

# 不同储藏条件下中性双蛋白饮品中维生素的光热稳定性分析

姚丽娜<sup>1</sup>, 郑波<sup>2</sup>, 陶文初<sup>1</sup>, 赵芳芳<sup>1</sup>, 周小悦<sup>1</sup>, 贲东旭<sup>1</sup>, 李言郡<sup>1</sup>, 舒志成<sup>1\*</sup>

(1. 杭州娃哈哈集团有限公司食品科学研究院, 浙江杭州 310018)

(2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 强化食品饮料中维生素的稳定性对于保障产品质量及标签中的标示值符合法规要求具有重要意义。该研究以中性双蛋白饮品为研究对象, 系统考察了储藏温度(37 °C和55 °C)、光照条件(自然光和氙灯照射)对饮品中维生素稳定性的影响。结果表明: 常温放置3个月, VE含量基本不发生变化, VA、VD、烟酰胺、VB1、VB2和VB6的衰减率为5.45%、8.74%、8.99%、18.13%、21.40%和33.72%。随着储藏温度升高到37 °C或者55 °C, VE衰减率变化最小, 其次是烟酰胺、VB2和VB6。VA和VB1对高温较为敏感, 55 °C下储藏2个月平均衰减率显著增加到89.23%和83.33%。各维生素对光照的敏感度不同, 自然光照3个月VE、VA、VD、烟酰胺、VB1、VB2和VB6的平均衰减率分别为1.28%、15.03%、8.68%、14.42%、7.92%、86.41%和35.27%。而氙灯辐照5 d, VE和VB6含量不发生显著变化, 烟酰胺衰减率较小(9.32%), VB2衰减率高达76.62%, 对比结果表明VE、烟酰胺光稳定性较好, VA、VD、VB1对紫外线的敏感度高于可见光线, 而VB6则对可见光更敏感。该研究可为高品质饮品的开发与应用提供基础数据。

**关键词:** 维生素; 光稳定性; 热稳定性; 中性体系; 双蛋白

文章编号: 1673-9078(2022)08-174-182

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.8.1079

## Photothermal Stability Analysis of Vitamins in Neutral Double Protein Drinks under Different Storage Conditions

YAO Lina<sup>1</sup>, ZHENG Bo<sup>2</sup>, TAO Wenchu<sup>1</sup>, ZHAO Fangfang<sup>1</sup>, ZHOU Xiaoyue<sup>1</sup>, BEN Dongxu<sup>1</sup>, LI Yanjun<sup>1</sup>, SHU Zhicheng<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Food Science, Hangzhou Wahaha Group Company Limited, Hangzhou 310018, China)

(2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Enhancing the stability of vitamins in foods and beverages is important to ensure the quality of products and the compliance of the declared values on the label with regulatory requirements. In this study, neutral double protein drinks was used as the research object, the effects of storage temperature (37 °C and 55 °C), light conditions (natural light and xenon lamp irradiation) on the stability of vitamins in the drinks were systematically investigated. The results showed that during the 3-month storage at room temperature, the content of VE essentially remained unchanged, with the attenuation rates of VA, VD, nicotinamide, VB1, VB2 and VB6 being 5.45%, 8.74%, 8.99%, 18.13%, 21.40% and 33.72%, respectively. As the temperature increased to 37 °C or 55 °C, the changes in the attenuation rate for VE were the smallest, followed by nicotinamide, VB2 and VB6. The storage at 55 °C for 2 months led to the increases in the average attenuation rates of VA and VB1 to 89.23% and 83.33%, respectively. The sensitivities of VA and VB1 to light differed. The attenuation rates of VE, VA, VD, nicotinamide, VB1, VB2 and VB6 after 3 months of natural light were 1.28%, 15.03%, 8.68%, 14.42%, 7.92%, 86.41% and 35.27%, respectively. However, after 5 days of

引文格式:

姚丽娜, 郑波, 陶文初, 等. 不同储藏条件下中性双蛋白饮品中维生素的光热稳定性分析[J]. 现代食品科技, 2022, 38(8): 174-182

YAO Lina, ZHENG Bo, TAO Wenchu, et al. Photothermal stability analysis of vitamins in neutral double protein drinks under different storage conditions [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(8): 174-182

收稿日期: 2021-09-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019FYD1002300)

作者简介: 姚丽娜(1993-), 女, 博士, 研究方向: 食品饮料和保健品开发, E-mail: yaolina@wahaha.com.cn

通讯作者: 舒志成(1964-), 男, 高级工程师, 研究方向: 食品饮料和保健品开发, E-mail: shzhch@wahaha.com.cn

xenon-lamp light irradiation, the contents of VE and VB6 changed insignificantly, with the attenuation rate of nicotinamide being relatively small (9.32%), and the attenuation rate of VB2 as high as 76.62%. The comparison results showed that VE and nicotinamide exhibited higher photostability. VA, VD and VB1 were more sensitive to ultraviolet light than to visible light, whilst VB6 was more sensitive to visible light. This study provides basic data for the development and application of high-quality beverages.

**Key words:** vitamins; thermo-stability; photo-stability; neutral double protein drink

维生素是维持人体生命活动所必需的一类物质,既不参与人体组织和细胞的组成,也不为人体提供能量,而是以生物活性物质的形式参与人体的代谢、生长和发育过程<sup>[1]</sup>。目前已知的人体所需维生素共有13种,包括VA、VB、Vc、VD、VE等,其中VB(VB1、VB2、VB6等)和Vc为水溶性维生素。水溶性维生素多以辅酶及抗氧化剂的形式参与机体内包括能量代谢、氨基酸生物合成及代谢、脂肪酸生物合成、DNA合成等多种生物化学反应<sup>[2]</sup>。脂溶性维生素并不直接参与机体能量代谢,但可为机体能量使用提供支持,此外,他们还参与机体内蛋白质的合成<sup>[3]</sup>。

虽然人体对维生素的需要量很小,但一旦缺乏就会引发相应的维生素缺乏症,对人体健康造成损害。强化食品饮料中的维生素是一种有效防止维生素缺乏的方式,可以在最低程度改变居民原有饮食习惯的基础上防止维生素缺乏,是当前食品营养科学领域的研究热点。然而由于维生素对包括光、温度、空气、pH等在内的诸多环境因素较为敏感,导致不同维生素在食品饮料生产加工以及货架期内保留率差异较大<sup>[4]</sup>,从而影响产品质量。加深对食品饮料中维生素损失原因及损失程度的理解以及加强控制维生素损失的手段对保障产品长期质量有着重要意义。虽然目前有关食品中维生素稳定性的资料已非常丰富,但由于不同产品具有特定的加工方式、贮藏及处理条件,维生素在其中的保留率差异明显,造成维生素损失的原因也无法一概而论。

本文以复杂中性双蛋白饮料为目标,系统考察了体系中多种维生素在不同储藏温度、光照以及储藏时间条件下的稳定性及演变规律,并初步探讨了影响原因。双蛋白饮料是指以动物蛋白和植物蛋白为主要营养基料,辅以其他食品原料及食品添加剂,再经加工而成的饮料。《国民营养计划(2017-2030年)》指出要开展双蛋白工程重点产品的转化推广,着力发展营养强化食品、双蛋白食物等新型营养健康食品,在全民中推广平衡膳食和合理营养新理念<sup>[5]</sup>,双蛋白饮料也因此成为食品饮料行业的研发热点。本文中双蛋白饮料以燕麦、鹰嘴豆、大豆为植物蛋白来源,牛乳为动物蛋白来源,并强化多种矿物质(钙、铁、锌等)和维生素,该体系成分复杂,包含影响各维生素稳定

性的成分因子。因此本论文研究结果可为更科学地强化多组分饮料中的维生素以保障产品质量及标签中的标示值符合法规要求提供理论依据与基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

中性双蛋白饮品,杭州娃哈哈集团有限公司;维生素A(VA),帝斯曼维生素(上海)有限公司;维生素B1(VB1),无锡宁维生物科技有限公司;维生素B2(VB2),巴斯夫(中国)有限公司;维生素B6(VB6),江西天新药业有限公司;维生素D(VD)、维生素E(VE),帝斯曼维生素(上海)有限公司;葡萄糖酸锌,郑州瑞普生物工程有限公司;乙二胺四乙酸铁钠,南通奥凯生物技术开发有限公司;碳酸镁,郑州瑞普生物工程有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)色浆瓶,台州新起点塑业有限公司。

### 1.2 仪器与设备

UltiMate™ 3000 高效液相色谱,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;SUNTEST XXL+氙灯老化试验箱,亚太拉斯材料测试技术有限公司;HPP1400 恒温恒湿箱,美墨尔特(上海)贸易有限公司;LRH-250 生化培养箱,上海一恒科技有限公司;精密pH计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;100 L/hr 超高温杀菌机(UHT+均质机),APV INVENSYS;无菌灌装台,上海沃迪智能装备股份有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 稳定性实验方法

**保温加速实验:**为了探讨不同储存温度及时间对中性双蛋白饮料维生素热稳定性的影响,将样品分别置于恒温恒湿箱(37℃)、生化培养箱(55℃)及实验室室温条件下放置三个月。其中37℃环境中的样品分别于第0月、第1、第2和第3个月时进行取样检测其维生素含量,55℃保温下的样品于第0月、第1和第2月时进行取样检测,常温样品只检测第3个月时各维生素的含量。

**光稳定性实验:**进一步探讨不同光照条件对中性

双蛋白饮料维生素光稳定性的影响,将样品分别放于自然光照实验台及 Atlas SUNTEST XXL+氙灯老化试验箱中。其中老化箱中的样品分别在光照 0 h、12 h、1 d、1.5 d、3 d 和 5 d 后取出检测各维生素含量,而放置于自然光照下的样品分别于第 0 月、第 1、第 2 和第 3 个月时进行取样检测。自然日照试验时间为 2020 年 12 月至 2021 年 2 月。老化试验箱具体实验参数如表 1 所示,其中辐照范围为 320~400 nm。

表 1 老化试验箱实验参数设定

Table 1 Experimental parameter settings for the lightfastness test chamber

参数	实验值
辐照度/(W/m <sup>2</sup> )	45.00
黑板温度/°C	69.10
相对湿度/%	21.00
测试室温度/°C	37.00
风扇转速/(r/min)	2004

### 1.3.2 维生素含量检测

本文中中性双蛋白饮料中 VA、VE 的含量按照 GB 5009.82-2016 第一法进行检测,VD 含量按照 GB 5009.82-2016 第四法进行检测,VB1 按照 GB 5009.84-2016 第一法、VB2 按照 GB 5009.85-2016 第一法、VB6 按照 GB 5009.154-2016 第一法、烟酰胺按照 GB 5009.89-2016 第二法进行检测。

### 1.3.3 数据处理

本文数据均使用 Microsoftoffice 软件处理完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 维生素热稳定性

脂溶性维生素包括 VA、VD 和 VE,他们都具有类异戊二烯结构,易发生加成、氧化、聚合等反应,光、氧气、热和自由基等能引发或加速上述反应的进行<sup>[4]</sup>。图 1 为不同储存条件下中性双蛋白饮品中脂溶性维生素的稳定性实验结果。由图 1a 知,在 37 °C 和 55 °C 保温条件下,VA 含量都随着保温时间的增加而不断降低。保温 1 个月时 VA 在 37 °C 条件下的衰减率为 26.60%,显著低于 55 °C 保温时的衰减率(85.00%),说明维生素 A 对温度较为敏感。37 °C 条件下 VA 在 3 个月内的最大衰减率为 34.18%,平均衰减率为 30.97%,55 °C 条件下 VA 在 2 个月内的最大衰减率为 93.36%,平均衰减率为 89.23%,而常温储存条件下 VA 在 3 个月内的衰减率仅为 5.45%,再次表明 VA 热稳定性较弱。在热处理过程中,VA 活性损失的主要原因是由作用于不饱和异戊二烯侧链上的自动氧化或

立体异构化而引起的<sup>[6]</sup>。研究表明,VA 的多烯烃链中的双键多以反式结构排列,而在热诱导作用下其结构易发生异构化生成 1,3-顺式异构体,尤其在 9、11 和 13 位,结构的改变导致其部分活性丧失,热稳定性变差<sup>[7]</sup>。

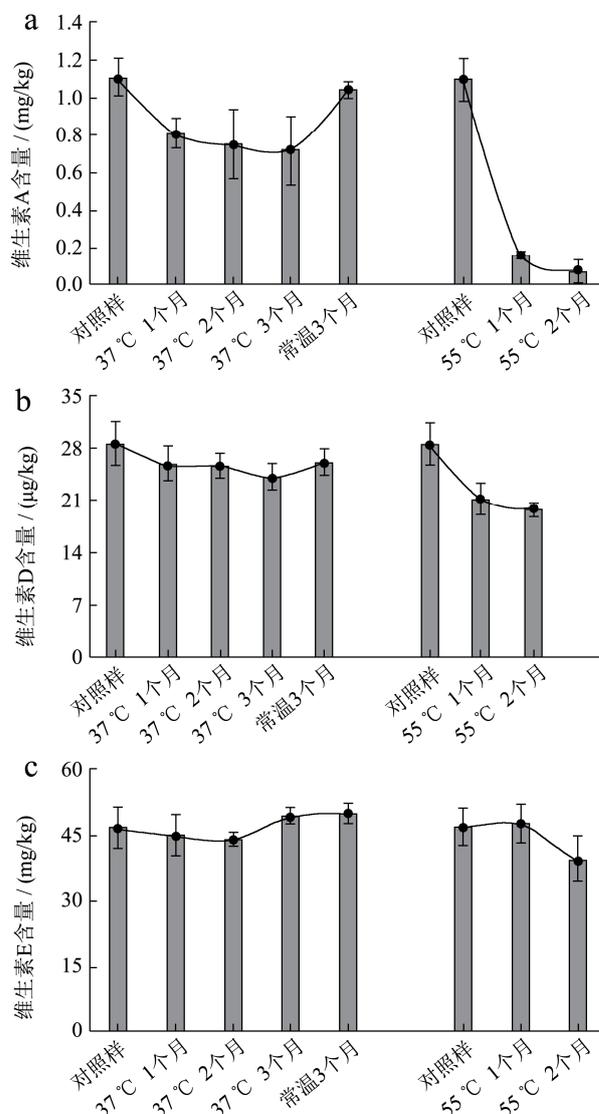


图 1 在 37 °C、55 °C 和常温储存条件下中性双蛋白饮品中脂溶性维生素的热稳定性实验结果

Fig.1 Thermal stability of fat-soluble vitamins in neutral bi-protein drinks at 37 °C, 55 °C and room temperature storage

注: (a) VA; (b) VD; (c) VE。

实验结果表明 VD 和 VE 含量随着保温时间的增加含量也有所下降,但两者含量的衰减率明显低于 VA。如图 1b 所示,在 37 °C 条件下保温 1 个月后 VD 含量下降至原来的 90%,随后基本保持不变,3 个月后 VD 的含量与常温保存时并无显著差异,表明在中性双蛋白饮品中 VD 的热稳定性较好。随着储存温度提高到 55 °C,VD 稳定性降低,55 °C 保温 2 个月 VD 的最大衰减率和平均衰减率分别增加至 31.12%和

28.50% (见表2), 增加幅度明显小于 VA, 再次说明 VD 有较好的热稳定性。VD 主要包括主体 VD、胆钙化醇、麦角钙化醇及其代谢物羟基化 VD 以及 2,5-羟基化 VD, 在 10~100 °C 温度下其结构并不易发生变化, 当温度加热到 150 °C 时, 在氧气的参与下发生可逆反应转化为吡咯钙化醇和异丙基列钙化醇, 因此在本文试验环境下 VD 热稳定性良好<sup>[8,9]</sup>。

相对于 VA 和 VD, VE 的稳定性随着保温时间的增加变化最小, 从图 1c 可以看出, 在 37 °C 及常温储存条件下 VE 含量与对照样差异较小, 55 °C 条件下储存 2 个月, VE 的最大衰减率为 16.20%, 平均衰减率仅为 7.36%, 说明中性蛋白饮品中 VE 的热稳定性相对较好, 可知在货架期内环境温度变化对 VE 含量衰减造成的影响较小。VE 的不稳定性主要来源于其分子结构中苯环上的酚羟基, 该羟基在氧存在条件下易被氧化, 而本品中所使用的 VE 为 DL- $\alpha$ -生育酚醋酸酯与天然混合生育酚的混合物, 且以 DL- $\alpha$ -生育酚醋酸酯为主。DL- $\alpha$ -生育酚醋酸酯苯环上的酚羟基被酯化, 屏蔽了酚羟基团, 稳定性提高<sup>[10]</sup>。

一般而言, 与脂溶性维生素相比, 水溶性维生素热稳定性相对较好。为了评估中性双蛋白饮品中水溶性维生素 VB1、VB2、VB6 和烟酰胺的稳定性, 同样将样品置于 37 °C 和 55 °C 环境下储存, 并监测一段时间内维生素含量的变化。如图 2a 所示, 在 37 °C 储存条件下 VB1 含量在第 2 个月时开始出现明显的下降, 且随着保温时间的增加, 其含量继续降低, 储存 3 个月后 VB1 衰减率达到 38.60% (表 2)。在 55 °C 储存条件下 VB1 含量在第 1 个月就出现了显著的降低, 从 1.60 mg/kg 下降到 0.46 mg/kg, 保温 2 个月后其衰减率高达 83.33%。而在常温条件下保存 3 个月后 VB1 的衰减率仅为 18.13%, 通过比较说明该中性双蛋白饮品中的 VB1 对热不稳定, 温度升高可破坏其结构, 使其溶解性增加<sup>[11]</sup>。常温储存时 VB1 含量的下降可能是由于该饮品 pH (7.0±0.2) 较高以及氧气、金属离子存在所致<sup>[12]</sup>。在 pH (6~7) 之间, VB1 结构中的噻唑环裂解程度加大, 硫胺素的降解速度加快, 生成硫醇性化合物而失效<sup>[13,14]</sup>。在水溶液中 VB1 与空气接触易氧化成具有强烈荧光的硫色素, 失去效用, 而遇铜、铁、锰等金属离子接触均能加速氧化<sup>[15]</sup>。由于该饮品的包装采用 PET 瓶具有一定的透气性, 在储存过程中, 空气进入饮料体系, VB1 由此发生氧化反应, 导致保留率降低; 另一方面, 在中性双蛋白饮品中, 除了强化各种维生素, 同时也强化矿物质, 添加了葡萄糖酸锌、乙二胺四乙酸铁钠和碳酸镁, 这些金属离子的存在则加速了 VB1 被氧化的过程, 最终导致了即使

在常温避光保存条件下 VB1 依然有较明显的含量下降。

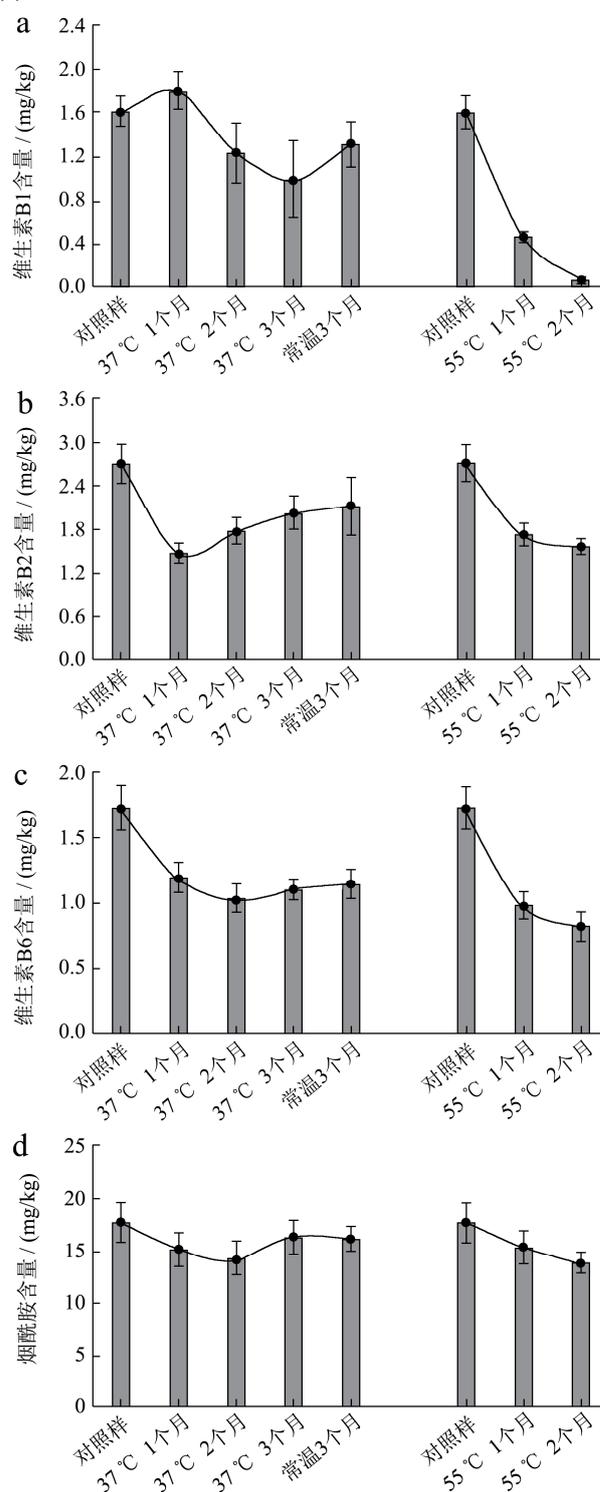


图2 在 37 °C、55 °C 和常温储存条件下中性双蛋白饮品中水溶性维生素的热稳定性实验结果

Fig.2 Thermal stability of water-soluble vitamins in neutral bi-protein drinks at 37 °C, 55 °C and room temperature storage

注: (a) VB1; (b) VB2; (c) VB6; (d) 烟酰胺。

在 37 °C 储存条件下 VB2 含量在第 1 个月有显著下降, 衰减率为 45.76%, 而随着保温时间的增加, 其含

量有所增加, 衰减率有一定的下降(图 2b)。考虑到检测方法的精密度(10%), 在保温 1~3 个月的时间内, VB2 含量基本保持不变。当保温温度增加到 55 °C 时, VB2 的含量随保温时间的增加而减少, 但保温 1 个月与 2 个月的衰减率分别为 36.20% 和 42.43% (见表 2), 变化并不明显。此外, 55 °C 保温后的 VB2 含量与 37 °C 时相近, 其平均衰减率(39.30%) 与 37 °C 储存条件下基本一致(35.55%), 与常温条件下的衰减率(21.40%) 相近, 由此可见 VB2 对热较为稳定。从图 2c 可以看出, VB6 含量在不同储存条件下的变化规律与 VB2 类似,

表 2 不同储存温度下中性双蛋白饮品中维生素含量的最大衰减率和平均衰减率

Table 2 Maximum and average decay rates of vitamin content in neutral bi-protein drinks at different storage temperatures

项目	储存条件	VB1	VB2	VB6	烟酰胺	VA	VD	VE
最大衰减/%	37 °C 3 个月	38.56	45.76	40.70	20.79	34.18	15.73	5.54
	55 °C 2 个月	95.54	42.43	52.67	22.50	93.36	31.12	16.20
平均衰减率/%	37 °C 3 个月	16.60	35.55	35.85	14.42	30.97	12.12	1.28
	55 °C 2 个月	83.33	39.30	47.88	17.80	89.23	28.50	7.36
	常温 3 个月	18.13	21.40	33.72	8.99	5.45	8.74	-7.04

从实验结果来看, VB2 和 VB6 对热较稳定, 但是在保温及常温条件下两者含量依旧有明显降低, 下降可能是由于该饮品 pH (7.0±0.2) 较高及金属离子的存在。研究表明, 维生素 B2 在酸性条件下较为稳定, 于 120 °C 加热 6 h 仅发生轻微分解。随着 pH 的升高, 稳定性有所下降<sup>[1]</sup>, 且镁离子会造成维生素 B2 稳定性下降, 铁离子也可以与 VB2 发生反应而影响其稳定性<sup>[17]</sup>。氧气和水分是储藏过程中 VB6 损失的重要因素<sup>[18,19]</sup>。常温储存时 VB1 含量的下降可能是由于该饮品 pH (7.0±0.2) 较高以及氧气、金属离子存在所致<sup>[12]</sup>。在 pH 6~7 之间, VB1 结构中的噻唑环裂解程度加大, 硫胺素的降解速度加快, 生成硫醇性化合物而失效<sup>[13,14]</sup>。常温储存时 VB1 含量的下降可能是由于该饮品 pH (7.0±0.2) 较高以及氧气、金属离子存在所致<sup>[12]</sup>。在 pH 6~7 之间, VB1 结构中的噻唑环裂解程度加大, 硫胺素的降解速度加快, 生成硫醇性化合物而失效<sup>[13,14]</sup>。张沁凌等人<sup>[20]</sup>的研究结果表明, 烟酰胺在 40 °C 条件下保存稳定性较好, 在常温下保存 36 个月含量仍无明显变化, 表明烟酰胺热稳定性好, 与本文实验结果相一致。

## 2.2 维生素光稳定性

光照是引起维生素含量衰减的另一主要原因, 本文中双蛋白饮品灌装于 PET 色浆瓶中, 瓶身套有标签和外膜, 一定程度上降低了饮料暴露于光照的程度, 进而延缓饮料中强化维生素含量的衰减。在此基础上, 我们通过正常日照以及老化箱辐照试验评估了该饮品

在保温 1 个月时其含量有显著下降, 但随着保温时间的增加, 含量并不发生显著变化, 保温温度的增加会使得 VB6 衰减率有所增加。在常温、37 °C 和 55 °C 环境下 VB6 的平均衰减率分别为 33.72%、35.85% 和 47.88%, 无显著性差异, 该结果表明 VB6 对热较为稳定。该结论与 Coad 等<sup>[16]</sup>的实验结论一致, 在 1 °C、37 °C 和 40 °C 条件下保存 24 个月, VB2 的平均衰减率为 4%、3% 和 3%, VB6 的平均衰减率为 13%、14% 和 12%, 随温度变化无显著性差异。

中强化维生素在货架期内的稳定性。

图 3 为脂溶性维生素含量随光照方式及时间的变化曲线。自然日照条件下, VA 含量在 1 个月内有显著降低, 而后随着日照时间的增加, 其含量并不发生明显变化(图 3a)。在日照 3 个月内, VA 最大及平均衰减率分别为 18.55% 和 15.03% (表 3)。而在老化箱持续恒定光照条件下 (45 W/m<sup>2</sup>), VA 含量随着时间的增加而逐渐减少, 该条件下光照 1 d 所造成的 VA 衰减相当于自然日照 1 个月所造成的衰减率, 光照五天造成的最大衰减率为 35.46%, 平均衰减率为 23.04% (图 3d)。光照引起 VA 含量下降的主要原因是视黄醇棕榈酸酯(本产品中使用的 VA 成分) 不饱和异戊二烯侧链在光照尤其是紫外光照条件下发生异构化反应, 由反式结构变为顺式结构, 而每个异构化反应都伴随着光化学降解, 继而造成 VA 含量下降<sup>[10]</sup>。另一方面, 造成两种条件下 VA 衰减率差异明显的主要原因是辐射波长的差异。老化箱中辐照范围为 320~400 nm, 属于紫外光中的 UVA, 而自然光照即太阳辐射主要集中在可见光部分(约占 50%, 400~760 nm), 紫外区的辐射只占总量的约 7%<sup>[20]</sup>。研究表明, VA 在 UVA (320~420 nm) 中的衰减速率是 UVB (275~320 nm) 中的 3 倍以上, 可能的原因是 VA 的最大吸收波长位于 325 nm 左右, 该波长范围大部分分布于 UVA, 小部分处于 UVB<sup>[21,22]</sup>。因此在相同的光照时间下, 处于老化箱中的样品中的 VA 衰减量要显著大于暴露于自然光照下的样品。

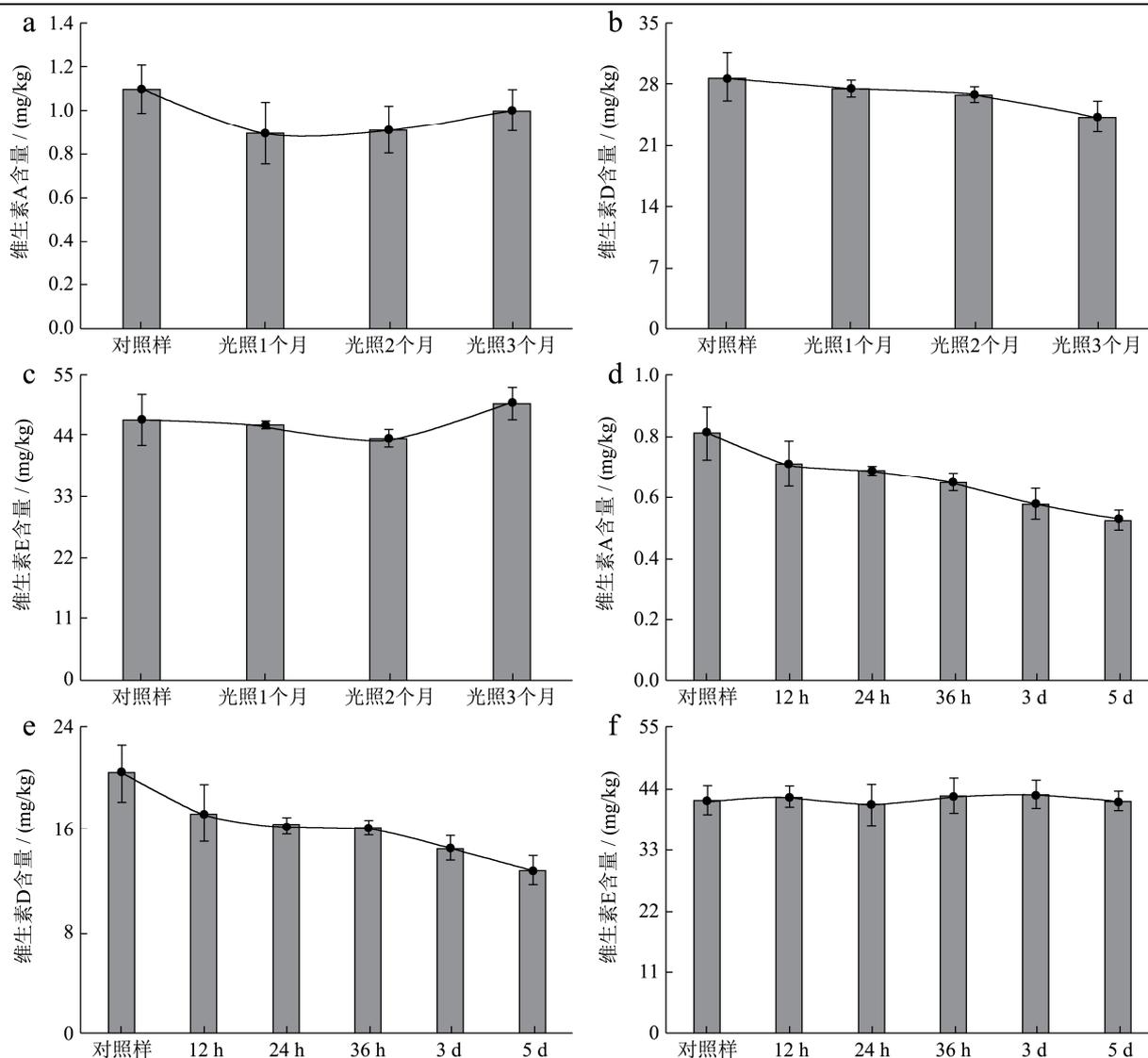


图3 露天自然光照 (a-c) 与老化箱恒定光强辐照 (d-f) 条件下中性双蛋白饮品中脂溶性维生素的光稳定性实验结果

Fig.3 Light stability of fat-soluble vitamins in neutral bi-protein drinks under open natural light (a-c) and constant light intensity irradiation in an aging chamber (d-f)

注: a、d: VA; b、e: VD; c、f: VE。a、b、c: 自然日照; d、e、f: 老化箱。

表3 不同光照条件下中性双蛋白饮品中维生素含量的最大衰减率和平均衰减率

Table 3 Maximum and average decay rates of vitamin content in neutral bi-protein drinks under different light conditions

项目	储存条件	VA	VD	VE	VB1	VB2	VB6	烟酰胺
最大衰减率/%	日照3个月	18.55	15.73	7.68	24.38	95.24	37.21	15.17
	老化箱5 d	35.46	37.56	1.68	55.78	93.87	4.76	9.32
平均衰减率/%	日照3个月	15.03	8.68	1.28	7.92	86.41	35.27	14.42
	老化箱5 d	23.04	24.98	-0.82	32.22	76.62	0.57	-

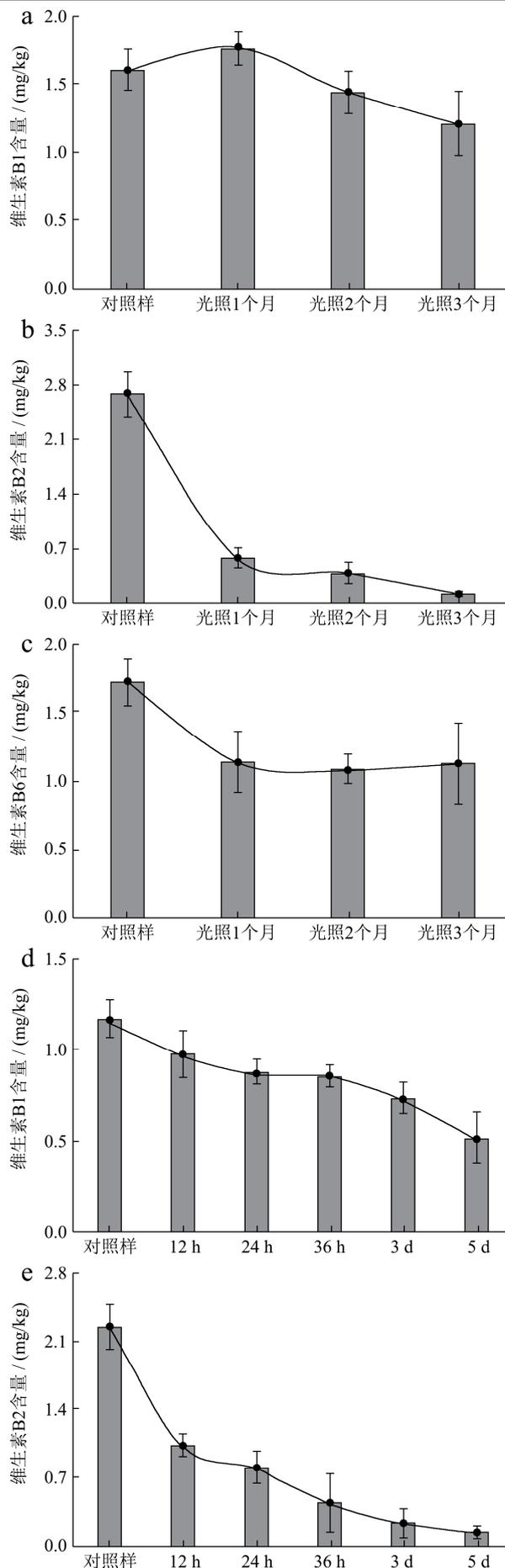
从图3b可以看出,在日照条件下VD的光致损耗较VA更小,日照至第3个月VD含量开始有明显下降,此时VD衰减率为15.73%。在老化箱持续恒定光照条件下(45 W/m<sup>2</sup>),VD含量随着时间的增加而逐渐减少(图3e),但该条件下VD衰减率略高于同一条件下VA的衰减率,光照5 d造成的最大衰减率为37.56%,平均衰减率为24.98%。以上结果说明自然光

照下VD的光稳定性比VA更好,当光照强度增加时,VD衰减速度要略高于VA。VD分子(本文中饮料样品中强化的VD形式为VD<sub>3</sub>)中具有三个双键,在光照条件下VD发生降解,含量下降。该过程可能是由于直接的光化学作用,饮料中其他维生素(如VB<sub>2</sub>)光敏产生的活性氧成分与VD发生反应,使其失去活性<sup>[10]</sup>。

与 VA 及 VD 相比, 饮品中 VE 的光稳定性极好, 在自然日照及老化箱恒定光照条件下 VE 的含量随时间的变化很小, 自然日照 3 个月与老化箱中照射 5 d 后的 VE 含量与对照样相比基本相等 (图 3c、f)。同样地, 由于本品中所使用的 VE 以 DL- $\alpha$ -生育酚醋酸酯为主分子结构中不稳定的酚羟基被酯化难以被氧化, 稳定性显著提高。Joseph 等<sup>[23]</sup>进行了关于长期暴露于光和黑暗条件下的 VE 乳液的研究, 发现 VE 的化学降解符合 Weibull 一级动力学降解模型, 在 4~40 °C 的光照条件下储存的 VE 的保留率稳定。

水溶性维生素中 VB2 及维生素 B6 对光极为敏感。如图 4a 所示, 自然日照及老化箱恒定光照下, VB1 含量随着光照的时间增加而减少。自然日照 2 个月 VB1 的衰减率为 10%, 3 个月的衰减率为 24.40%。而老化箱光照条件下, VB1 的衰减程度及速度都显著高于自然光照时 (图 4d)。该条件下, 光照五天造成的最大衰减率为 55.78%, 平均衰减率为 32.22%。在 pH 接近中性或更高时, 硫胺素分子中质子化嘧啶 N1 解离, 形成不带电的硫胺素嘧啶游离碱, 此时硫胺素光降解速率显著升高, 产生多种裂解产物, 使得产品中 VB2 含量发生下降<sup>[10]</sup>。另一方面, 造成两者显著差异的主要原因之一是老化箱中的温度。在实验过程中, 由于氙灯的辐照, 老化箱内实际温度为 35±2 °C, 并非所设定的 25 °C, 而从上文 VB1 的热稳定实验结果表明 VB1 的热稳定性较差, 在该条件下光照和温度同时加速 VB1 的降解, 使其含量下降更加明显。

VB2 是对光照极为敏感的一种维生素, 在光照条件下, 玻璃瓶包装的牛奶中的 VB2 衰减率可高达 85%<sup>[24]</sup>。从图 4b、d 的结果可以看出, 无论是在自然光照还是老化箱光照条件下, VB2 的衰减速度都很快。在自然光照 1 个月时, VB2 的含量从 2.71 mg/kg 下降到 0.59 mg/kg, 衰减率高达 78.34%。继续增加光照时间至 3 个月, VB2 几乎全部降解, 含量不足原来的 5% (表 3)。研究结果表明, 在自然光照 1 h 后 VB2 保存率即可降至 59%, 而同样条件下避光保存 5 h VB2 的保存率仍可高达 95%, 因此可见光线对 VB2 可造成严重损失<sup>[17]</sup>。同样地, 老化箱光照 12 h, VB2 的含量衰减率达到 54.22%, 5 d 后衰减率高达 93.87%。VB2 又称核黄素, 是一类具有核黄素生物活性物质的总称, 其母体化合物为 7,8-二甲基-10(1'-核糖基)异咯嗪。在 pH≤7、光照条件下, 核黄素发生降解, 分子结构中核糖基侧链断裂, 并生成二甲基异咯嗪 (光色素) 和一系列自由基<sup>[10]</sup>。以上结果表明中性双蛋白饮品中 VB2 在可见光和紫外光照射下都极不稳定, 在储存过程中应注意避免光直接照射。



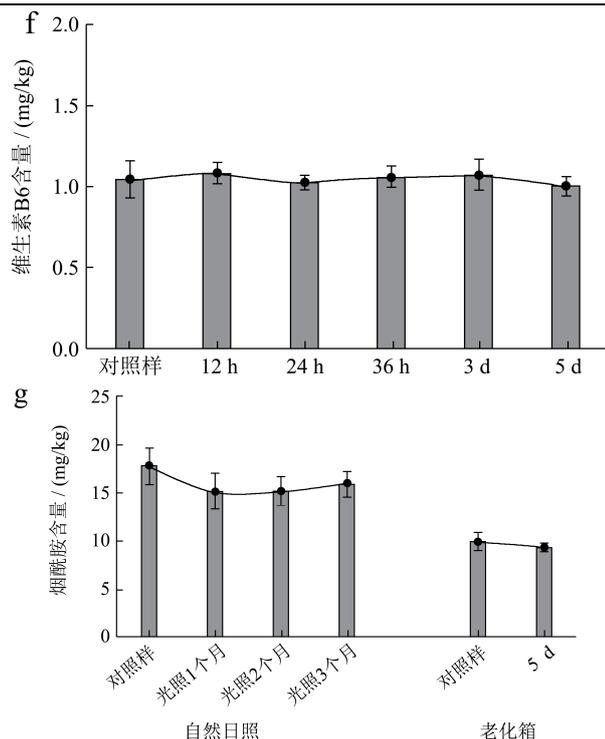


图4 露天自然光照(a~c)与老化箱恒定光强辐照(d~f)条件下中性双蛋白饮品中水溶性维生素的光稳定性实验结果

Fig.4 Light stability of water-soluble vitamins in neutral bi-protein drinks under open natural light (a~c) and constant light intensity irradiation in an aging chamber (d~f)

注: a, d: VB1; b, e: VB2; c, f: VB6; g: 烟酰胺。

a, b, c: 自然日照; d, e, f: 老化箱。

VB6在自然光照1个月时其含量就发生显著下降(图4c),但随着光照时间继续增加,VB6含量波动较小,光照3个月内VB6最大及平均衰减率分别为37.21%和35.27%。然而,在老化箱光照条件下,VB6含量基本不发生衰减,随着光照时间的增加,VB6含量波动极小(图4f)。从衰减率数据来看,老化箱光照5d造成的VB6最大衰减为4.76%,平均衰减率仅为0.57%。造成两种光照条件下VB6衰减量相差较大的原因之一是可见光照射下VB2与VB6的相互作用。研究表明,中性条件下,VB2光降解(可见光辐照)过程中产生的自由基可直接进攻PN的C6位,可诱导VB6的降解,形成6-羟基衍生物,丧失活性<sup>[10,25]</sup>。

烟酰胺含量受光照的影响较小。在自然光照下,烟酰胺含量在1个月时有明显下降(图4g),但随着光照时间继续增加其含量波动较小,光照3个月内烟酰胺最大及平均衰减率分别为15.17%和14.42%。在老化箱光照条件下,5d造成的烟酰胺含量衰减为9.32%,与自然光照下的衰减速率相差不大。张沁凌等<sup>[20]</sup>将含烟酰胺强化的饲料在4500±500 Lx照度下放置5d,烟酰胺含量无明显变化,烟酰胺具有较好的光

稳定性,该结论与本文一致。

### 3 结论

本文通过加速保温试验以及光照试验系统研究了中性双蛋白饮品中维生素的光热稳定性。结果表明,水溶性维生素的光热稳定性较脂溶性维生素相对较弱。对不同储藏期内的各维生素的热稳定性大小进行排序分别为:VE>VB6、VB2>烟酰胺>VD>VB1>VA;光稳定性大小分别为:VE>烟酰胺>VD、VB1>VA>VB6>VB2,由此显示维生素E具有较强的光热稳定性。此外,不同的储藏时间对维生素的稳定性也具有明显的调控作用。除温度与光照外,在本文研究的饮料体系中VB2和VB6的保留率受饮品的pH值、包装的透气性及体系中包含的金属矿物质的影响显著。紫外线对VA、VD、和VB1的影响高于可见光线,而VB6则反之,其原因可能是可见光线辐照下VB2与VB6之间存在相互作用,诱导VB6的降解,但具体的机理尚不明确。因此后续还可就这些方面进行进一步试验以便更全面地掌握饮品中维生素在货架期内稳定性的演变规律,为保障产品质量及标签中的标示值符合法规要求提供更全面的信息。

### 参考文献

- [1] Yaman M, Çatak J, Uğur H, et al. The bioaccessibility of water-soluble vitamins: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 552-563
- [2] Thompson L U. Vitamins in Foods: Analysis, Bioavailability and Stability [M]. CRC Press: 2006
- [3] Tan Y, McClements D J. Improving the bioavailability of oil-soluble vitamins by optimizing food matrix effects: a review [J]. Food Chem, 2021, 348: 129148
- [4] Steinert R E, Lee Y K, Sybesma W. Vitamins for the gut microbiome [J]. Trends Mol Med, 2020, 26(2): 137-140
- [5] 国务院办公厅. 国务院办公厅关于印发国民营养计划(2017-2030年)的通知[Z]// 国务院办公厅, 2017
- [6] General Office of the State Council. Notice of the General Office of the State Council on Issuing the National Nutrition Plan (2017-2030) [Z]// General Office of the State Council, 2017
- [7] Loveday S M, Singh H. Recent advances in technologies for vitamin A protection in foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12): 657-668
- [8] Rocchi S, Caretti F, Gentili A, et al. Quantitative profiling of retinyl esters in milk from different ruminant species by using high performance liquid chromatography-diode array

- detection-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, 211: 455-464
- [8] Jakobsen J, Knuthsen P. Stability of vitamin D in foodstuffs during cooking [J]. *Food Chem*, 2014, 148: 170-175
- [9] Mulrooney S L, O'Neill G J, Brougham D F, et al. Improving vitamin D3 stability to environmental and processing stresses using mixed micelles [J]. *Food Chem*, 2021, 362: 130114
- [10] Srinivasan Damodaran K L P, Owen R. *Fennema's Food Chemistry* (4th ed.) [M]. Boca Raton: CRC Press, 2007: 1160
- [11] Singh H, Banipal P K, Banipal T S, et al. Physicochemical studies on vitamins B1, B3, B6 and C in aqueous magnesium chloride solutions at different temperatures (288.15-318.15) K and at pressure (101.3) kPa [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 329: 115596
- [12] Roelofsens-De Beer R, Van Zelst B D, Wardle R, et al. Simultaneous measurement of whole blood vitamin B1 and vitamin B6 using LC-ESI-MS/MS [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2017, 1063: 67-73
- [13] Banipal P K, Sharma M, Banipal T S. Solvation behavior and sweetness response of carbohydrates, their derivatives and sugar alcohols in thiamine HCl (vitamin B1) and pyridoxine HCl (vitamin B6) at different temperatures [J]. *Food Chem*, 2017, 237: 181-190
- [14] Rani R, Kumar A, Bamezai R K. Effect of glucose/lactose on the solution thermodynamics of thiamine hydrochloride in aqueous solutions at different temperatures [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 240: 642-655
- [15] 宋永美,吴玉林.复合维生素 B 溶液的化学稳定性分析[J].数理医药学杂志,2005,18(4):364-366  
SONG Yongmei, WU Yulin. Chemical stability analysis of complex vitamin B solution [J]. *Journal of Mathematical Medicine*, 2005, 18(4): 364-366
- [16] Coad R, Bui L. Stability of vitamins B1, B2, B6 and E in a fortified military freeze-dried meal during extended storage [J]. *Foods*, 2020, 9(1): 39
- [17] 王超,赵晶,余宁江.婴幼儿食品添加剂维生素 B<sub>2</sub> 的稳定性研究[J].食品安全质量检测学报,2015,6(1):284-288  
WANG Chao, ZHAO Jing, YU Ningjiang. Study on stability factors of vitamin B<sub>2</sub> in infant food additives [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2015, 6(1): 284-288
- [18] Phd M M, Neumann M A, Simmer K, et al. A critical appraisal of the role of dietary long-chain polyunsaturated fatty acids on neural indices of term infants: a randomized, controlled trial [J]. *Pediatrics*, 2000, 105(1): 32
- [19] L Nnerdal B, Forsum E, Hambraeus L. A longitudinal study of the protein, nitrogen, and lactose contents of human milk from swedish well-nourished mothers [J]. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1976, 29(10): 1127-1133
- [20] Fleagle R, Businger J. *An Introduction to Atmospheric Physics* (2nd ed.) [M]. New York: Academic Press, 1980: 207-260
- [21] Carlotti M E, Rossatto V, Gallarate M. Vitamin A and vitamin A palmitate stability over time and under UVA and UVB radiation [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 240(1-2): 85-94
- [22] Failloux N, Bonnet I, Perrier E, et al. Effects of light, oxygen and concentration on vitamin A(1) [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35(2): 140-147
- [23] Hategekimana J, Chamba M V M, Shoemaker C F, et al. Vitamin E nanoemulsions by emulsion phase inversion: effect of environmental stress and long-term storage on stability and degradation in different carrier oil types [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 483: 70-80
- [24] Katsumata T, Aizawa H, Komuro S, et al. Evaluation of photoluminescence from milk with various vitamin B2 concentrations [J]. *International Dairy Journal*, 2020, 109: 104744
- [25] Natera J, Massad W, Garc A N A. The role of vitamin B6 as an antioxidant in the presence of vitamin B2-photogenerated reactive oxygen species. A kinetic and mechanistic study [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, 11(6): 938-945