

张名楠,王镇江,谢艳丽. 胡椒的热分析动力学[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):230-232.

# 胡椒的热分析动力学

张名楠<sup>1</sup>, 王镇江<sup>2</sup>, 谢艳丽<sup>1</sup>

(1. 海南大学分析测试中心,海南海口 570228; 2. 海南大学教务处,海南海口 570228)

**摘要:**采用热重法(TG)和微分热重法(DTG)研究黑、白胡椒在空气流中的热稳定性。根据热分析试验数据,采用 Coats - Redfern 热分析获取动力学参数的方法计算黑、白胡椒的热分解反应活化能  $E$ ,通过比较而判断黑、白胡椒的热稳定性。结果表明:用热分析方法可以快速、科学、经济地判定胡椒的稳定性和储存条件。

**关键词:**胡椒;热分析动力学;稳定性

**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0230-02

胡椒(*Piper nigrum* Linn.)属胡椒科多年生常绿藤本植物<sup>[1]</sup>,其未成熟果实干后,果皮皱缩为黑色,为黑胡椒;成熟果脱皮而呈白色,为白胡椒。胡椒在食品工业上可用作调味品和防腐剂,在香水和牙膏制造业中可作为一种香料成分。此外胡椒还具有很高的药用价值,传统中医药认为胡椒味辛、性热,有温中散寒、健胃止痛的功能,常用于风寒感冒、呕吐腹泻、食欲不振、癫痫等病症;现代药理及临床研究表明,胡椒中所含的胡椒碱有抗惊厥作用,并且有明显的镇静作用<sup>[2]</sup>。由于胡椒具有多方面的用途,无论在种植规模、产量和价值方面,胡椒在所有香料中都居于首位。在我国,胡椒产业已经成为一大优势产业,海南省的胡椒产值仅次于天然橡胶,居于热作产品的第2位<sup>[3-4]</sup>。随着人们生活水平的提高和新产品的开发,胡椒的消费量也在不断增加,因此胡椒产品的开发应用具有广阔的前景。关于胡椒栽培、化学成分和药理作用的文献报道较多<sup>[1]</sup>,而关于胡椒热化学性质的研究报道较少,但是由于在胡椒的使用过程中常常要受热,因此有必要对胡椒做热分析研究。

热分析技术是在程序控温和一定的气氛下测量试样的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术,因其简便、迅速、图谱易分辨、所需试样量少、重现性好、不需预处理、不需要任何试剂和药品等优点,已经越来越广泛地被应用于各种鉴别中,如易混淆中药材的鉴别、中药材真伪的鉴别、刑事科学中字迹书写时间的鉴定等<sup>[5-6]</sup>,特别是近年来在中药鉴定中的应用愈来愈多,初步显示了其独特的优点。胡椒的热稳定性与其热降解过程在某种程度上与胡椒的稳定性有密切关系,也与胡椒的贮存有很大关联,因此研究胡椒的热稳定性和热降解过程对评价胡椒的稳定性和贮存条件有很大的现实意义和指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

试验所用胡椒由海南省万宁市东和农场提供。先将样品研磨成细小粉末并过 60 目筛,得黑、白胡椒粉,再将样品放在干燥器中备用。

试验用仪器为 Q600 型综合热分析仪(SDT),购自美国 TA 公司。

### 1.2 试验条件

取 5~8 mg 样品,温度范围设为 30.0~600.0℃,在动态空气气氛、流量为 50 mL/min、升温速率为 10℃/min 的条件下进行热重分析测定,得到 TG 和 DTG 曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 胡椒粉的热氧降解过程

用热分析技术 SDT 分别对黑、白 2 种胡椒粉进行热图谱扫描,得到 TG、DTG 曲线图,分别为图 1、图 2。可以看出:胡椒粉在加热过程中有 3 个明显的失重过程,第 1 个过程是 100℃之前,有少量的失重(白胡椒粉约 9.6%,黑胡椒粉约 6.8%),可以认为是挥发性成分的减少和残留水分的蒸发造成的,因为无论是黑胡椒粉还是白胡椒粉,其挥发性成分在室温下就有明显损失,因此胡椒粉应该在低温密封条件下保存;第 2 个过程是 200℃以后,出现 1 个迅速失重区,黑、白胡椒粉的失重量分别约为 52.2%、66.2%,这个阶段主要是碳水化合物、脂肪、蛋白质、纤维素等物质的氧化燃烧过程;第 3 个过程是 400℃以后出现的碳分解过程。由研究结果看出,在用胡椒粉烹饪时要注意入锅烹饪时间不要太久,因为胡椒中含胡椒辣碱、胡椒脂碱、挥发油和脂肪油,受热时间太久,会使其独特的香辣味挥发掉。

由表 1 的失重量数据可知,第 1 次、第 2 次失重过程中的失重量均为白胡椒粉大于黑胡椒粉。这说明白胡椒粉中挥发性成分和残留水分的含量比黑胡椒粉多,并且白胡椒粉中的碳水化合物、脂肪、蛋白质、纤维素等大于相应的黑胡椒粉;由第 3 次失重结果可以看出,残余灰分量为黑胡椒粉远大于白胡椒粉。

由图 1、表 1 还可以看出:白胡椒粉每次失重最快的温度点都大于黑胡椒粉,这说明白胡椒粉的稳定性比黑胡椒粉高。

收稿日期:2013-08-22

基金项目:2012 年海南省大仪平台分析测试研究项目(编号:FY12017);海南大学青年基金(编号:qnjj1168);海南省教育厅基金(编号:Hjkj2013-06)。

作者简介:张名楠(1978—),女,河南永城人,硕士,高级实验师,主要从事环境分析和中草药分析。Tel:(0898) 66168037;E-mail:892028374@qq.com。

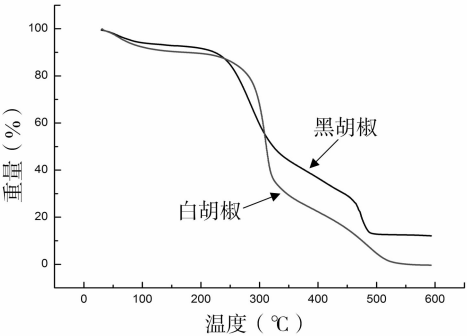


图1 胡椒粉的TG曲线图

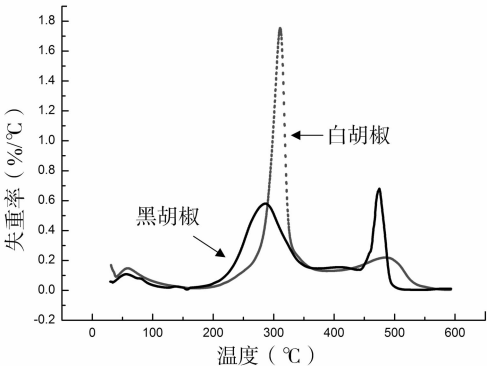


图2 胡椒粉的DTG曲线图

表 1 胡椒粉的热失重特征数据

胡椒粉种类	第 1 次失重		第 2 次失重		第 3 次失重		残余灰分量 (%)
	TG 失重量 (%)	DTG 峰顶温度 (°C)	TG 失重量 (%)	DTG 峰顶温度 (°C)	TG 失重量 (%)	DTG 峰顶温度 (°C)	
白胡椒粉	9.98	61.23	67.34	310.97	22.68	489.58	0
黑胡椒粉	6.26	57.45	52.87	285.24	28.77	475.20	12.10

在 200 ℃ 以上时胡椒粉内的一些营养成分如碳水化合物、脂肪、蛋白质、纤维素开始氧化燃烧而使重量减轻,因此无论是黑胡椒粉还是白胡椒粉都不能高温油炸,应在菜肴或汤羹即将出锅时添加少许并均匀拌入;2 种胡椒粉都不宜用于制作烧烤食品,因为烧烤时温度可达 250 ℃ 以上<sup>[7]</sup>。

由以上分析可知,不同胡椒粉的热图谱曲线不同,因此可以用热变化特征曲线的不同来鉴别不同品质的胡椒粉。

2.2 胡椒粉的动力学数据处理——活化能的计算

在进行动力学数据处理时,使用 Coats - Redfern 方法<sup>[8]</sup>进行计算,相关方程如下:

$$\ln[F(\alpha)] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$$

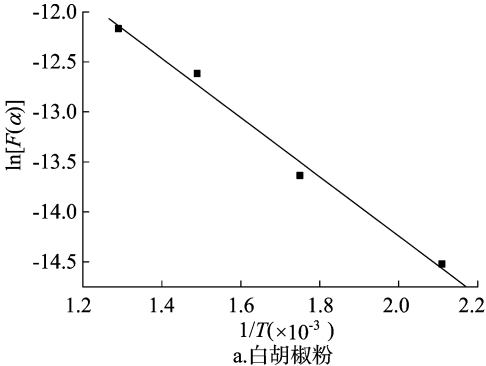
当反应级数  $n \neq 1$  时,  $\ln[F(\alpha)] = \ln\left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)}\right];$

当反应级数  $n = 1$  时,  $\ln[F(\alpha)] = \ln\left[-\ln(1 - \alpha)/T^2\right],$   
 $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f)。$

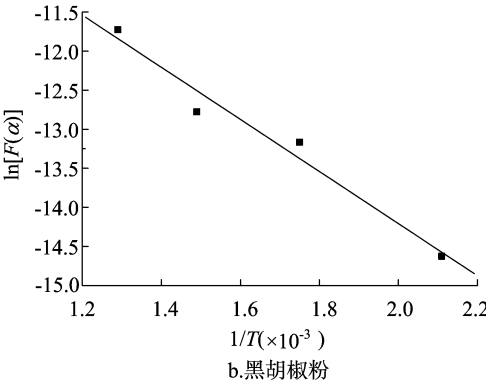
式中: $m_0$ 、 $m$ 、 $m_f$  分别为反应开始、进行到  $t$  时、结束时反应物的质量占比,%; $E$  为反应活化能,kJ/mol; $A$  为频率因子, $s^{-1}$ ; $\beta$  为升温速率,K/min; $R$  为气体常数,8.314 J/(K · mol); $\alpha$  为反应程度,%; $T$  为绝对温度,K。

大多数市售药物制剂的加速降解反应是根据一级动力学模型而求算其预测的贮存期的<sup>[9]</sup>,由于胡椒也属于中药,因此本研究中也用一级反应模型求算胡椒粉的动力学参数。以第 2、第 3 个有明显失重的台阶进行计算,当  $n = 1$  时,对黑、白胡椒粉各取 4 个点来计算  $\alpha$  值,然后以  $\ln[F(\alpha)]$  对  $1/T$  作图得直线,见图 3;由相应直线的斜率可求得热氧降解活化能  $E$ ,详见表 2。

图 3 为白、黑胡椒粉的热氧降解动力学曲线图,由相应直线的斜率可求得白、黑胡椒粉的热氧降解活化能  $E$  分别为 24.6、27.7 kJ/mol,相关系数分别为 0.995、0.985,可见线性较好,符合一级动力学方程,且有较好的相关性。但是黑、白胡椒粉中的成分含量还是有差别,使得它们的分解过程相似,只是失重量不同,活化能不同,白胡椒粉的活化能略小于黑胡



a.白胡椒粉



b.黑胡椒粉

图3 Coats-Redfern法中ln[F(α)]和1/T的关系

表 2 胡椒粉的热降解动力学数据

胡椒粉种类	T (K)	m (%)	α (%)	ln[F(α)]	E (kJ/mol)	r
白胡椒粉	473	89.53	10.47	-14.520 1	24.6	0.995
	573	67.51	32.49	-13.636 0		
	673	22.25	77.75	-12.616 1		
	773	4.48	95.52	-12.167 4		
黑胡椒粉	473	91.68	9.47	-14.625 9	27.7	0.985
	573	58.96	46.69	-13.165 3		
	673	36.58	72.15	-12.777 9		
	773	12.81	99.20	-11.726 1		

贺江,向球,蔡翠玲,等.真姬菇多糖超声波辅助提取工艺及抗氧化活性研究[J].江苏农业科学,2014,42(4):232-234.

# 真姬菇多糖超声波辅助提取工艺及抗氧化活性研究

贺江,向球,蔡翠玲,雷瑞,赵进,郭威

(湖南文理学院生命科学院,湖南常德 415000)

**摘要:**为探讨真姬菇多糖的提取和抗氧化活性,通过单因素试验设计和正交设计对真姬菇多糖的超声波辅助提取工艺进行研究,采用自由基体外清除试验对真姬菇多糖的体外抗氧化活性进行探讨。结果表明,在超声功率为 200 W、料液比 1 g : 40 mL、提取温度 60 ℃、提取时间 60 min 的条件下,真姬菇多糖提取得率可达 5.68%;真姬菇粗多糖对 DPPH · 自由基和 ABTS · <sup>+</sup> 自由基均表现出较好的体外清除效果,当浓度为 1.0 mg/mL 时,其自由基清除能力与浓度为 80 μmol/L 的维生素 C 相当。

**关键词:**真姬菇;真菌多糖;超声波辅助提取;抗氧化活性

**中图分类号:** TS201.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0232-03

我国食用菌资源丰富,许多食用菌以其独特的营养价值和药用功能而深受消费者喜爱。真姬菇别称玉蕈、蟹味菇、海鲜菇等,味道鲜美,肉厚质嫩,具有独特的蟹香味;是北温带地区的一种优良食用菌,于 20 世纪 80 年代从日本引入我国山西、辽宁、福建等省进行广泛栽培。已有研究表明,从真姬菇子实体中提取的以  $\beta$ -1,3-D 葡聚糖为代表的多糖具有抗肿瘤、提高免疫力、预防衰老、延长寿命等一系列生理活性<sup>[1-2]</sup>。目前,真姬菇大多作为高营养价值的烹饪食材供消费者享用;但从食用菌中提取多糖等活性成分,并开发出高附加值的保健食品或饮品也是食用菌资源开发与利用的一种有

效途径<sup>[3-4]</sup>。目前,真姬菇多糖提取工艺相关的报道较少。因此,本研究以真姬菇为研究材料,采用目前广泛应用的超声波辅助提取工艺<sup>[5-6]</sup>对其进行多糖提取,重点探讨其提取工艺,并进一步对真姬菇多糖的体外抗氧化活性进行初步研究。本研究的开展,有望为真姬菇资源的开发与利用提供一定参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

真姬菇子实体(干品,产地古田县);浓硫酸、苯酚(5%)、无水乙醇、无水甲醇、葡萄糖、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等均为分析纯;DPPH、ABTS 等均为优级纯。

### 1.2 仪器与设备

KH5200 超声波提取设备(超声功率为 200 W)、UV-1750 紫外可见分光光度计(日本岛津)、电热鼓风干燥箱、恒温水浴锅、旋转蒸发仪、万能粉碎机、电子天平、高速离心机、涡旋振荡器以及其他常规玻璃仪器。

瓦胡椒的对比[J]. 中国中药杂志,2002,27(5):328-333.

[2]刘进平. 海南野生胡椒资源的开发利用[J]. 中国热带农业, 2010,2(2):35-36.

[3]蔡东宏. 世界胡椒业历史与现状[J]. 云南热作科技,1999,22(1):24-27.

[4]Nambiar O T S, Menon R K. Black & white pepper market potential [J]. The Planters' Chronicle,2000,4:183-190.

[5]赵森,许铁峰. 热分析法在中药鉴别中的应用[J]. 药学实践杂志,2001,19(1):29-30.

[6]贾献云,冯明帅,司浩明,等. 书写文件制成时间的系统检验[J]. 广东公安科技,2002(3):40-44.

[7]双长明. 浅论味精的食用安全[J]. 中国烹饪研究,1996(2):45-49.

[8]Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature,1964,201(4914):68-69.

[9]Morris J W. A comparison of linear and exponential models for drug expiry estimation[J]. Journal of Biopharmaceutical Statistics,1992,2(1):83-90.

收稿日期:2013-08-10

基金项目:湖南省大学生研究性学习与创新性实验项目(编号:2012);湖南文理学院博士启动项目(编号:2011);湖南省教育厅科研项目(编号:12JC0828)。

作者简介:贺江(1983—),男,江西萍乡人,讲师,主要从事食品安全与食品生物技术相关研究。E-mail:hejiang1119@163.com。

椒粉,即从整个反应过程来看,黑胡椒粉比白胡椒粉稳定。但在低温阶段(小于 300 ℃)的白胡椒粉还是比黑胡椒粉稳定,因为在烹饪时,相同温度下的黑胡椒粉挥发性物质更容易挥发出来,所以在相同温度时会觉得黑胡椒粉更芳香、味道更浓郁,具有香中带辣的味道,而白胡椒粉的味道比黑胡椒粉要淡、柔和、清香。黑、白胡椒粉的活化能相对都比较小,说明黑、白胡椒粉的稳定性都很差,因此须要密封低温保存。

## 3 结论

不同胡椒粉的热图谱曲线不同,因此可以用其热变化特征的不同来鉴别不同品质的胡椒粉,同时可以用热分析方法来求解活化能进而判断胡椒粉的稳定性。与其他检测方法相比,本研究方法的样品用量少、快速、操作简单,可以给胡椒粉的生产和存放提供科学依据。

## 参考文献:

[1]韦琨,窦德强,裴玉萍,等. 胡椒的化学成分、药理作用及与卡