

杨 鹏,徐 颖,王 展,等. 姜酚的热稳定性及其热分解动力学研究[J]. 江苏农业科学,2018,46(11):160-162.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.11.042

姜酚的热稳定性及其热分解动力学研究

杨 鹏¹, 徐 颖¹, 王 展¹, 沈汪洋¹, 于 博²

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北武汉 430023; 2. 湖北文理学院化学工程与食品科学学院, 湖北襄阳 441053)

摘要:采用热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)方法研究 6-姜酚的热分解过程。热重分析结果表明,该物质热分解过程可能只经过分子骨架大规模解体,其温度范围为 153.82 ℃~350.00 ℃。采用 Friedman-Reich-Levi 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法求得该物质热分解活化能 E 为 101.00 kJ/mol。采用双等双步法求得分解过程的指前因子 $\ln A$ 为 27.24 min⁻¹, 机制函数为 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$, 分解机制符合随机成核和随后生长机理。热分解动力学补偿效应表达式为 $\ln A = 0.2226E + 7.6266$ ($r^2 = 0.9935$)。

关键词: 6-姜酚; 热分解过程; 热分解动力学; TG-DSC

中图分类号: TQ917; R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)11-0160-03

生姜是姜科(Zingiberaceae)多年生草本植物姜(*Zingiber officinale* Rosc.)的新鲜根茎,是我国自古以来广泛种植的药食两用植物资源^[1],它的主要成分为挥发性油类、姜辣素、二苯基庚烷,其中姜辣素是生姜辣味的主要成分^[2]。酚类物质是姜辣素中含量最高且具有生物活性的化合物,也是生姜的主要辣味物质,由一系列的 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 12-姜酚等同系物组成,其结构如图 1 所示,其中 6-姜酚的含量最高。姜酚具有降血脂、抗肿瘤、驱虫等多种功能活性^[3],是生姜具有多种药用价值的主要原因^[4]。

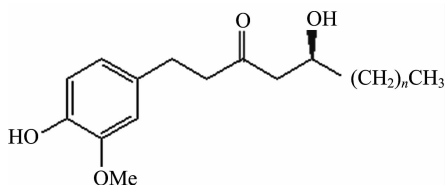


图1 姜酚分子结构($n=4、6、8、10$)

在医疗保健领域,姜酚可用来防治类风湿^[5]、慢性粒细胞白血病^[6]、糖尿病、肾病^[7]等疾病,还具有抗凝血^[8]、抗氧化^[9]等功能。在食品领域,6-姜酚可以有效改善鲈鱼产品的色泽及质构^[10-11],还可以延长鱼糜的保质期^[12]及牛肉的货架期^[13]。除此之外,姜酚还应用于化妆品、漱口水等产品或领域中。虽然姜酚具有良好的生物活性,但由于其分子中存在愈创木酚结构和 β -羟基酮结构,使其非常不稳定,易发生降解、脱水等反应^[14],导致其难以分离及扩大生产,这也成为姜酚应用的一大瓶颈。

收稿日期:2017-11-03

基金项目:国家自然科学基金(编号:31401656);湖北省自然科学基金(编号:2014CFB639);湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(编号:T201616)。

作者简介:杨 鹏(1993—),男,湖北襄阳人,硕士研究生,研究方向为食品化学。E-mail: yangpeng_1993@163.com。

通信作者:王 展,博士,副教授,研究方向为食品分析, E-mail: wangzh_whpu1165@163.com; 于 博,博士,副教授,研究方向为食品化学, E-mail: boyudoc@qq.com。

热分析是在控温条件下对物质的物理性质与温度的关系进行测定的技术。热分析技术具有操作简单快捷、热转换少、可重复性好等优点,可以很好地揭示物质的热稳定性及其降解规律,因此被广泛应用于各个领域。热分析按升温方式可以分为等温法和非等温法,按照数据处理方式可以分为积分法和微分法。由于非等温法和积分法可以很好地减小误差,所以这 2 种方法应用更为广泛。目前,关于 6-姜酚的热稳定性及其热分解动力学的研究报道很少。为此本研究通过热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)联用的方法对 6-姜酚的热稳定性及其热分解动力学进行研究,探讨 6-姜酚的热稳定性规律并揭示其热分解机制,为其热稳定性的评价及实际应用提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与试剂

6-姜酚,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,质量分数 $\geq 98\%$ 。

1.2 仪器与设备

SDTQ600 同步 TGA/DSC 分析仪,美国 TA 仪器[沃特世科技(上海)有限公司]。

1.3 试验方法

1.3.1 试验条件 样品的 TG 和 DSC 曲线在 SDTQ 600 同步 TGA/DSC 分析仪上获得,仪器在试验前用纯金属钢校正。准确称取适量(≤ 5 mg)样品放入 Al_2O_3 坩埚中,用相同的坩埚作参比。在 N_2 保护下,先于 70 ℃保温 10 min(对样品进行一段时间的后烘干),再分别以 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 ℃/min 的速率从 40 ℃升温至 500 ℃。DSC 曲线的测定条件与 TG 曲线相同。数据采集使用仪器配套 TA Instrument Explorer 软件。

1.3.2 动力学数据处理方法 分别用 Friedman-Reich-Levi 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法计算 6-姜酚热分解的活化能。Friedman-Reich-Levi 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法的公式分别表示如下:

Friedman-Reich-Levi 法:

$$\ln[(d\alpha/dT)\beta] = \ln[Af(\alpha)] - E/(RT)。(1)$$

Ozawa - Flynn - Wall 法:

$$\ln\beta = \ln\{AE/[RG(\alpha)]\} - 5.3305 - 1.0516E/(RT)。(2)$$

式中: β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; α 为转化率; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

利用 Friedman - Reich - Levi 法计算活化能, 在处理数据时, 用 $\Delta\alpha/\Delta T$ 来代替 $d\alpha/dt$, 取 (α_i, T_i) 两边相邻的 2 个点 (α_{i-1}, T_{i-1}) 和 (α_{i+1}, T_{i+1}) 利用 $(d\alpha/dt)_i \approx (\Delta\alpha/\Delta T)_i = (\alpha_{i+1} - \alpha_{i-1})/(T_{i+1} - T_{i-1})$ 进行取点计算, 采用线性拟合的方法对活化能 E 进行求解。

利用 Ozawa - Flynn - Wall 法计算活化能, 在处理数据时, 取 α_i 与相邻的 α_{i-1} 及 α_{i+1} 的平均值作为 α_i 的值, 取 T_i 与相邻的 T_{i-1} 及 T_{i+1} 的平均值作为 T_i 的值进行取点计算, 采用线性拟合的方法对活化能 E 进行求解。

2 结果与分析

2.1 6-姜酚的热分解过程

本研究测试了不同升温速率对 6-姜酚的热重及热流的影响。试验结果表明, 6-姜酚热分解过程只有 1 个阶段, 升温速率的改变对其温度范围有微小的影响; 随着升温速率的增大, 热重曲线向高温方向移动, 但失质量率变化不大。

图 2 为在升温速率为 $20.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下 6-姜酚的 TG - DSC 曲线, 可以看出, 6-姜酚分解过程温度范围为 $153.82 \sim$

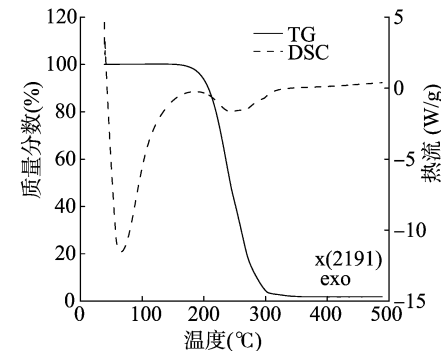


图2 6-姜酚的 TG-DSC 曲线

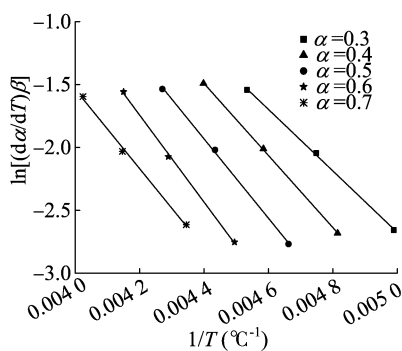


图3 $\ln[(d\alpha/dT)\beta]$ 对 $1/T$ 关系曲线

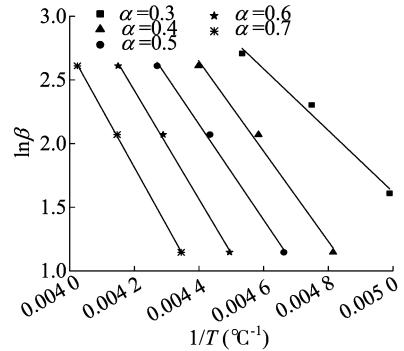


图4 $\ln\beta$ 对 $1/T$ 关系曲线

$$\ln G(\alpha) = \ln(AE/R) - 5.3305 - 1.0516E/(RT) - \ln\beta。(3)$$

(3)

α	Friedman - Reich - Levi 法		Ozawa - Flynn - Wall 法	
	E (kJ/mol)	R^2	E (kJ/mol)	R^2
0.3	107.25	0.993 1	89.59	0.998 3
0.4	120.88	0.999 9	90.49	0.990 6
0.5	127.88	0.999 3	105.39	0.990 6
0.6	87.23	0.994 3	108.00	0.998 5
0.7	80.51	0.993 2	92.73	0.990 0
平均	104.75		97.24	

2.2.2 最概然机制函数的判定 双等双步法是在等转化率法和变形的等转化率法的基础上, 利用不同升温速率的 TG 曲线, 对定温度和定转化率处的数据进行分析, 进而求取活化能、指前因子以及机制函数, 具有活化能与机制函数的求取互不影响的优点^[17]。

由公式(2)可得:

350.00°C , 其 TG 曲线只有 1 个热分解台阶, 失质量率为 98.03%, 推测主要是 6-姜酚分子骨架大规模解体所致, DSC 曲线表明其热分解过程为吸热过程。

2.2 6-姜酚热分解动力学分析

2.2.1 动力学参数的获得 多元非线性拟合法是对不同升温速率下的多条 TG 曲线进行分析, 从而较好地描述固相反应体系的一种方法。由于一些仪器及热反应过程的影响, 研究热力学时 α 的范围常选择在 $0.2 \sim 0.8$ 内^[15]。 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 均为 α 的函数, 则当 α 一定时, $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 均为常数。对于 Friedman - Reich - Levi 法, 取相同 α 时, 以 $\ln[(d\alpha/dT)\beta]$ 对 $1/T$ 作图, 由经最小二乘法拟合所得的直线斜率即可求出 E 。对于 Ozawa - Flynn - Wall 法, 在不同升温速率 β 下选择几个相同的 α , 以各个 α 对应的 $\ln\beta$ 对 $1/T$ 作图, 由经最小二乘法拟合所得的直线斜率即可求出 E ^[16]。图 3 是采用 Friedman - Reich - Levi 法计算 6-姜酚分解活化能时, $\ln[(d\alpha/dT)\beta]$ 对 $1/T$ 在转化率为 $0.3 \sim 0.7$ 时的线性拟合图。图 4 是采用 Ozawa - Flynn - Wall 法时, $\ln\beta$ 对 $1/T$ 在转化率为 $0.3 \sim 0.7$ 时的线性拟合图。线性关系几乎都在 0.9900 以上, 拟合效果较好。表 1 分别列出了通过 2 种方法计算的 6-姜酚分解活化能的结果。2 种方法计算所得的结果相差不大, 但由于计算过程难免会产生误差, 因此取 2 种方法平均值作为分解过程活化能。由表 1 可知, 6-姜酚热分解过程活化能为 $101.00 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

将不同 TG 曲线上同一温度处的 α 值与不同升温速率 β 以及表 2 中常见的 21 种固体反应机制函数 $G(\alpha)$ 带入公式 (3) 中, 以 $\ln G(\alpha)$ 对 $\ln\beta$ 作图, 用最小二乘法进行线性拟合, 找出线性关系较好且斜率接近 -1 者所对应的机制函数, 即为该反应的最概然机制函数, 结果见表 3。将不同 TA 曲线上同一 α 值处的温度和升温速率及已经确定的机制函数 $G(\alpha)$ 带入公式 (2), 以 $\ln\beta$ 对 $1/T$ 作图, 用最小二乘法进行线性拟合, 由斜率求 E , 由截距求 A , 结果见表 4。由表 3 可知, 方程 $y = -1.0054x + 2.8591$ ($r^2 = 0.9863$) 的斜率最接近 -1, 拟合效果较好, 因此, 6-姜酚的分解机制函数为 $G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, 热分解机制属于随机成核和随后生长反应。由表 4 可知, 根据公式 (3) 以 $\ln G(\alpha)$ 对 $\ln\beta$ 作图所得活化能 E 为 $88.11 \text{ kJ}/\text{mol}$, 与根据公式 (2) 以 $\ln\beta$ 对 $1/T$ 作图所得活化能 E 为 $97.24 \text{ kJ}/\text{mol}$ 相差不大, 说明该方法拟合所得的动力学

表 2 常见动力学机制函数的积分表达式

编号	机制	积分式 $G(\alpha)$
1	一维扩散	α^2
2	二维扩散	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
3	三维扩散	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
4	三维扩散	$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
5	三维扩散	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$
6	三维扩散	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$
7	随机成核和随后生长	$-\ln(1 - \alpha)$
8~11	随机成核和随后生长($n=1.5, 2, 3, 4$)	$[-\ln(1 - \alpha)]^n$
12	相边界反应, 圆柱形对称	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	相边界反应, 球形对称	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
14~17	($n=1, 1.5, 3, 4$)	α^n
18	化学反应	$(1 - \alpha)^{-1}$
19	化学反应	$(1 - \alpha)^{-1/2}$
20	化学反应	$(1 - \alpha)^{-2}$
21	固相分解反应 SB(1,1)	$\alpha^2(1/2 - 1/3\alpha)$

表 3 6-姜酚热分解反应机制拟合结果

编号	线性回归方程	r^2
1	$y = -0.855\ 0x + 1.449\ 3$	0.895\ 0
2	$y = -1.106\ 5x + 1.760\ 9$	0.929\ 8
3	$y = -1.151\ 8x + 1.766\ 3$	0.967\ 5
4	$y = -1.237\ 6x + 0.741\ 2$	0.945\ 4
5	$y = -0.724\ 5x - 1.499\ 3$	0.887\ 2
6	$y = -2.622\ 0x + 5.644\ 6$	0.994\ 1
7	$y = -1.005\ 4x + 2.859\ 1$	0.986\ 3
8	$y = -1.508\ 1x + 4.288\ 7$	0.986\ 3
9	$y = -2.010\ 8x + 5.718\ 2$	0.986\ 3
10	$y = -3.016\ 2x + 8.577\ 3$	0.986\ 3
11	$y = -4.021\ 6x + 11.43\ 6$	0.986\ 3
12	$y = -0.657\ 8x + 0.916\ 6$	0.953\ 4
13	$y = -0.759\ 3x + 0.883\ 1$	0.967\ 5
14	$y = -0.427\ 5x + 0.724\ 6$	0.895\ 0
15	$y = -0.641\ 3x + 1.087\ 0$	0.895\ 0
16	$y = -1.282\ 6x + 2.173\ 9$	0.895\ 0
17	$y = -1.710\ 1x + 2.898\ 6$	0.895\ 0
18	$y = -1.656\ 1x + 5.817\ 5$	0.972\ 7
19	$y = -0.828\ 1x + 2.908\ 8$	0.972\ 7
20	$y = -3.312\ 2x + 11.635$	0.972\ 7
21	$y = -0.452\ 5x - 0.945\ 9$	0.776\ 8

表 4 6-姜酚热分解动力学参数拟合结果

α	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln A(\text{min}^{-1})$	r^2
0.3	93.09	28.33	0.996\ 4
0.4	91.01	27.83	0.995\ 8
0.5	82.55	25.93	0.993\ 2
0.6	86.93	27.09	0.983\ 9
0.7	86.96	27.00	0.985\ 1
平均	88.11	27.24	

参数具有较高可信度。因此,指前因子 $\ln A$ 为 $27.24\ \text{min}^{-1}$ 。

2.2.3 动力学补偿效应 在均相或多相的反应中,经常可以发现对反应速率的影响相反的活化能 E 和指前因子 A 存在着“同增同减”的补偿关系,这种关系称为动力学补偿效应。

动力学补偿效应的表达式为 $\ln A = kE + b$ (其中 k, b 为补偿参数)。利用判定所得的机制函数求得的 E 与 $\ln A$,用最小二乘法进行拟合。结合表 4 的数据,可得 6-姜酚热分解动力学补偿效应方程为 $\ln A = 0.222\ 6E + 7.626\ 6(r^2 = 0.993\ 5)$ 。

3 结论

采用多重扫描速率法研究了 6-姜酚的热稳定性,发现其热重曲线有且仅有 1 个明显的失重平台,可能是该物质的分子骨架大规模解体,温度范围在 $153.82 \sim 350.00\ ^\circ\text{C}$ 。采用热分析动力学的方法求得 6-姜酚热分解活化能 E 为 $101.00\ \text{kJ/mol}$,指前因子 $\ln A$ 为 $27.24\ \text{min}^{-1}$,其分解机制函数为 $G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$,分解机制符合随机成核和随后生长机制。热分解动力学补偿效应表达式为 $\ln A = 0.222\ 6E + 7.626\ 6(r^2 = 0.993\ 5)$ 。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:101.

[2] 项佳媚,许利嘉,肖伟,等. 姜的研究进展[J]. 中国药学杂志,2017,52(5):353-357.

[3] 王少鹏,杨光. 姜酚生物活性研究进展[J]. 中国公共卫生,2013,29(10):1549-1552.

[4] 张雪红,刘红星. 姜酚的研究进展[J]. 广西师范学院学报(自然科学版),2009,26(1):110-113.

[5] 马武开,姚血明,黄颖,等. 姜酚对类风湿关节炎模型大鼠血清白细胞介素-17及白细胞介素-23的影响[J]. 中国中医药信息杂志,2014,21(9):43-45.

[6] 韩新爱,曾慧兰,古晨,等. 姜酚和姜酚脂对 K562 细胞增殖和凋亡的影响[J]. 中药材,2009,32(10):1584-1586.

[7] 陈燕玲,罗婷,吴秀香,等. 6-姜酚对丙酮醛诱导的 HK-2 肾小管上皮细胞损伤的保护作用[J]. 临床医药文献电子杂志,2017,4(57):11095-11096.

[8] 蒋苏贞,宓德卿,王宁生. 姜酚抗血小板作用及其药效动力学研究[J]. 中药药理与临床,2010,26(3):10-13.

[9] 翟兴月. 6-姜酚对过氧化氢致 INS-1 细胞 DNA 损伤的保护作用及机制探讨[D]. 大连:大连医科大学,2017:21-22.

[10] 蔡路昀,马帅,曹爱玲,等. 6-姜酚协同超高压处理对花鲈挥发性成分的影响[J]. 水产学报,2016,40(2):255-266.

[11] 马帅,曹爱玲,冯建慧,等. 6-姜酚结合超高压处理对海鲈鱼冷藏期间品质及风味变化的影响[J]. 食品工业科技,2016,37(14):313-319.

[12] 米红波,王聪,赵博,等. 6-姜酚对草鱼鱼糜凝胶特性及贮藏稳定性的影响[J]. 食品科学技术学报,2017,35(1):21-27.

[13] 刘伟. 姜酚抑菌作用及姜酚-壳聚糖复合膜性质与应用研究[D]. 北京:中国农业大学,2015:79-89.

[14] 杨鹏,于博,汤尚文,等. 姜酚及其应用研究进展[J]. 现代食品,2017,2(4):78-81.

[15] 戚桂斌,刘庆阳,贝逸翎,等. 三种糖类物质的热降解动力学研究[J]. 山东大学学报(理学版),2007,42(7):19-21.

[16] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 2 版. 北京:科学出版社,2016:57-58.

[17] 任宁,张建军. 热分析动力学数据处理方法的研究进展[J]. 化学进展,2006,18(4):410-416.