning of orange juices related to PET packaging materials and pH [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(13):2206-2212
- [22] Lumry R, Rajender S. Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: a ubiquitous property of water [J]. Biopolymers, 2010, 9(10): 1225-1227
- [23] Beristain C I, Garcia H S, Azuara E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption [J]. Journal of Food Engineering, 1996, 30(3): 405-415