

文章编号:1673-1689(2007)03-0066-04

绿茶中维生素 C 氧化动力学模型研究

朱丹, 卢立新

(江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:运用定温法和加速试验相结合的方法,对绿茶中维生素 C 氧化进行动力学分析研究,探讨通过维生素 C 的保留量预测绿茶保质期方法的可行性。研究中比较了动力学中常用的 4 种反应机理函数模式,通过试验与理论分析,得出线性最佳的三维扩散函数作为绿茶中维生素 C 的反应机理函数,获得了其前因子、活化能等动力学参数以及反应速率常数与温度的关系。研究结果为深入研究茶叶包装及其保质期预测提供了技术基础。

关键词:茶叶;维生素 C;氧化;模型;定温法;活化能

中图分类号: R 927.24

文献标识码: A

The Oxidation Kinetics Model of Vitamin C in Green Tea

ZHU Dan, LU Li-xin

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The oxidation kinetics of vitamin C in green tea was conducted through the isothermal method and accelerated test. Four different kinetics model were compared, and Ginstering-Brounshtein function was chosen to describe the oxidation kinetics model of vitamin C. The kinetic parameters and the relationship between temperature and the velocity constant were obtained.

Key words: tea; vitamin C; oxidation; model; isothermal method; activation energy

有效减缓茶叶品质降低速率、科学地预测保质期是茶叶包装的关键技术之一。目前,茶叶保质期预测大多局限于根据包装内茶叶的含水量变化进行。为了更综合地反应茶叶的变质机理,根据茶叶相关质量指标(特征成分)的变化进行分析预测较为恰当。其中维生素 C 的氧化是茶叶变质的重要因素之一。日本的原利男^[1]指出,维生素 C 保留量的高低可以作为反映贮藏过程茶叶陈化变质程度的依据。因此,为了研究茶叶维生素 C 氧化量与保

质期的关系,应对其动力学机理进行研究,以得到维生素 C 氧化的相关动力学参数。

对维生素 C 氧化动力学研究,目前国内的研究对象主要集中在药剂、果汁、蔬菜等产品。刘云^[2]使用了微量点比法测定酸枣汁维生素 C,得到了其降解过程中的可逆反应及其它某些副反应和连续反应的反应常数;杨宏顺^[3]运用线性回归确定了花椰菜中维生素 C 的降解属于一级动力学反应,并得到了其表现活化能;檀亦兵^[4]用差示扫描量热法得

收稿日期:2006-09-15.

作者简介:朱丹(1982-),女,江西南昌人,包装工程硕士研究生。

通讯作者:卢立新(1966-),男,江苏宜兴人,教授,主要从事农产品、食品保鲜包装与储运技术、包装工艺与设备研究。Email: Lulx@sytu.edu.cn.

到维生素C的活化能,并采用定温法得到其它参数。此外,国内一些学者用不同的动力学方法对维生素B等进行了研究^[5]。

国外对果蔬类产品中维生素C的减少量研究较多,而动力学研究多集中于药剂类。Burdurlu^[6]对橘子汁中的维生素C的动力学进行了研究,认为维生素C符合一级动力学模型,得到了其活化能的一个范围值。

目前对茶叶中的维生素C的氧化动力学模型的研究还未见报道。研究中运用定温法和加速试验相结合的方法,对绿茶中维生素C氧化进行动力学分析,比较动力学中常用的4种反应机理函数模式,选择线性最佳的函数作为维生素C的反应机理函数,得出其动力学参数,以探讨通过维生素C的保留量预测绿茶保质期的方法的可行性。

1 动力学理论基础

1.1 动力学方程

描述定温条件下的非均相反应的动力学方程为^[7]:

$$da/dT = k(T)f(\alpha)$$

其积分形式为

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha da/f(\alpha)$$

故动力学方程可进一步表示为

$$G(\alpha) = \int_0^t A \exp(-E/RT) dt = kt$$

式中, α 为反应物的转化率, $k(T)$ 为速率常数, T 为反应温度。

1.2 定温法分析

定温法是使用热分析实验数据进行动力学分析的一种常用方法,定温法相对不定温法来说在方法论上较成熟,且通常用来对后者校核。不定温忽略了温度变化对反应动力学的影响,对于基元反应较合理。根据动力学方程,一般采取将实验数据与动力学模式相配合的方法——“模式配合法”。在定温法中,对于某一简单反应,速率常数 $k(T)$ 是一常数,所以它与 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 是可以分离的,于是可分别通过两步配合来求得动力学3因子。

1.3 动力学模式函数

常用固态反应动力学模式函数如表1所示。

表1 常用固态反应动力学模式函数^[7]

Tab. 1 Kinetics model functions of solid state reaction

模式	符号	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$
一维扩散	D_1	$1/2(\alpha^{-2})$	α^2
二维扩散	D_2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
三维扩散(Jander)	D_3	$3(1-\alpha)^{2/3}2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
三维扩散(Ginstring-Brounshtein)	D_4	$3/2[(1-\alpha)^{1/3}-1]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 试样 2006年5月9日,无锡茶叶研究所采摘的群体种无锡毫茶炒青(保存在5℃马口铁罐中)。

2.1.2 试剂 2,6-二氯酚, A. Johnson Matthey公司产品;草酸,抗坏血酸,国药集团化学试剂有限公司产品。

2.2 主要仪器设备

恒温恒湿试验机;电子天平。

2.3 溶液的配制^[8]

2.3.1 配制2 g/dL草酸溶液 称取20 g草酸,倒入烧杯中用980 mL蒸馏水溶解,待用。

2.3.2 配制2,6-二氯酚溶液 称取2,6-二氯酚盐50 mg倒入100 mL的容量瓶,用蒸馏水定容,过滤后盛于棕色试剂瓶内,保存在冰箱中待用。

2.3.3 配制标准抗坏血酸溶液 称取抗坏血酸约50 mg(± 0.1 mg),用2 g/dL的草酸溶液溶解,移入250 mL容量瓶中,并加草酸溶液稀释至刻度。计算出每毫升溶液中抗坏血酸的质量(mg)。

2.3.4 标定 吸取标准抗坏血酸溶液2 mL,加2 g/dL的草酸5 mL,用2,6-二氯酚染料溶液滴定,至桃红色15 s不褪即为终点。根据已知标准抗坏血酸溶液和染料的用量,计算出每毫升染料溶液相当的抗坏血酸质量(m/mg)。

吸取滤液10 mL于三角瓶中,用已标定的2,6-二氯酚钠盐溶液滴定,至桃红色15 s不褪为止,

记下染料的用量(V)。

吸取 2 g/dL 的草酸溶液 10 mL,用染料作空白滴定并记下用量(V₁)。

2.4 试验设计

称取 3.5 g 试样,分别选取 35、45、55、65、75 ℃ 5 个温度,相对湿度为 50%,在恒温恒湿箱中分别放置 12 h,每隔 3 h 测定一次试样中维生素 C 含量。

2.5 样品溶液的配制^[9]

用研钵把试样磨碎,弃去难以磨碎的叶梗,作为待测试样。取 3 g(a)待测试样倒入 250 mL(b)容量瓶中,用 2 g/dL 的草酸溶液定容。

2.6 维生素 C 含量的测定

吸取样品液 10 mL(B)于三角瓶中,用已标定的 2,6-二氯酚钠盐溶液滴定,至桃红色 15 s 不褪为止,记下染料用量。

样品中维生素 C 含量(W)的计算式为:

$$W = \frac{(V - V_1) \times m}{B} \times \frac{b}{a} \times 100$$

3 结果与讨论

经试验测定计算得到不同温度下试样维生素 C 含量随贮藏时间的变化,如图 1 所示。

结果发现,茶叶中维生素 C 在不同温度下随贮藏时间的增加呈下降趋势,且随着贮藏温度的升

高,下降的速率加快,可见维生素 C 氧化受温度的影响显著。

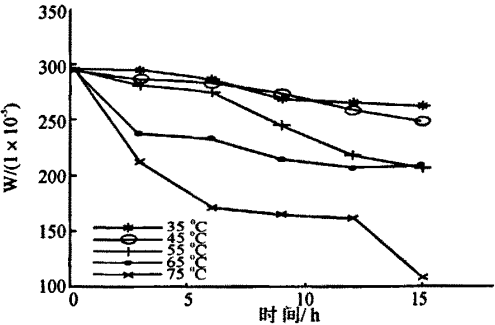


图 1 不同温度下 VC 含量随贮藏时间的变化

Fig. 1 Time-course of vitamin C content at different temperatures

将 VC 含量转化成 VC 的转化率 α,即

$$\alpha = \frac{M - W}{M} \times 100\%$$

式中,M 为茶叶中维生素 C 的初始含量。

将各个温度时间的 α 分别代入 4 种模式函数,作 G(α)-t 图并进行拟合,用 Matlab 拟合直线,比较特征误差参数 p(x)(原始数据点与拟合函数对应点数值之差的平方和)。4 种模型线性拟合的方差比较结果见表 2。

表 2 4 种模型线性拟合的误差比较

Tab. 2 The p(x) value of four different functions

模式	p(x)				
	35 ℃	45 ℃	55 ℃	65 ℃	75 ℃
D ₁	1.5958e-005	8.3765e-005	9.2157e-004	6.4513e-004	0.0102
D ₂	4.5082e-006	2.4759e-005	3.0233e-004	1.9159e-004	0.0056
D ₃	2.5276e-007	1.4562e-006	1.9804e-005	1.1695e-005	6.7259e-004
D ₄	2.5276e-007	1.3328e-006	1.6524e-005	1.0417e-005	3.7165e-004

结果表明,模式 D₄ 的误差最小,即模式 D₄ 线性最佳。

用同样方法在不同温度下测得的定温 G(α)-t 曲线上得到相应的 k 值,由 lnk = -E/RT + lnA 式作 lnk-1/T 图可获一直线(见图 2),依据直线的斜率和截矩分别可获得 E 和 A 值。

计算结果为 E = 5.4505 × 10⁵ J/(mol · K), A = 3.1515 × 10⁶。由此得到维生素 C 的氧化速率常数的表达式为 k(T) = Aexp(-E/RT), R = 8.3145 J/(mol · K)。

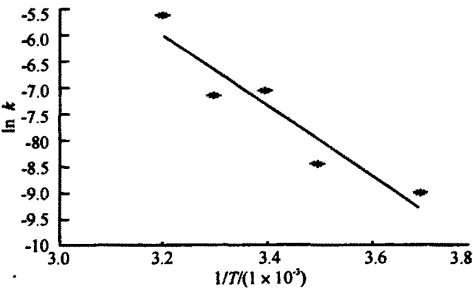


图 2 不同温度下 k 值拟合直线 ln k-1/T

Fig. 2 The fit line ln k-1/T of k at different temperatures

4 结 语

运用定温法和加速试验相结合的方法,对绿茶中维生素C氧化进行动力学分析研究。研究表明

三维扩散函数可作为绿茶中维生素C的反应机理函数,并得到了维生素C的活化能,进而推出了维生素C氧化速率常数的表达式和维生素C氧化机理函数。研究结果为深入研究评价茶叶包装以及全面综合预测茶叶保质期提供了技术基础。

参考文献(References):

- [1] 顾谦,陆锦时,叶宝存. 茶叶化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2002.
- [2] 刘云,徐良,张旦民. 酸枣汁 VC 降解动力学研究[J]. 食品科学,1987,(12):1-4.
LIU Yun,XU Liang,ZHANG Dan-min. VC degeneration dynamics research of Chinese date juice[J]. *Food science*, 1987, (12):1-4. (in Chinese)
- [3] 杨宏顺,冯国平,李云飞. 嫩茎花椰菜在不同气调贮藏下叶绿素和维生素c的降解及活化能研究[J]. 农业工程学报,2004, 20(4):172-175.
YANG Hong-shun,FENG Guo-ping,LI Yun-fei. The research of degradation and apparent activation energies of chlorophyll and ascorbic acid during controlled atmosphere[J]. *Journal of agricultural engineering*, 2004, 20(4):172-175. (in Chinese)
- [4] 檀亦兵. 用差示扫描量热法研究维生素C的热稳定性及热动力学[J]. 无锡轻工大学学报,2003,22(2):102-105.
TAN Yi-bin. Study on thermal stability and kinetics of VC by using DSC[J]. *Journal of food science and biotechnology*, 2003, 22(2):102-105. (in Chinese)
- [5] 陈理,李峰,赵登亮等. 台阶型变温加速试验法对维生素B₂碱催化水解动力学研究[J]. 内蒙古医学院学报,1998,20(3):179-182.
CHEN Li,LI Feng,ZHAO Deng-liang, et al. Kinetic study of VB₂ in base catalysis hydrolysis with step nonisothermal accelerated test method[J]. *Journal of Inner Mongolian medical college*, 1998,20(3):179-182. (in Chinese)
- [6] Burdurku 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.
- [7] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [8] 冯双庆,赵玉梅. 果蔬保鲜技术及常规测试方法[M]. 北京:化学工业出版社,2001,143-144.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 8302-2002 茶叶标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002,106-108.

(责任编辑:秦和平,朱明)