

· 药剂与炮制 ·

## 中药浸膏粉玻璃化转变温度测定方法分析

曾金娣<sup>1</sup>, 熊磊<sup>2</sup>, 谢茵<sup>3</sup>, 何雁<sup>3</sup>, 李翔<sup>4</sup>, 梁宏波<sup>2</sup>, 罗晓健<sup>4\*</sup>

(1. 井冈山大学附属医院, 江西吉安 343000; 2. 南昌航空大学, 南昌 330083;

3. 江西中医药大学, 南昌 330004; 4. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006)

**[摘要]** 目的: 建立采用差示扫描量热法(DSC)准确测定中药浸膏粉玻璃化转变温度的方法, 为玻璃化转变理论在中药固体制剂过程中的应用提供参考。方法: 利用DSC测定中药浸膏粉的玻璃化转变温度, 确认中药浸膏粉存在玻璃化转变现象。通过单因素试验考察热历史、载气流速、升温速率、试样量等参数对中药浸膏粉玻璃化转变温度的影响, 采用Dixon法考察测试方法的精密度。结果: DSC检测条件为载气氮气, 载气流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试样量 $6\text{ mg}$ 。离群值分析表明在95%的置信度水平下, 玻璃化转变温度测试满足试验方法的要求。当归、黄芪、板蓝根、山楂、枸杞子、菊花、大黄、参灵草的玻璃化转变温度分别为 $68.9, 77.0, 75.8, 35.8, 3.4, 56.0, 56.3, 80.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结论: 建立的方法操作简便、精密度良好, 适用于中药浸膏粉玻璃化转变温度的测定。

**[关键词]** 中药浸膏粉; 玻璃化转变; 差示扫描量热法; 热历史; 大黄; 板蓝根

**[中图分类号]** R283.6; R917; R913; R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)06-0001-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015060001

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150127.1148.007.html>

**[网络出版时间]** 2015-01-27 11:48

## Determination Analysis of Glass Transition Temperature of Traditional Chinese Medicine Extract Powder

ZENG Jin-di<sup>1</sup>, XIONG Lei<sup>2</sup>, XIE Yin<sup>3</sup>, HE Yan<sup>3</sup>, LI Xiang<sup>4</sup>, LIANG Hong-bo<sup>2</sup>, LUO Xiao-jian<sup>4\*</sup> (1. *The Affiliated Hospital of Jinggangshan University, Ji'an 343000, China*; 2. *Nanchang Hangkong University, Nanchang 330083, China*; 3. *Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China*; 4. *National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China*)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a measuring method for glass transition temperature of traditional Chinese medicine (TCM) extract powder by differential scanning calorimetry (DSC) and provide a reference for application of glass transition theory in solid preparation process of TCM. **Method:** DSC was developed to determine glass transition temperature of TCM extract powder in order to confirm existence of glass transition phenomenon in TCM extract powder. Single factor tests were adopted to investigate effects of thermal history, flow rate of carrier gas, heating rate, sample volume and other parameters on glass transition temperature, precision of this determination was investigated by Dixon. **Result:** Nitrogen as a carrier gas, flow rate of carrier gas was  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , sample amount was  $6\text{ mg}$ , heating rate was  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Outlier analysis showed under 95% confidence level, determination of glass transition temperature met requirements of test method. Glass transition temperature of *Angelicae Sinensis Radix*, *Astragali Radix*, *Isatidis Radix*, *Crataegi Fructus*, *Lycii Fructus*, *Chrysanthemi Flos*, *Rhei Radix et Rhizoma*, *Shenlingcao* were  $68.9, 77.0, 75.8, 35.8, 3.4, 56.0, 56.3, 80.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively. **Conclusion:** This method is simple with good precision, which can be used to determine glass transition temperature of TCM extract powder.

**[Key words]** extract powder of traditional Chinese medicine; glass transition; differential scanning calorimetry; thermal history; *Rhei Radix et Rhizoma*; *Isatidis Radix*

**[收稿日期]** 20140614(003)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81260644)

**[第一作者]** 曾金娣, 硕士, 从事中药新剂型与新制剂研究, Tel:0791-7119617, E-mail:522685611@qq.com

**[通讯作者]** \* 罗晓健, 教授, 从事中药新剂型研究, Tel:0791-7119619, E-mail:luoxj98@126.com

在 高 分 子 科 学 中, 玻 璃 化 转 变 是 指 非 晶 态 高 分 子 (包 括 晶 态 高 分 子 中 的 非 晶 部 分) 从 玻 璃 态 到 橡 胶 态 或 橡 胶 态 到 玻 璃 态 的 转 变, 此 时 温 度 称 为 玻 璃 化 转 变 温 度 (glass-transition temperature,  $T_g$ )。  $T_g$  是 高 分 子 玻 璃 化 转 变 理 论 中 的 关 键 参 数, 取 决 于 化 学 组 成、 水 分 含 量、 温 度 等 因 素<sup>[1-2]</sup>。 玻 璃 化 转 变 并 非 高 分 子 所 特 有, 以 食 品 玻 璃 化 和  $T_g$  为 核 心 的 食 品 聚 合 物 科 学 在 改 进 食 品 的 配 方、 工 艺 条 件、 生 产 效 率 和 产 品 稳 定 性 等 方 面 发 挥 了 重 要 作 用<sup>[3-6]</sup>。

中 药 浸 膏 粉 及 其 固 体 制 剂 除 含 有 少 量 药 效 物 质 外, 还 含 有 水、 小 分 子 糖 类、 多 糖、 蛋 白 质 等 其 他 成 分。 固 体 制 剂 中 常 用 辅 料 一 般 均 为 高 分 子 物 质, 如 淀 粉、 糊 精 等。 从 成 分 组 成 上, 中 药 浸 膏 粉 及 其 固 体 制 剂 与 食 品 具 有 很 大 的 相 似 性, 推 断 中 药 浸 膏 粉 及 其 固 体 制 剂 应 当 存 在 玻 璃 化 转 变 现 象, 并 会 明 显 影 响 中 药 固 体 制 剂 的 制 备 过 程 及 产 品 质 量。 杜 松 等<sup>[7]</sup> 引 用 玻 璃 化 转 变 理 论 分 析 了 中 药 提 取 物 吸 湿、 结 块 和 发 黏 现 象 的 机 制, 但 尚 未 见 中 药 浸 膏 粉  $T_g$  测 定 的 详 细 报 道。  $T_g$  的 常 用 测 定 方 法 有 差 示 扫 描 量 热 法 (DSC)、 动 力 机 械 分 析 法 (DMA)、 热 机 械 法 (TMA)、 动 态 热 机 械 法 (DMTA), 其 中 DSC 具 有 试 样 量 少、 无 需 特 殊 制 样、 测 试 快 速 的 优 点, 已 被 广 泛 应 用 于 测 定 样 品 的  $T_g$ 。 故 本 实 验 运 用 DSC 分 析 中 药 浸 膏 粉 可 能 存 在 的 玻 璃 化 转 变 现 象, 通 过 单 因 素 试 验 考 察 各 因 素 对 其  $T_g$  的 影 响, 为 玻 璃 化 转 变 理 论 在 中 药 固 体 制 剂 过 程 中 的 应 用 提 供 参 考。

## 1 材 料

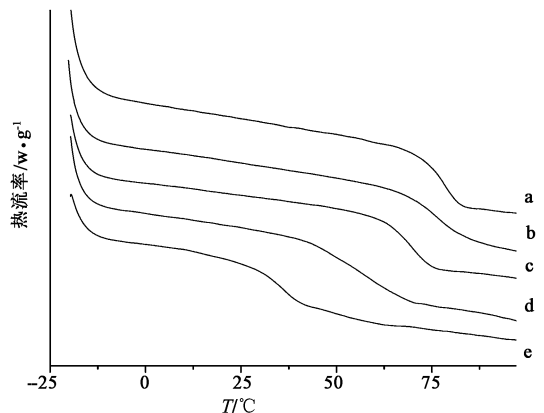
YZN50 型 液 体 真 空 浓 缩 煎 药 机 (北 京 东 华 原 医 疗 设 备 有 限 责 任 公 司), BSA2202S 型 1/10 万 和 BSA224S 型 1/1 万 电 子 天 平 (德 国 赛 多 利 斯 公 司), DZF-6020 型 真 空 干 燥 箱 (巩 义 市 予 华 仪 器 有 限 责 任 公 司), DF-101S 型 智 能 恒 温 磁 力 搅 拌 器 (巩 义 市 予 华 仪 器 有 限 责 任 公 司), CFZ3BD 低 温 型 除 湿 机 (江 苏 春 兰 空 调 设 备 有 限 公 司), YBOF2 型 格 力 空 调 (珠 海 格 力 电 器 股 份 有 限 公 司), mobile minnor 200 小 型 喷 雾 干 燥 器 (德 国 GEA 集 团), DSC6220 型 差 示 扫 描 量 热 仪 (日 本 精 工 有 限 公 司)。 板 蓝 根、 当 归、 大 黄、 黄 芪、 枸 杞 子、 菊 花 (江 西 樟 树 天 齐 堂 饮 片 有 限 公 司), 山 楂 (安 徽 山 河 药 材 有 限 公 司) 和 参 灵 草 (江 中 制 药 厂) 均 经 江 西 中 医 药 大 学 褚 小 兰 教 授 鉴 定, 均 符 合 2010 年 版《 中 国 药 典 》 的 要 求; 水 为 纯 净 水, 其 他 试 剂 均 为 分 析 纯。

## 2 方 法 与 结 果

2.1 浸 膏 粉 的 制 备 在 预 试 验 基 础 上, 称 取 板 蓝

根、 当 归、 大 黄 等 药 材 各 5 kg, 分 别 加 水 煎 煮 2 次, 每 次 煎 煮 时 间 依 次 为 2, 1 h, 煎 煮 液 滤 过, 合 并 2 次 滤 液, 分 别 减 压 浓 缩 至 相 对 密 度 1.08 (50 ℃)。 各 药 材 浸 膏 液 分 别 喷 雾 干 燥, 过 100 目 筛, 得 中 药 浸 膏 粉, 密 闭 保 存。

2.2 中 药 浸 膏 粉 的 玻 璃 化 转 变 现 象 观 察 采 用 差 示 扫 描 量 热 仪 测 定 黄 芪、 板 蓝 根、 当 归、 大 黄、 山 楂 5 种 浸 膏 粉 的  $T_g$ 。 检 测 条 件 为 载 气 氮 气, 吹 至 恒 重, 载 气 流 速 40 mL·min<sup>-1</sup>, 升 温 速 率 10 ℃·min<sup>-1</sup>, 载 药 量 8 mg, 见 图 1。 结 果 表 明 各 中 药 浸 膏 粉 的 DSC 曲 线 有 明 显 的 阶 段 状 变 化, 因 为 物 质 在  $T_g$  前 后 比 热 容 发 生 了 变 化, DSC 曲 线 向 吸 热 方 向 转 折, 或 称 阶 段 状 变 化。 当 温 度 逐 渐 升 高, 达 到 高 分 子 聚 合 物 的  $T_g$  时, DSC 曲 线 的 基 线 向 吸 热 方 向 移 动, 证 明 中 药 浸 膏 粉 存 在 玻 璃 化 转 变 现 象。 图 1 中 吸 热 峰 不 像 单 一 组 成 的 高 分 子 那 样 峰 形 窄 而 尖 锐, 而 是 峰 形 较 宽, 这 种 峰 形 是 许 多 不 同 组 分 相 变 峰 的 集 合, 峰 愈 宽 表 示 该 温 度 区 间 发 生 变 化 的 物 质 种 类 愈 多<sup>[8]</sup>, 而 中 药 浸 膏 粉 是 多 种 成 分 的 集 合, 故 DSC 峰 形 较 宽。



a. 黄 芪; b. 板 蓝 根; c. 当 归; d. 大 黄; e. 山 楂

图 1 不 同 中 药 浸 膏 粉 DSC

Fig. 1 DSC of different traditional Chinese medicine extract powder

## 2.3 $T_g$ 测 定 条 件 考 察

2.3.1 热 历 史 检 测 条 件 为 载 气 氮 气, 试 样 量 6 mg, 升 温 速 率 10 ℃·min<sup>-1</sup>, 考 察 消 除 热 历 史 对 中 药 浸 膏 粉  $T_g$  测 定 的 影 响。 消 除 热 历 史 过 程 为 30 ℃ 升 至 50 ℃, 保 温 180 min 至 恒 重; 继 续 升 温 至 100 ℃, 保 温 10 min; 降 温 至 -30 ℃, 保 温 25 min; 升 温 至 120 ℃。 未 消 除 热 历 史 过 程 为 30 ℃ 升 温 至 50 ℃, 保 温 180 min 至 恒 重; 降 温 至 30 ℃, 保 温 10 min; 升 温 至 120 ℃。 由 于 中 药 浸 膏 粉 在 制 备 过 程 中 受 环 境 影 响 可 能 存 在 热 历 史, 致 使 其  $T_g$  受 到 影 响, 通 过 消 除 热 历 史 (应 力、 水 分 等) 可 得 到 原 始 材 料 的 DSC 曲 线, 见 图 2。 结 果 显 示 未 消 除 热 历 史 的

DSC 曲线在玻璃化转变区域会有一个明显的热焓松弛峰,样品虽有  $T_g$  但图形不规整;而消除热历史的 DSC 曲线形状典型而规整。在退火处理时,温度下降至  $< T_g$ ,体系的自由体积最小,自由体积收缩最完全,分子排列非常紧密,自由体积约为零;而后升温,这个过程中自由体积又逐渐变大;当升温至  $T_g$ ,体系的自由体积显著增大,故 DSC 曲线的台阶

比未退火处理的明显。一般来说,退火处理的  $T_g$  比未经退火处理的  $T_g$  要高一些<sup>[9]</sup>。采用快速升温方式达样品  $T_g$  以上,然后快速降温至样品  $T_g$  以下可消除样品的热历史。快速降温使样品冻结最大化并处于无定形状态。为了真实地反映中药浸膏粉的玻璃化转变现象,在测定  $T_g$  时,宜消除试样的热历史。

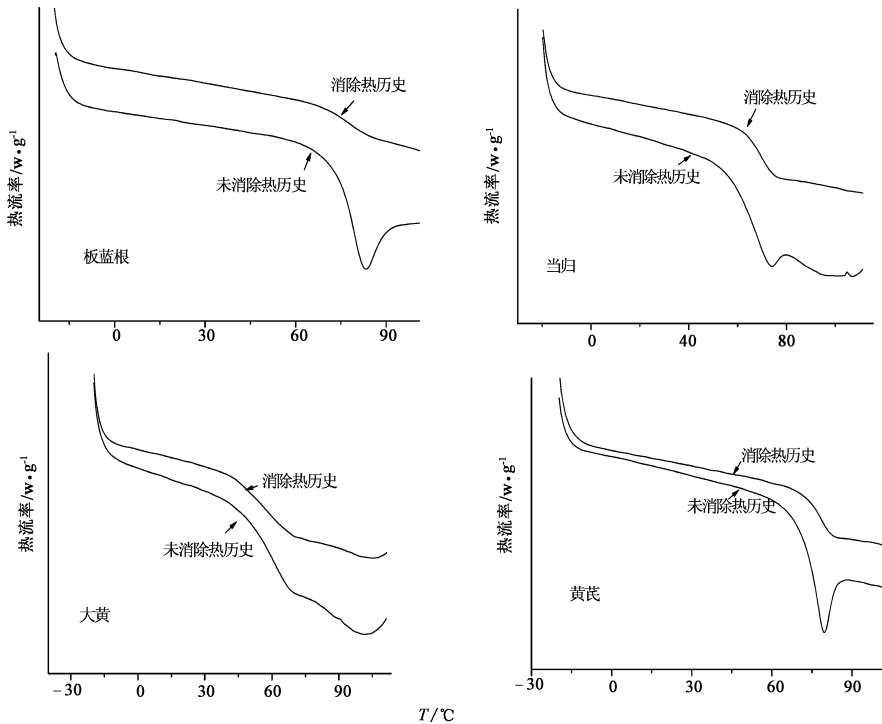


图 2 各中药浸膏粉消除热历史前后 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of traditional Chinese medicine extract powders before and after thermal history

**2.3.2 载气流速** 以氮气为载气,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试样量  $6\text{ mg}$  时,考察载气流速对板蓝根浸膏粉  $T_g$  测定值的影响,见图 3。结果显示随着氮气流速的增加, $T_g$  基本无变化,综合载气作用及检测成本考虑<sup>[10]</sup>,选择载气流速  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

**2.3.3 升温速率** 氮气流速  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试样量  $6\text{ mg}$  时,结果升温速率为  $5, 10, 15, 25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,板蓝根浸膏粉的  $T_g$  分别为  $73, 75.6, 76.3, 78.6\text{ }^\circ\text{C}$ , DSC 曲线见图 4。结果显示升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, DSC 曲线的玻璃化转变台阶不明显;当升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, DSC 曲线出现了明显的玻璃化转变台阶,而且台阶前后的曲线平直;升温速率达  $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, DSC 曲线的玻璃化转变台阶更加明显,同时台阶前后曲线出现明显的曲率。DSC 测试过程中,样品的热传递需要一定时间才能使达到设定温度。升温速率适当增加,单位时间内产生的热效应增大, DSC 曲线可形成明显的玻璃化转变台

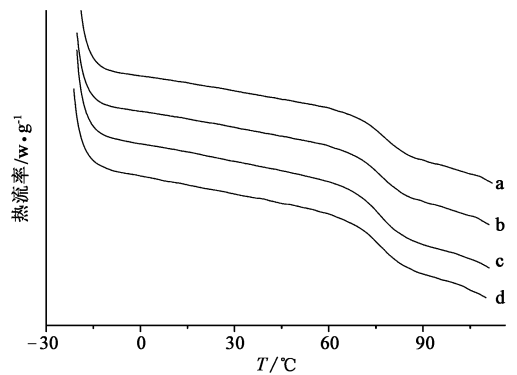
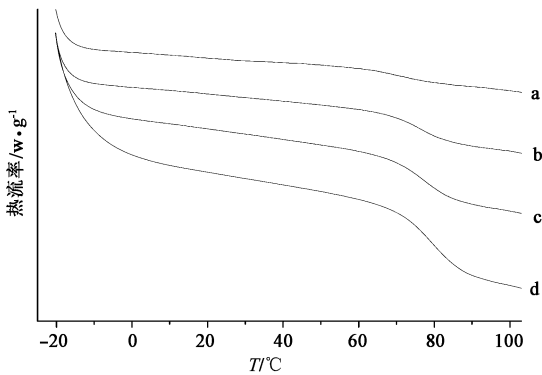


图 3 板蓝根水提浸膏粉在不同载气流速下 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of aqueous extract powder of Isatidis Radix with different flow rate of carrier gas

阶。如果升温速率过快,尽管会出现明显的玻璃化转变台阶,但由于样品难以及时对加热温度作出完整的响应,会导致 DSC 曲线的台阶前后曲线不平

直、玻璃化转变区域变宽等现象的发生。升温速率过慢,在单位时间内产生的热效应很小,DSC 曲线就不能表现显著的玻璃化转变台阶,进而难以准确确定  $T_g$ ,故升温速率以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  为宜。

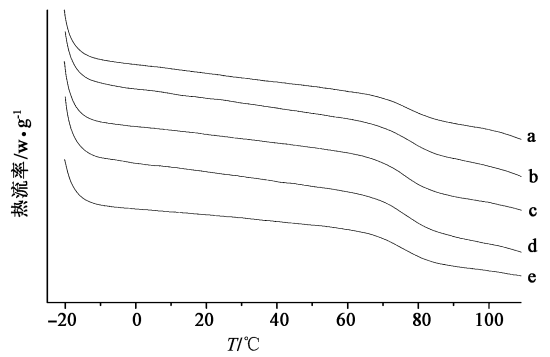


a.  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; b.  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; c.  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; d.  $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
图 4 板蓝根水提浸膏粉不同升温速率下 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of aqueous extract powder of Isatidis Radix with different heating rate

**2.3.4 试样量** 以氮气流速  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,考察不同试样量对板蓝根浸膏粉  $T_g$  测定值的影响,见图 5。结果发现当试样量为 2 mg 时,DSC 曲线的玻璃化转变台阶不明显;而试样量为 4,6,8 mg 时,DSC 曲线出现明显的玻璃化转变台阶,而且台阶前后的曲线较平直;试样量为 10,12 mg 时,DSC 曲线的玻璃化转变台阶更加明显,同时台阶前后曲线出现明显的曲率。一般而言,试样量增加可增大 DSC 检测信号,但试样量过大则不利于装填及气体产物的扩散,也不利于试样内温度的均衡,会导致试样温度与环境线性升温的偏差增大<sup>[11]</sup>;而试样量过小,虽然分辨率提高,但更容易受到干扰峰的影响。综合考虑,板蓝根浸膏份试样量宜控制在 6 mg 左右。

**2.4 测试方法的精密度的考察**<sup>[12]</sup> 中药浸膏粉的 DSC 测试条件确定为取中药浸膏粉 6 mg,在氮气气氛下,以  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速将试样吹至恒重,经退火处理后,试样在  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  保持一定时间,之后以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率对试样进行测试。为了确定该测试方法的精密度的,选取 5 种不同中药浸膏粉进行测试,每个样品的测试数  $\geq 8$  次,对数据进行离群值分析,采用 Dixon 法取舍检验离群值,最大值 ( $X_{\max}$ ) 和最小值 ( $X_{\min}$ ) 检验式分别为  $D_n = (X_{\max} - X_{n-1}) / (X_{\max} - X_2)$ ,  $D_1 = (X_2 - X_{\min}) / (X_{n-1} - X_{\min})$ , 式中  $X_{n-1}$  为测定值,  $n$  为以 1 为增幅依次增大的自然数,  $D_1$  为  $X_{\min}$  的校验值;  $D_n$  为  $X_{\max}$  的校验值。设



a. 4 mg; b. 6 mg; c. 8 mg; d. 10 mg; e. 12 mg

图 5 板蓝根水提浸膏粉不同试样量下 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of aqueous extract powder of Isatidis Radix with different sample amount

显著性水平  $\alpha$  为 0.05%,查得  $D_8 = 0.554$ 。若确定  $D < D_8$ ,则予以保留,认为测定结果中无离群值。离群值分析和取舍见表 1。计算  $D_1$  和  $D_n$  均  $< D_8$ ,无出现界外值,说明在 95% 的置信度水平下,测试结果满足试验方法的要求。

表 1 中药浸膏玻璃化转变温度测定结果离群值分析

Table 1 Outlier analysis of glass transition temperature value about Chinese medicine extract

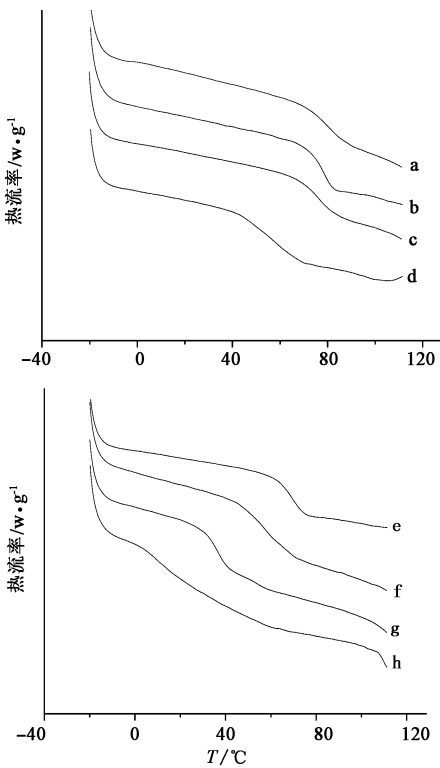
No.	$T_g/^\circ\text{C}$				
	黄芪	板蓝根	当归	大黄	山楂
1	77.2	76.1	68.8	59.6	35.3
2	77.3	76.5	69.2	60.8	35.0
3	77.5	76.0	69.1	59.5	35.4
4	77.3	76.1	69.7	60.1	34.2
5	77.3	75.4	69.1	59.8	35.2
6	76.8	75.9	68.9	59.4	34.8
7	77.2	75.2	69.6	58.8	34.9
8	76.7	76.7	69.3	60.2	35.6

**2.5 样品测定** 取当归、黄芪、板蓝根、山楂、枸杞子、菊花、大黄、参灵草共 8 种中药浸膏粉,按 2.4 项下条件进行 DSC 测试,结果  $T_g$  分别为 68.9, 77, 75.8, 35.8, 3.4, 56, 56.3, 80.0  $^\circ\text{C}$ 。DSC 曲线见图 6。结果发现各浸膏粉均能清晰观察到玻璃化转变现象。

### 3 讨论

$T_g$  是状态函数,测定时影响因素较多,给出  $T_g$  时必须注明试验条件,因为不同条件下获得的  $T_g$  不具有可比性。采用 DSC 能够快速有效地测定中药浸膏的  $T_g$ ,试验发现中药浸膏粉消除热历史后 DSC 图形更规整,适当的升温速率和试样量有利于准确测定中药浸膏粉的  $T_g$ 。

中药浸膏粉一般以水或一定体积分数乙醇提取



a. 参灵草; b. 黄芪; c. 板蓝根; d. 大黄; e. 当归; f. 菊花; g. 山楂; h. 枸杞子

图 6 中药浸膏粉的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curve of traditional Chinese medicine extract powders

干燥而得。由于中药浸膏粉通常含有较多多糖、寡糖、蛋白质等易吸水的成分。而水分是影响  $T_g$  的一个重要因素,水的  $T_g$  较低 ( $-135\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[13]</sup>,具有很强的增塑作用,体系中水分含量越高, $T_g$  越低<sup>[14]</sup>。为了保证测定结果的准确性,在测定中药浸膏粉  $T_g$  时,应注意控制环境相对湿度。在未充分除去样品水分情况下测定的中药浸膏粉  $T_g$  不能真实反映浸膏粉自身的玻璃化转变现象。故本文将环境相对湿度控制在  $<40\%$ ,试样均经过  $50\text{ }^\circ\text{C}$  通氮气 3 h 干燥处理,以消除水分对测试结果的影响。

中药浸膏粉的  $T_g$  范围较宽,在化工行业中,常用外推起始点计算  $T_g$ 。而中药受成分复杂性的影响,外推起始点不易确定,故本文采用中点温度作为  $T_g$ 。即玻璃化转变区域将转变前后的基线延长,两线间的垂直距离记为  $d$ ,  $d/2$  处为中点,从中点处作切线与前基线相交于一点,这一点所对应的温度值即为  $T_g$ <sup>[15]</sup>。当归、黄芪、板蓝根、大黄、山楂、枸杞子、菊花等中药浸膏粉的  $T_g$  明显不同,产生该现象的原因及其对于干燥工艺和稳定性等方面的研究有待进一步研究证实。

[参考文献]

[1] 汪东风. 高级食品化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:15-25.

[2] Rahman M S. Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature[J]. J Food Eng,2010,99 (4):402-416.

[3] Aichayawanich S, Nopharatana M, Nopharatana A, et al. Agglomeration mechanisms of cassava starch during pneumatic conveying drying[J]. Carbohydr Polym, 2011, 84(1):292-298.

[4] 陈洁,庄俊华. 玻璃化转变在冷冻与干燥食品中的应用[J]. 冷饮与速冻食品工业,1997(3):7-9.

[5] Kasapis S. Relation between the structure of matrices and their mechanical relaxation mechanisms during the glasstransition of biomaterials: A review [J]. Food Hydrocolloid,2012,26(2):464-472.

[6] 赵学伟,毛多斌. 玻璃化转变对食品稳定性的影响[J]食品科学,2007,28(12):539-546.

[7] 杜松,刘关凤. 中药提取物吸湿、结块和发黏现象的机制分析[J]. 中草药,2009,39(6):932-934.

[8] Telis V R N, Sobral P J A. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple [J]. LWT-Food Sci Technol,2001,34(4):199-205.

[9] 赵黎明. DSC 和脉冲 NMR 研究食品的玻璃化和玻璃化转变温度[J]. 食品科技,2001(1):14-16,18.

[10] Telis V R N, Sobral P J A. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato [J]. Food Res Int,2002,35 (5):435-443.

[11] 蒙根,许中强,朱海燕. SMA 共聚物玻璃化转变温度测定条件的优化[J]. 科学技术与工程,2012,12 (24):199-204.

[12] 李峻峰,马蕊燕,何军,等. 用差示扫描量热法测定橡胶填充油的玻璃化转变温度[J]. 合成橡胶工业, 2011,34(3):174-176.

[13] Samouillan V, Dandurand J, Lacabanne C, et al. Comparison of chemical treatments on the chain dynamics and thermal stability of bovine pericardium collagen[J]. J Biomed Mater Res A, 2003, 64(2): 330-338.

[14] Rizzolo A, Nani R C, Viscardi D, et al. Modification of glass transition temperature through carbohydrates addition and anthocyanin and soluble phenol stability of frozen blueberry juices [J]. J Food Eng, 2003, 56(2): 229-231.

[15] Gibbs J H, DiMarzio E A. Nature of the glass transition and the glassy state [J]. J Chem Phys, 2004, 28(3): 373-383.

[责任编辑 刘德文]