

# 热分析技术在食品热物性研究中的应用

艾文婷, 张敏\*, 黄汝国, 袁海涛, 解越, 梁飞侠  
(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

**摘要:**热分析技术是研究物质在加热或冷却过程中发生的某些物理变化和化学变化的技术。影响食品热物性的因素很多,目前唯有通过实测才能真实反映食品热物性的真实情况。本文综述了近年来国内外热分析技术在食品物性研究领域的应用,例举了国内外的一些用热分析技术进行食品物性分析的方法和特点。

**关键词:**热分析, DSC, 差示扫描量热法, 热重法

## Application of thermal analysis technology in research of food's thermal properties

AI Wen-ting, ZHANG Min\*, HUANG Ru-guo, YUAN Hai-tao, XIE Yue, LIANG Fei-xia

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Thermal analysis technology is the study of matter in the process of heating or cooling change some of the physical change and chemical technology. There are many factors influence the thermal properties of the food so far the measurement is the only way which can reflect the truth of thermal physical properties of food. The application of thermal analysis technology in research of food's thermal physical property at domestic and abroad in recent years were reviewed in this paper. And some thermal analysis techniques used in the physical analysis of food were also introduced.

**Key words:** thermal analysis; DSC; differential scanning calorimetry; thermogravimetry

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)19-0377-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.19.065

现代食品的加工、流通和贮藏往往都需要进行加热、冷却、冷冻或者干燥等过程,在这些过程中,需要设计和选择食品加工制冷装置以及确定食品加工工艺时间,因而就需要利用食品的热物性来进行热负荷的计算。而热导率、表观比热容、热扩散率和密度是描述食品在各种热过程中重要的热物性参数<sup>[1]</sup>。对于含水量丰富的食品,其热物性参数与温度密切相关,尤其是在其冷冻过程中的相变的温度区域<sup>[2-3]</sup>。影响食品热物性的因素有很多,在大多情形下,食品热物性对其水分、晶体结构和显微结构的很小变化都非常敏感,而如今我们所用的几乎所有热物性的模型计算方程都有很大的局限性,所以热物性数据至今仍然主要依靠实验测量得到<sup>[4]</sup>。

利用热分析技术可以测定物质的许多特性参数,如热导率、热扩速率、比热容、线膨胀系数等<sup>[5]</sup>。我国国标将热分析定义为:“在程序控制(和一定气氛)下,测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术。”<sup>[6]</sup>而“物理性质”具体为质量、温度(差)、热量、力学量、光学量、电学量、磁学量等,不同的物理量便构成了不同的热分析方法。热分析包括

许多表征物质与温度(或时间)有关的实验方法,国际热分析和量热学协会(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC)将热分析技术分为九类 17 种<sup>[7]</sup>。

### 1 常用热分析方法

通过热分析的定义可以看出,只有在程序温度控制测量的温度与物理量之间的关系才被归为热分析技术。因此,热分析仪器的最基本功能要求是实现程序式的升温或降温。目前国内外常用的热分析方法包括热重法、差热分析法、差式扫描量热法、热机械分析法等。

其中,热重法(Thermogravimetry, TG)是“在程序控温和一定气氛下,测量试样的质量变化与温度(T)或时间(t)关系的技术。”<sup>[6]</sup>这种方法又被称为热重分析(thermogravimetric analysis, TGA),热重曲线(TG曲线)为测得的记录曲线,以试样的质量为纵坐标,温度或时间为横坐标。记录热重曲线对温度或时间的导数可得到表示失重速率的微商热重曲线(derivative thermogravimetric curve, DTG曲线);

差热分析法(Differential thermal analysis, DTA)

收稿日期:2016-03-01

作者简介:艾文婷(1993-),女,在读硕士,主要从事果蔬冷藏保鲜研究, E-mail:674378380@qq.com。

\* 通讯作者:张敏(1969-),女,博士,教授,研究方向:生物传热及果蔬贮藏保鲜, E-mail:zhangm@shou.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31371526)。

表1 常用的热分析方法

Table 1 Commonly used methods of thermal analysis

热分析方法	原理	曲线	特点
热重法	在程序控温和一定气氛下,测量试样的质量变化与温度(T)或时间(t)关系的技术。 <sup>[6]</sup>	热重曲线:以试样的质量为纵坐标,温度或时间为横坐标。记录热重曲线对温度或时间的导数可得到表示失重速率的微商热重曲线	热重分析法采样量少,操作简单快速,精密度高
差热分析法	在程序控温和一定气氛下,测量试样和参比物温度差与温度或时间关系的技术。 <sup>[6]</sup>	DTA 曲线:曲线向上表示放热效应(exothermic effect),向下表示吸热效应(endothermic effect)	差热分析不能表征变化的性质,它本质上仍是一种动态量热,测得的结果不同于热力学平衡条件下的测量结果。在热差分析中,试样与程序温度之间的温度差比其他热分析方法更显著和重要。
差式扫描量热法	在程序控温和一定气氛下,测量输给试样和参比物的热流速率或加热功率(差)与温度或时间关系的技术。 <sup>[6]</sup>	DSC 曲线:以试样与参比物的功率差 $dH/dt$ 为纵坐标,试样与参比物的功率差 $dH/dt$ 亦可称作热流率,单位为 $mJ/s$ ;以时间或温度为横坐标。	使用温度范围广,分辨能力高,灵敏度高
静态热机械分析	在程序控制温度非振动负载下(其中有压缩、针入、拉伸或弯曲等不同形变模式),测量试样形变与温度之间的关系的技术	温度形变曲线: 试样处在程序控温的条件下,施加某种形式的载荷,随着温度的升高不断测量试样的变形,以变形对温度作图即可得到温度形变曲线。	虽然其涉及的材料对象非常广泛,包括金属、陶瓷、无机、有机等材料,但用它来研究高分子材料的玻璃化温度、流动温度、相转变点、杨氏模量、应力松弛等更具有特殊的意义。
热机械分析	在一定气氛交变应力和程序控制温度的作用下,测量物质在振动负荷下的动态力学性能与温度关系的技术。	DMA 曲线	只需很小的样品即可在很宽的温度或频率范围测定材料的动态力学性能。是研究高分子结构变化-运动-性能三者间关系的简便而有效的重要方法。非常适合于在动态载荷下工作的产品结构、配方设计。

是“在程序控温和一定气氛下,测量试样和参比物温度差与温度或时间关系的技术。”<sup>[6]</sup>在差热分析中,相变和反应的吸热效应、放热效应引起试样温度的变化。一般情况下,一些分解反应以及蒸发、升华、沸腾、融化、脱水、脱氧等会吸收热量产生吸热效应,而另一些分解反应或结晶、氧化等放出热量产生放热效应。产生吸热效应时试样温度比参比物温度小,因此( $T < 0$ ,吸热峰是向下的。产生放热效应时试样温度比参比物温度大, ( $T > 0$ ,放热峰是向上的。测得的 DTA 曲线向上表示放热效应(exothermic effect),向下表示吸热效应(endothermic effect)。

差式扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)是“在程序控温和一定气氛下,测量输给试样和参比物的热流速率或加热功率(差)与温度或时间关系的技术。”<sup>[6]</sup>记录的曲线称为 DSC 曲线,以试样与参比物的功率差  $dH/dt$  为纵坐标,试样与参比物的功率差  $dH/dt$  亦可称作热流率,单位为  $mJ/s$ ;以时间或温度为横坐标。由于测量方法和定义的不同,DSC 法可分为功率补偿型和热流型。

热机械分析包括静态热机械分析法(Thermomechanical analysis, TMA)和动态热机械分析法(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)。静态热机械分析法是在程序控制温度非振动负载下(其中有

压缩、针入、拉伸或弯曲等不同形变模式),测量试样形变与温度之间的关系的技术。它用来研究物质的体积、形状、长度及其它和物质物理形态相联系的性质与温度的关系。动态热机械分析法(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)是在一定气氛交变应力和程序控制温度的作用下,测量物质在振动负荷下的动态力学性能与温度关系的技术。动态热机械分析可以定性、定量地分析表征材料的粘弹性性能。实验可得到两种力学谱图:温度谱:高聚物在固定频率下动态力学性能随温度的变化曲线称为动态力学性能温度谱;频率谱:材料在恒定温度下动态力学性能随测试频率的变化曲线称为动态力学性能频率谱。

## 2 热分析技术在食品热物性中的应用

### 2.1 热重法在食品热物性研究中的应用

TG 操作简单快速,采样量少,精密度高,所有与重量变化有关的物理及化学过程都可以用 TG 表征。如热稳定性、脱水脱酸、组分分析等。在食品研究中,TG 可为油脂加工及储藏条件的控制、新型抗氧化剂研发等提供实验依据。

在食品研究中,TG 可为油脂加工及储藏条件的控制、新型抗氧化剂研发等提供实验依据。张巧智等<sup>[8]</sup>采用 TG 及 DTG 法研究了 6 种市售植物油的氧

化特性,探究了不同升温速率对 TG 及 DTG 曲线的影响,通过 DTG 曲线确定了不同植物油在不同升温速率下的起始氧化温度。研究表明:随着升温速率的升高,氧化分解的温度随之升高,油脂的起始氧化温度、活化能等参数均可用于表征油脂的氧化稳定性。

凌伟等<sup>[9]</sup>采用 TG 测定淀粉基塑料中的淀粉含量。首先确定淀粉和淀粉基塑料在 TG 曲线中的特征温度及该温度所对应的质量损失率,结果表明,淀粉与树脂的热失重特征温度存在明显差异,淀粉基塑料中各组分的失重相对独立,且失重过程与各组分单独失重时相同,因此可通过纯淀粉的失重率采用比例法计算淀粉基塑料中的淀粉含量,当淀粉含量超过 10% 时,比例法计算的结果的相对误差小于 10。

## 2.2 差热分析法在食品热物性研究中的应用

DTA 是一种动态温度技术,其结果一般受仪器、待测物质的物理化学性质和采用的实验条件等因素的影响。DTA 准确快速,在食品的研究中具有较好的实用性。

展海军等<sup>[10]</sup>建立了 DTA 快速测定玉米淀粉含量的新方法,综合运用热重分析和红外吸收光谱分析技术确认了差热图谱中 250~370 °C 出现的吸收峰为淀粉分解特征峰,并对其影响因素进行了条件优化,结果表明,在升温速率为 10 °C/min、填充量为 10 mg、粒度为 80 目时所得 DAT 曲线淀粉峰面积与其淀粉含量呈线性关系。

白静<sup>[11]</sup>运用 DTA 技术,分析了升温速率、试样粒度、试样用量等因素对小麦玉米热分解过程的影响,并通过对国标法和差热分析法的对比探讨了小麦和玉米的水分含量,粗纤维含量和对应 DTA 曲线峰面积的关系。

## 2.3 差示扫描量热法在食品热物性研究中的应用

DSC 是最常用的热分析技术之一,由于它具有快速、准确、精度高等优点,应用范围非常广泛。DSC 能定量测量物理转变和化学反应,经常测量熔点和熔融焓、结晶和冷却、无定形材料的玻璃化转变、化学反应的安全性和氧化分解等性质和过程<sup>[12]</sup>。

曹新志等<sup>[13]</sup>用 DSC 测定羟丙基- $\beta$ -环糊精的热稳定性,按 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算反应的活化能,分别为 168.1、169.3 kJ/mol。并按 Ozawa 方法计算得指前因子为  $4.546 \times 10^{19} \text{ min}^{-1}$ 。从 DSC 曲线图上获得焓变 ( $\Delta H$ ) 为 173.77 kJ/mol,熵变 ( $\Delta S$ ) 为 0.2853 kJ/mol·K。

王挥等<sup>[14]</sup>用 DSC (对椰子油和棕果油进行热力学分析,研究混合油脂的热力学特性变化与棕果油掺杂量之间的相关性。结果显示椰子油和棕果油的图谱具有显著性的差异。随着棕果油的添入混合油脂吸热峰的左侧逐渐出现一个新峰,同时峰值温度  $T_{\text{peak}}$ 、峰尾温度  $T_{\text{end}}$  以及融化焓  $\Delta H$  也均呈现出逐渐降低的趋势。

李娜等<sup>[15]</sup>在研究不同提取方法对米谷蛋白分子理化性质的影响中,采用采用十二烷基磺酸钠-聚丙

烯酰胺凝胶电泳、体积排阻高效液相色谱、扫描电镜和 DSC 对所提取的米谷蛋白分子的性质进行表征分析。结果表明:碱提法结合分步提取以及水洗工艺得到的米谷蛋白,蛋白含量达到  $(93.42 \pm 0.32)\%$ ; SDS-PAGE 分析显示其主要有 3 条清晰条带 (19、33、50 ku); SEC-HPLC 检测到蛋白体系中的小分子部分和分子质量  $>106 \text{ u}$  大分子部分较少;微观结构观察到其暴露出了蛋白质的骨架结构;同时这种方法所同时这种方法所提取的米谷蛋白焓值最高,热稳定性比较好。

DSC 对食品体系中  $T_g$  的测定在研究和实践中有非常重要的作用。目前在食品方面主要是用于研究谷物和淀粉的玻璃化转变和  $T_g$ ,近年来在果蔬保藏<sup>[16]</sup>、鱼肉制品加工保藏<sup>[17]</sup>,以及蜂蜜制品方面<sup>[18]</sup>的应用也越来越多。这些方面的研究可以为生产实践提供更好的加工保藏工艺参数。

## 2.4 热机械分析法在食品热物性研究中的应用

热机械分析主要应用于玻璃化转变温度的测定,评价短期耐热性和耐寒性等等。

虽然 TMA 涉及的材料对象非常广泛,但用它来研究高分子材料的玻璃化温度  $T_g$ 、流动温度  $T_f$ 、相转变点、杨氏模量、应力松弛等更具有特殊的意义。

DMA 在测定食品体系中玻璃化转变温度时有着较为广泛的应用。相比 DSC, DMA 在测定热固性食品时具有较高的灵敏度,但由于它测定的样品必须为可变形的固体样品,不能用于测定粉末和半固态样品,所以 DMA 在使用时有一定的限制,值得注意的是,由于 DMA 对样品的物理尺寸相当敏感,因此为了得到重复性较好的结果,必须对样品进行严格的预处理<sup>[19]</sup>。

宋莲军等<sup>[20]</sup>用动态机械分析仪 (DMA) 分析了测量条件对馒头的玻璃化转变温度的研究和测定的影响。其研究表明:在不同测定条件下测到的馒头玻璃化转变温度会有所不同。其他测定条件不变,而振幅变化时,馒头的玻璃化转变温度随振幅的增大而减小;在温度变化速率改变,而其他测定条件不变时,馒头的玻璃化转变温度随温度变化速率的增大而增大。最后得出在温度变化速率 2 °C/min, 振幅 20  $\mu\text{m}$  下,进行馒头的玻璃化转变温度的测定,得到的结果最为准确。

梁灵等<sup>[21]</sup>以不同小麦粉为材料制作面片,用动态热机械分析仪 (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA) 研究面片从 20~-80 °C 和从 -80~20 °C 的降温 and 升温过程中动态热机械性能,目的是探求冷冻面制品加工过程中的变化规律,冷冻面制品玻璃化转变温度及其影响因素。结果表明:不同小麦品种面片之间、同一小麦品种不同制粉细度面片之间、同一小麦粉不同加水量面片之间的降温 and 升温过程中的动态热机械性能均有差异,特别是玻璃化温度  $T_g$  峰差异较大。

## 2.5 多种热分析法结合在食品热物性研究中的应用

热分析技术以其具有试样用量少、不破坏试样、无试剂、无污染且能够快速、准确测定等优点将在食

品领域中得到更广泛的应用。联用技术的大量开发和使用更加推动了这一技术的蓬勃发展,如 TGMS、TGA-FTIR、TG-DTA、MR-MS 法等。

G. Vuataz<sup>[22]</sup>采用 TG-DTA 对 4 种不同干燥方法所得的脱水食品(脱脂奶粉、速溶咖啡、谷物粉末、宠物食品)进行水分含量的测定。探讨了升温速率对含水 2.99% 的全脂奶粉失重曲线上拐点温度的影响,结果显示最佳升温速率为 2~5 °C/min。在升温速率为 2 °C/min 时,可用拐点温度  $T_i$  来估算最佳等温干燥温度  $T_d$ ,由于物质的热敏感性和水分子透过无定形基质扩散动力学的不同, $T_d$  与  $T_i$  的差值也不一样,一般比  $T_i$  低 15~30 °C。

张振山等<sup>[23]</sup>以亚麻籽油为研究对象,研究了不同升温速率对亚麻籽油 DSC 曲线和 TG 曲线的影响,并分别根据 DSC 曲线和 TG 曲线对亚麻籽油的氧化进行了动力学求解。研究表明,升温速率对亚麻籽油 DSC 曲线和 TG 曲线的形状和氧化起始温度均有显著影响,利用 TGA 技术和 DSC 技术求解出的亚麻籽油氧化活化能基本一致。

单一的热分析技术有时难以明确表征和解释物质的受热行为。如 TG 只能反映物质受热过程中质量的变化,而其他性质则无法判断有无变化。利用多种热分析技术的联用,可以获得更多的热分析信息,减少误差,得到更准确的分析结果。

### 3 结论与展望

本文主要探讨了热分析技术在食品热物性研究中的应用,热分析技术不仅在上述几个方面,在食品物性研究的其他方面也有广泛的应用,如淀粉的糊化性质和回生特性<sup>[24-26]</sup>、小麦新鲜度的评价<sup>[27]</sup>、板栗壳色素变化<sup>[28]</sup>和食品的蛋白质的热特性<sup>[29-31]</sup>等其他物性方面也能进行应用与分析。可以说,热分析技术的应用使对食品的某些特性或其中某些成分的性质研究变得更加快捷、方便。

当前,在食品物性研究方面,单一的热分析法,有时候是无法满足实验要求的。因为一般来说,每种热分析技术只能了解物质性质及其变化的某些方面,而一种热分析方法与别的热分方法或其它分析方法联合使用,都会收到互相补充,互相验证的效果,从而获得更全面更可靠的信息,如文献<sup>[20-21,32]</sup>均是利用两种热分析法结合进行食品物性方面的实验研究。所以,今后热分析仪器发展的一个趋势是将不同仪器的特长和功能相结合,实现联用分析,扩大实验分析范围。不久的将来,相信热分析技术在食品热物性研究上能取得更进一步的发展。

#### 参考文献

[1] Abbas K A, Sapuan S M, Ahmad M. M. H. Megat, et al. Determination of thermal conductivity of Malaysian patin fish[J]. Journal of Food, Agriculture & Environment, 2005, 3(1): 44-48.  
 [2] Karunakar B, Mishra SK, Bandyopadhyay S. Specific Heat and Thermal Conductivity of Shrimp Meat. Journal of Food Engineering [J], 1998, 37: 345-351.  
 [3] Heldman, D. R. Food properties during freezing [J]. Food Technology, 1982, 36(2): 92-96.

[4] 张敏,张雷杰.食品热物性参数的非稳态测试技术的进展[J].食品工业科技,2010(6):404-407.  
 [5] 刘振海,徐国华,张洪林,等.热分析与量热仪及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.  
 [6] GB/T 6425-2008.热分析术语[S].北京:中国标准出版社,2008.  
 [7] 华泽钊著.冷冻干燥新技术[M].北京:科学出版社,2006.  
 [8] 张巧智,李杨,齐宝坤,等.基于热重法的植物油氧化动力学研究[J].食品工业科技,2016(2):103-107.  
 [9] 凌伟,翁云宣.热重法测定淀粉基塑料中淀粉含量的方法研究[J].中国塑料,2010(5):89-93.  
 [10] 展海军,崔丽伟,李婕,等.用差热分析法测定玉米中淀粉含量[J].河南工业大学学报,2012,33(06):31-36.  
 [11] 白静.用差热分析法测定小麦和玉米的粗纤维及水分含量[D].河南工业大学,2012.  
 [12] Wagner M.热分析应用基础[M].上海:东华大学出版社,2011.  
 [13] 曹新志,檀宜兵,金征宇.用差热分析法测定羟丙基- $\beta$ -环糊精的热稳定性[J].食品科学,2003,24(9):52-54.  
 [14] 王挥,陈卫军,宋菲,等.差式扫描量热法甄别椰子油中棕果油掺杂的应用研究[J].中国粮油学报,2004,29(10):63-66.  
 [15] 李娜,李向红,刘永乐,等.提取方法对米谷蛋白分子理化性质的影响[J].食品科学,2014,35(3):43-46.  
 [16] 郑清云.胡萝卜不同热风干燥温度下自由水含量与品质关系的研究[D].石河子:石河子大学,2015.  
 [17] 孙京新,刘功明,徐幸莲,等.差示扫描量热法测定鸡肉鱼肉食品加热终点温度[J].食品科技,2015,40(1):154-158.  
 [18] 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.  
 [19] 李兆丰,顾正彪,洪雁.食品体系中玻璃化转变温度的测定方法及其比较[J].冷饮与速冻食品工业,2005,11(1):31-34.  
 [20] 宋莲军,邓玲.基于动态机械分析仪的馒头玻璃化转变温度测定条件的研究[J].粮食与饲料工业,2012(12):12-14.  
 [21] 梁灵,魏益民,康立宁,等.冷冻面片动态热机械性能研究[J].农业工程学报,2008,24(1):279-284.  
 [22] Vuataz G, Meunier V, Andrieux J C. TG-DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders[J]. Food chemistry, 2010, 122(2): 436-442  
 [23] 张振山,张丽霞,李栋,等.热重法对亚麻籽油的氧化动力学研究[J].食品工业科技,2013(11):62-68.  
 [24] Tian Yaoqi, Xu Xueming, Zheng Jun, et al. Starch retrogradation determined by differential thermal analysis (DTA) [J]. Food Hydrocolloids, 2011(25): 1637-1639.  
 [25] Aggarwal P, Dollimore D, 王亚娟.使用热分析方法研究化学改性剂对淀粉性质的影响[J].西部皮革.2011.33(10):38-41.  
 [26] 李光磊,李新华.抗性淀粉应用特性研究[J].中国粮油学报,2007(6):78-81.  
 [27] 展海军,范璐,周展明,等.用热分析技术评价小麦新鲜度的研究[J].中国粮油学报,2003(1):81-83.

(下转第 386 页)

2008,8(5):15-21.

[22] 吴元锋,沈莲清,毛建卫,等.芸苔属植物种子中萝卜硫素的提取工艺研究[J].食品与生物技术学报,2009,28(5):647-651.

[23] 吴华彰,赵云利.西兰花种子提取萝卜硫素的酶解体系[J].光谱实验室,2012,29(1):431-434.

[24] 胡翠珍,李胜,马绍英,等.响应面优化西兰花中萝卜硫素复合提取工艺[J].食品工业科技,2016,37(4):271-277.

[25] 杨海荣,马绍英,赵利敏,等.响应面分析法优化西兰花离体细胞系萝卜硫素提取工艺[J].食品工业科技,2012,33(15):206-209.

[26] 林毅,张金娟,李晓露,等.西兰花种子中萝卜硫素的提取工艺研究[J].化学与生物工程,2014,31(12):48-50.

[27] 吴元锋,毛建卫,袁海娜,等.气质联用分析芸苔属种子水解液中的异硫氰酸盐[J].分析实验室,2008,27(9):53-56.

[28] Wu Y F, Mao J W, Mei L H, et al. Studies on statistical optimization of sulforaphane production from broccoli seed [J]. Electronic Journal of Biotechnology, 2013, 16(6):

[29] Tanongkankit Y, Sablani S S, Chiewchan N, et al. Microwave-assisted extraction of sulforaphane from white cabbages: Effects of extraction condition, solvent and sample pretreatment [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 117(1):151-157.

[30] Pongmalai P, Devahastin S, Chiewchan N, et al. Enhancement of microwave-assisted extraction of bioactive compounds from cabbage outer leaves via the application of ultrasonic pretreatment [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 144:37-45.

[31] Briones-Labarca V, Plaza-Morales M, Giovagnoli-Vicuna C, et al. High hydrostatic pressure and ultrasound extractions of antioxidant compounds, sulforaphane and fatty acids from Chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*) seeds: Effects of extraction conditions and methods [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(1):525-534.

[32] 唐斌,马绍英,李胜,等.响应面优化西兰花中萝卜硫素的超声辅助提取工艺[J].甘肃农业大学学报,2015,50(3):171-177.

[33] 胡晔.中药中硫代葡萄糖苷及其降解产物的分析和中药菜菔子中 Glucoraphenin 的提取纯化与催化加氢工艺研究 [D]. 北京:北京化工大学,2009.

[34] West L G, Kim N, Haas G W, et al. Method of enriching glucoraphanin in radish seed preparations: U.S. Patent 7,371,419 [P]. 2008-05-13.

[35] 袁其朋,李利光,梁浩,等.生物转化制备 4-甲基亚硫酸基丁基硫代葡萄糖苷的方法:中国,ZL201010159808.6 [P]. 2010-09-15.

[36] Iori R, Bernardi R, Gueyrard D, et al. Formation of glucoraphanin by chemoselective oxidation of natural glucoerucin: a chemoenzymatic route to sulforaphane [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 1999, 9(7):1047-1048.

[37] Li C, Liang H, Yuan Q, et al. Optimization of sulforaphane separation from broccoli seeds by macroporous resins [J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(3):609-623.

[38] 刘锡建,肖稳发,曹俭,等.SP850 树脂分离萝卜硫素[J].食品与发酵工业,2011,37(7):197-200.

[39] 刘锡建,王明强,徐一麟,等.SP850 树脂对萝卜硫素吸附特性的研究[J].离子交换与吸附,2013,29(6):561-568.

[40] Wu Y F, Zhang L, Mao J W, et al. Kinetic and thermodynamic studies of sulforaphane adsorption on macroporous resin [J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1028:231-236.

[41] Matusheski N V, Wallig M A, Juvik J A, et al. Preparative HPLC method for the purification of sulforaphane and sulforaphane nitrile from Brassica oleracea [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(4):1867-1872.

[42] Liang H, Li C, Yuan Q, et al. Separation and purification of sulforaphane from broccoli seeds by solid phase extraction and preparative high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(20):8047-8053.

[43] Kore A M, Spencer G F, Wallig M A. Purification of the omega-(methylsulfinyl) alkyl glucosinolate hydrolysis products: 1-isothiocyanato-3-(methylsulfinyl) propane, 1-isothiocyanato-4-(methylsulfinyl) butane, 4-(methylsulfinyl) butanenitrile, and 5-(methylsulfinyl) pentanenitrile from broccoli and Lesquerella fendleri [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 1993, 41(1):89-95.

[44] Liang H, Yuan Q, Xiao Q. Purification of sulforaphane from Brassica oleracea seed meal using low-pressure column chromatography [J]. Journal of Chromatography B, 2005, 828(1):91-96.

[45] Liang H, Li C, Yuan Q, et al. Application of high-speed countercurrent chromatography for the isolation of sulforaphane from broccoli seed meal [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(17):7746-7749.

[46] Wu Y F, Mao J W, Mei L H, et al. Kinetic studies of the thermal degradation of sulforaphane and its hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex [J]. Food Research International, 2013, 53:529-533.

[47] De Nicola G R, Rollin P, Mazzon E, et al. Novel gram-scale production of enantiopure R-sulforaphane from Tuscan black kale seeds [J]. Molecules, 2014, 19(6):6975-6986.

(上接第 380 页)

[28] 何玲玲,王新,许瑞梅.水提板栗壳色素的热分析研究[J].食品与机械,2007(3):62-63.

[29] Rouilly A, Orliac O, Silvestre F, et al. DSC study on the thermal properties of sunflowers proteins according to their water content [J]. Polymer, 2001(42):10111-10117.

[30] Calavia M C, Burgos J. Thermal Denaturation of Ovine

$\beta$ -Lactoglobulin [J]. 1998(8):2572-2579.

[31] 宋春芳,毛志怀,王曙光,等.亚麻籽粉含水率对其蛋白质变性温度的影响[J].农业工程学报,2008(1):308-310.

[32] Magon A, Pyda M. Melting, glass transition, and apparent heat capacity of  $\alpha$ -D-glucose by thermal analysis [J]. Carbohydrate Research. 2011(346):2558-2566.