

李炫辰,周国燕,蓝浩,等. 差示扫描量热法测定椴树蜂蜜水分含量与完全玻璃化的关系[J]. 江苏农业科学,2013,41(5):303-305.

# 差示扫描量热法测定椴树蜂蜜水分含量与完全玻璃化的关系

李炫辰,周国燕,蓝浩,邢华

(上海理工大学低温生物与食品冷冻研究所,上海 200093)

**摘要:** 用差示扫描量热法测量出水分含量对椴树蜂蜜完全玻璃化转变温度的影响。研究发现在低水分含量时(水分含量  $< 43.51\%$ ),椴树蜂蜜均有完全玻璃化发生,纯椴树蜂蜜的玻璃化转化温度  $T_g$  为  $-55.45\text{ }^\circ\text{C}$ 。水分含量对玻璃化转变温度有显著影响,拟合出线性方程  $T_g = -11.59x - 57.42$  ( $P < 0.01$ ,  $x$  为样品中掺入水的质量分数,  $0\% < x < 30\%$ ),推断出椴树蜂蜜一级品的  $T_g$  应大于  $-58.42\text{ }^\circ\text{C}$ ,二级品的  $T_g$  应大于  $-64.16\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**关键词:** 玻璃化转变温度;椴树蜂蜜;差示扫描量热法

**中图分类号:** TS267 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)05-0303-02

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露,与自身分泌物结合后,经充分酿造而成的天然甜物质<sup>[1]</sup>。蜂蜜营养丰富、保健作用显著,属天然营养佳品、药食同源食物,主要具有滋养、润燥、解毒之功效<sup>[2-3]</sup>,因此得到了广大消费者的青睐。近年来,一些省市对蜂产品抽查,发现一定比例的不合格产品,在这些不合格产品中,水分超标是主要原因之一。蜂蜜中的水分含量约为  $16\% \sim 25\%$ 。蜂蜜中水分含量的高低标志着蜂蜜的成熟度,水分含量越低,蜂蜜等级越高,成熟度也越高<sup>[4-6]</sup>。国标中规定了合格蜂蜜的水分含量,一级品小于  $20\%$ (荔枝蜂蜜、龙眼蜂蜜等几种小于  $23\%$ ),二级品小于  $24\%$ (荔枝蜂蜜、龙眼蜂蜜等几种小于  $26\%$ )<sup>[7]</sup>。所以能够通过蜂蜜水分的测定,初步判断蜂蜜是否掺假。掺杂蜂蜜的水分往往高于规定值,水分含量的改变使它的热力学参数发生相应的变化,而玻璃化转变温度  $T_g$  (temperature of glass transition)是能反应这种变化的参数之一。

在常压条件下将聚合物熔体冷却,在某一特征温度如有晶核生成并且成核速率超过降温速率,则熔体结晶;反之,如不满足上述条件,则在特征温度以下熔体处于介稳态。继续降温,过冷熔体的黏度升高,熔体在某个温度构型熵达到某一特定值而发生固化转变,即熔体变为玻璃态,该转变为玻璃化转变,该温度被称为玻璃化转变温度  $T_g$ <sup>[8]</sup>。玻璃化转变的形成主要取决于冷却速率和溶液浓度,只要冷却速率足够快,浓度足够高,几乎所有材料都能从液体过冷到玻璃态的固体<sup>[9]</sup>。在玻璃态条件下冰晶的生长速率为  $1\text{ mm}/10^3\text{ 年}$ ,在橡胶态条件下冰晶的生长速率为  $1\text{ mm}/3.6\text{ d}$ <sup>[10]</sup>。当食品处于橡胶态时冰晶生长的速率很快,极易造成食品质量的下降,

由此可见在食品品质研究中,玻璃化转变温度是一个重要的参数<sup>[11]</sup>。

测定玻璃化转变温度的方法有多种,如黏弹性测量、核磁共振法、介电测量、差示扫描量热法等,其中应用最广的是差示扫描量热法。差示扫描量热法是一种相对新的技术,它是指在程序温度下,测量输入到被测样品和参比物的功率差与温度关系的技术<sup>[12]</sup>,相比较于其他方法,它具有快速、便捷、样品需要量少的优点。

水分含量会直接影响蜂蜜的玻璃化转变温度。国外研究的较多, Kim 等研究水分含量和韩国蜂蜜物理性质的关系,发现 10 种韩国蜂蜜水分含量和  $T_g$  之间有线性关系<sup>[13]</sup>。目前国内关于蜂蜜玻璃化转变温度的研究还未见报道。蜂蜜因产品、蜜源种类不同,其成分和性质会有所不同,所以有必要对国内蜂蜜的玻璃化转变现象进行研究。本研究选取国内椴树蜂蜜为研究对象,用差示扫描量热法研究掺杂低水分含量的椴树蜂蜜的玻璃化转变现象,研究水分含量与椴树蜂蜜  $T_g$  之间的关系,进一步分析  $T_g$  与水分超标蜂蜜之间的关系,为蜂蜜质量初步检测提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

椴树蜂蜜为上海冠生园公司生产,由上海质量监督局鉴定的合格产品,室温保存。水为去离子水。

Pyris Diamond 差示扫描量热仪,美国 Perkin-Elmer 公司生产。PE 公司推荐采用 ISO9000 质量体系认证的标准参比物进行标定,采用两点温度标定法。低温模式下采用环戊烷降温过程中  $-135.06\text{ }^\circ\text{C}$  结晶以及纯水  $0\text{ }^\circ\text{C}$  的熔融温度(均为外推起始温度 onset)进行温度标定;热焓标定采用纯水的熔融焓( $333.88\text{ J/g}$ )标定;标定速率为  $10\text{ K/min}$ ,样品净化气体为高纯度氦气(纯度  $> 99.999\%$ ),保护气体为高纯度氮气(纯度  $> 99.9\%$ ),流量都为  $20\text{ mL/min}$  保持不变。样品皿为 PE 标准液体铝皿,样品量为  $10\text{ mg}$  左右,精确到  $0.01\text{ mg}$ 。天平为赛多利斯的 BP 系列。压样机是与差示扫描量热仪配套的 PE 公式生产的标准压样机,用以封密液体铝皿。

收稿日期:2012-11-22

基金项目:国家自然科学基金青年基金(编号:50206013);上海市重点学科建设项目(编号:S30503)。

作者简介:李炫辰(1988—),男,湖北潜江人,硕士研究生,研究方向为生物热分析。E-mail:haodi16@163.com。

通信作者:周国燕,副教授,博士,研究方向为食品冷冻冷藏和生物热系统。E-mail:efly\_snow@163.com。

1.2 样品的配置

取一定质量的椴树蜂蜜放入 1.5 mL EP 管中,按所需百分比换算出加水质量,加相应的水混匀即可。共配置了纯蜂蜜、95% 蜂蜜(蜂蜜的质量分数,下同)、90% 蜂蜜、80% 蜂蜜、70% 蜂蜜。3 次重复配制样品。

1.3 试验步骤

用移液枪吸取 10  $\mu$ L 左右的样品,放入液体铝皿中,用压样机压制密封后放入天平称量,然后把所制样品铝皿放入差示扫描量热仪样品侧;用压样机压制参比铝皿(空皿),密封后放入参比侧,开始测量。

1.4 扫描程序

在 20  $^{\circ}$ C 等温 1 min,以 20 K/min 的速率降温到 -100  $^{\circ}$ C 并维持 5 min,以 10 K/min 的速率升温到 20  $^{\circ}$ C,维持 1 min。

1.5 蜂蜜水分的测定

用阿贝折射仪(WAY 型号 2WJ)按国标<sup>[14]</sup>要求进行测定。

2 结果与讨论

2.1 椴树蜂蜜的含水量

通过阿贝折射仪测定椴树蜂蜜 40  $^{\circ}$ C 的折光系数  $n = 1.4837$ ,水分含量按式(1)<sup>[14]</sup>计算:

$$X = 100 - [78 + 390.7(n - 1.4768)] \quad (1)$$

式中: $X$ 为样品中的水分含量,%; $n$ 为样品在 40  $^{\circ}$ C 时的折光系数。

由式(1)计算出本试验用纯椴树蜂蜜含水量为 19.3%。

通过纯椴树蜂蜜的含水量得出样品中的含水量,结果汇总于表 1 中。

表 1 样品中蜂蜜质量分数与水分含量的关系

蜂蜜质量分数(%)	水分含量(%)
100	19.30
95	23.34
90	23.37
80	35.44
70	43.51

2.2 低水分含量椴树蜂蜜的玻璃化转变温度

试验发现水分含量低于 43.51% 时(即 70% 蜂蜜样品),蜂蜜均有玻璃化转变现象发生。纯蜂蜜的复温热流曲线如图 1 所示。

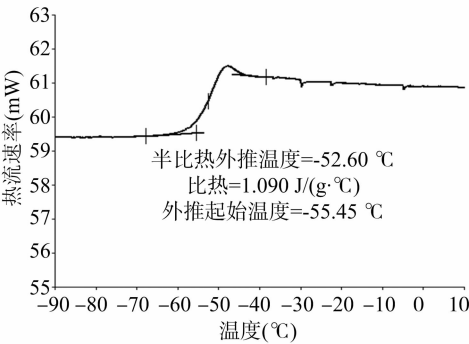


图1 纯蜂蜜的差示扫描量热法热流曲线

从图 1 中可以看出,纯蜂蜜只发生了完全玻璃化转变现象,即曲线中的台阶变化,在 -60  $^{\circ}$ C 左右,纯蜂蜜的热流速率有明显的增大,在 -48  $^{\circ}$ C 左右达到最大,然后随着温度的升

高,热流速率降低,从而形成一个台阶状,这个台阶状的变化就是纯蜂蜜的玻璃化转变现象。样品 3 次重复,取平均值得到纯椴树蜂蜜的  $T_g$  为 -55.45  $^{\circ}$ C (onset)。

纯蜂蜜、95% 蜂蜜、90% 蜂蜜、80% 蜂蜜、70% 蜂蜜的热流曲线如图 2 所示。从图中可以看出都发生了完全玻璃化转变现象,95%、90%、80%、70% 蜂蜜的  $T_g$  分别为 -63.89、-69.87、-83.17、-90.10  $^{\circ}$ C。比较  $T_g$  值发现,随着水分含量的增加, $T_g$  显著下降( $T_g = -1.159x - 57.42, P < 0.01, x$  为样品中掺入水的质量分数,  $0 < x < 30$ )。相比较纯蜂蜜,他们的  $T_g$  值分别下降了 9、14、28、35  $^{\circ}$ C。产生原因是:在没有其他外界因素的影响下,水分含量是影响食品体系玻璃化转变温度的主要因素,纯水的  $T_g$  为 -135  $^{\circ}$ C,水可看作一种增塑剂。一方面,水的分子量比食品中其他成分如糖、脂肪、蛋白质等的分子量都小,活动比较容易,可以方便地提供分子链端活动所需的空

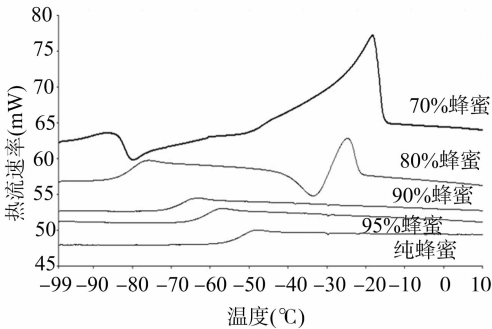


图2 纯蜂蜜、95%蜂蜜、90%蜂蜜、80%蜂蜜、70%蜂蜜的差示扫描量热法热流曲线

从图 2 可得出,80% 蜂蜜和 70% 蜂蜜不仅有完全玻璃化的转变现象,紧接着玻璃化转变现象的是一个反玻璃化现象,发生反玻璃化现象的原因可能是在复温过程中,升温速率没有达到蜂蜜的复温临界速率,从而使降温过程中形成的晶体在复温过程中冷结晶而形成反玻璃化。

根据水分含量与玻璃化转变温度的关系,我们能快速检验蜂蜜中的含水量。由上述公式和国标中合格蜂蜜的含水量分析得到:此种椴树蜂蜜一级品的  $T_g$  应大于 -58.42  $^{\circ}$ C,二级品的  $T_g$  应大于 -64.16  $^{\circ}$ C。如果所测样品的  $T_g$  明显低于纯蜂蜜,则说明此样品为掺杂水分不合格产品。差示扫描量热法快速、便捷、样品量少等优点适合作为快速检测的方法。

3 结论

本研究用差示扫描量热法测定得到低水分含量的椴树蜂蜜的玻璃化转变温度。纯椴树蜂蜜的  $T_g$  为 -55.45  $^{\circ}$ C,低水分含量时,椴树蜂蜜均有完全玻璃化转变现象并且水分含量对椴树蜂蜜的  $T_g$  有显著影响,拟合出线性方程为  $T_g = -11.59x - 57.42 (P < 0.01, x$  为样品中掺入水的质量分数,  $0\% < x < 30\%)$ 。推断出椴树蜂蜜的一级品的  $T_g$  应大于

王廷河,支 国,陈希元. 香菇酚类物质的抑菌活性分析[J]. 江苏农业科学,2013,41(5):305-306.

# 香菇酚类物质的抑菌活性分析

王廷河,支 国,陈希元

(张家口教育学院,河北张家口 075000)

**摘要:**为研究香菇酚类物质的抑菌效果,用有机溶剂提取香菇中的酚类物质,以黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)、绿色木霉菌(*Trichoderma viride*)、枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)、嗜肉菌(*Staphylococcus aureus*)、沙门氏菌(*Salmonella* spp.)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)标准菌株为供试菌,测定香菇酚类物质提取物的抑菌活性。结果表明,香菇酚类物质提取物有一定的抑菌作用,对枯草杆菌、嗜肉菌、大肠杆菌、沙门氏菌有比较明显的抑制作用。

**关键词:**香菇;提取物;酚类物质;抑菌活性

**中图分类号:** Q949.32;R151 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)05-0305-02

香菇[*Lentinus edodes* (Berk.) sing]隶属侧耳科(Pleurotaceae)香菇属(*Lentinus*),是著名的优质食用菌<sup>[1]</sup>。近年来的研究表明,香菇含有多种有效药用成分,其提取物有抗菌、抗肿瘤等多种功能<sup>[2-3]</sup>。目前对食用真菌多酚类物质抑菌研究的报道尚不多见。本试验通过提取香菇中的酚类物质,测定其对标准菌株的抑菌活性。

## 1 材料方法

### 1.1 菌种及培养基原料

香菇采自河北省张家口市宣化区;标准菌株,包括黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)、绿色木霉菌(*Trichoderma viride*)、枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)、嗜肉菌(*Staphylococcus aureus*)、沙门氏菌(*Salmonella* spp.)、大肠杆菌(*Escherichia coli*),河北北方学院

基础医学院微生物实验室提供;98%茶多酚,江西绿康天然产物有限责任公司生产;磷酸氢钠、磷酸二氢钠,市售,分析纯;平板菌落计数培养基(PCA)粉末,北京五洲东方科技发展有限公司生产。

### 1.2 试验仪器

HI-DR5000 紫外可见分光光度计,北京中西远大科技有限公司生产;ZM16/KX-303 数显电热恒温培养箱,西化仪(北京)科技有限公司生产;BSA224S-CW 电子天平,北京腾云博海科技有限公司生产;BD174177-电热鼓风干燥箱,北京柏达仪和科技有限公司生产;LIDA920/921 精密 pH 计,江苏省苏州江东精密仪器有限公司生产。

### 1.3 试验方法

1.3.1 提取物的制备 称取适量香菇干品粉末,加入 75%乙醇,加热回流提取,每次提取 1 h,重复 4 次。收集滤液并离心 30 min,采用石油醚分离脂类物质,乙酸乙酯萃取,经旋转蒸发得到香菇多酚类物质提取物粉末。

1.3.2 多酚溶液的制备 将 98%茶多酚用蒸馏水配制成浓度为 10 mg/mL 的溶液。

收稿日期:2012-11-11

基金项目:河北省张家口市自然科学基金(编号:zjk2011F0785)。

作者简介:王廷河(1961—),男,河北怀来人,硕士,副教授,从事化学、科学课程教学及化学科学研究。E-mail:huoreying@163.com。

-58.42℃,二级品的  $T_g$  应大于 -64.16℃。本研究的研究结果为椴树蜂蜜中掺杂水分的检验提供了理论依据和参考的检测参数。

## 参考文献:

- [1] GB 14963—2011 食品安全国家标准(蜂蜜)[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [2] 郭友山. 蜂蜜的功效[J]. 江苏调味副食品,2008,25(3):18.
- [3] 袁泽良,冯 峰. 蜂产品加工技术与保健[M]. 北京:科学技术文献出版社,2001.
- [4] 张 坚,刘凤云,许子俊,等. 青海省油菜花蜜营养成分的研究[J]. 营养学报,1995,17(2):234-237.
- [5] Costa L S M, Albuquerque M L S, Trugo L C, et al. Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honey[J]. Food Chemistry, 1999, 65:347-352.
- [6] Andrade P B, Amaral M T, Isabel P, et al. Physicochemical attributes and pollen spectrum of Portuguese heather honeys[J]. Food Chemistry, 1999, 66:503-510.

- [7] GH/T 18796—2012 蜂蜜[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [8] 刘振海,崑山立子,陈思学,等. 聚合物量热分析[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [9] 华泽钊,李云飞,刘宝林. 食品冷冻冷藏原理与设备[M]. 北京:机械工业出版社,1999.
- [10] 徐海峰,刘宝林,高志新,等. 食品玻璃化保存的研究进展[J]. 低温与超导,2010,38(10):9-13.
- [11] 王 欣,苏 朋,刘宝林,等. 食品添加剂对面团玻璃化转变温度的影响[J]. 食品科学,2007,28(06):55-58.
- [12] 刘振海,崑山立子. 分析化学手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [13] Kim M J, Oh J H, Yoo B. Relationships between moisture content and physical properties of Korean honeys[J]. International journal of food engineering, 2010, 6(6):1-11.
- [14] 中国标准出版社. SN/T 0852—2000 进出口蜂蜜检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [15] 张素文,张 愁,孙金才. 水分含量对西兰花玻璃化转变温度的影响[J]. 食品与生物技术学报,2008,27(3):28-32.