

综 述

DSC 在淀粉研究中的应用

顾正彪

(食品学院)

0 前 言

差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry,简称 DSC)是在程序升温下,保持待测物质与参照物温度差为零,测定由于待测物相变或化学反应等引起的输给它们所需能量差与温度的关系,其测量池示意图见图 1.

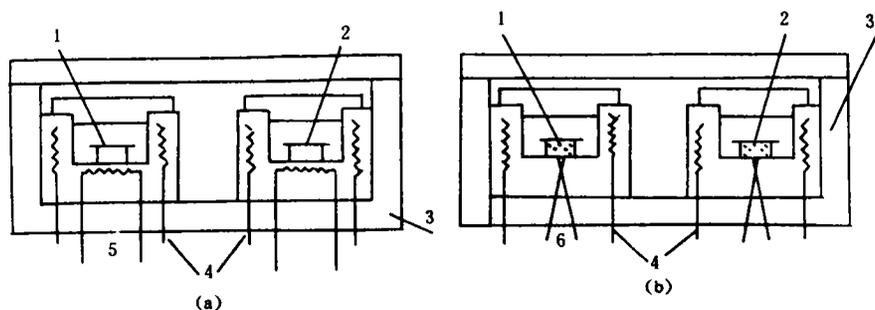


图 1 两种 DSC 测量池的示意图

(a) 铂电阻测温式

(b) 热电偶测温式

1 样品池 2 参比池 3 保温块 4 加热器 5 铂电阻式测温元件 6 电偶式测温元件

样品与参照物分别固定于样品池和参比池中,控制加热器为程序升温,用热电偶或铂电阻测量两者温度差,随着程序升温进行,样品与参照物同步升温,此时 $\Delta T = 0$,一旦样品发生相变或化学反应时,便与参照物发生了温度差,由于差示热量补偿回路的作用,对较低温度物质给予加热补偿,热量补偿加热装置所提供的电量恰恰能消除样品与参照物之间的温度差 ΔT ,使 ΔT 仍为零,连续记录下两个加热器上的电功率差,并自动转换成热量值,以此为纵坐标,温度为横坐标,便得 DSC 热分析曲线图,若曲线呈凸型为放热反应,呈凹型为吸热反应,其面积则为放热或吸热的多少^[1,2],同时,曲线的形状反映了其变化的动力学过程。

在 DSC 曲线图中(见图 2),有三个特征参数, T_0 表示相变(或化学反应)的起始温度, T_p 表示相变(或化学反应)的高峰温度(可能有几个峰值), T_c 表示相变(或化学反应)的終了温度,这些特征参数反映了所测组分的热力学性质。

收稿日期:1995-02-16

作为一种比较新型的研究分析手段,DSC已用于天然高分子淀粉的研究中,提高了研究淀粉的水平,对充分了解淀粉热力学性质,合理开发利用淀粉资源提供了理论依据。

淀粉具有半结晶的颗粒结构^[3,10],在水热处理过程中将吸水膨胀,分子扩散糊化,有序的晶体相向无序的非晶体转化,在此过程中伴随有能量的变化^[4,5,10],而各种来源不同的淀粉因其颗粒的紧密程度、分子大小(聚合度DP值)、直链淀粉与支链淀粉比例以及支链淀粉分支密度不同,使得与水作用的热力学性质各有差异^[5,10]。另一方面,当吸水膨胀糊化再冷却过程中,因分子大小等内外界因素影响,淀粉分子会发生重排而回生,形成致密的结晶结构,欲破坏这一结构,同样伴随有淀粉分子能量的变化^[10]。淀粉的这些热力学性质都可以用DSC检测。DSC在研究淀粉热力学性质的应用中有以下几个方面。

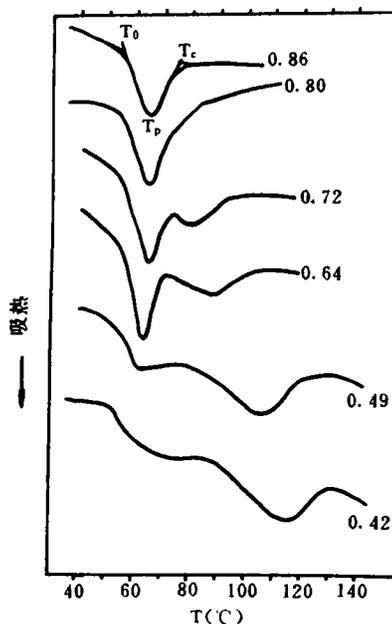


图2 不同水分含量的豌豆淀粉DSC分析图

1 用DSC研究淀粉的糊化特性

淀粉糊化即是颗粒状淀粉在水中因受热吸水膨胀,分子间和分子内氢键断裂,淀粉分子扩散的过程。在此过程中伴随的能量变化在DSC分析图谱上表现为吸热峰。此时,淀粉的焓变为 ΔH ,而相应的 T_0 、 T_p 、 T_c 表示变化过程中的起始、中间和最终温度^[4,5]。

图2为不同水分含量的豌豆淀粉DSC分析图。由图2可见,豌豆淀粉水分含量不同,结果的差异很大,水分高的样品只有1个峰值 T_{p1} ,水分低的则有2个峰值(T_{p1} 、 T_{p2}),且随着水分含量降低, T_{p1} 基本不变,而 T_{p2} 却逐渐增大。其原因是:在淀粉水分含量高时,所有淀粉颗粒都能吸水膨胀,因此只出现一个峰值。在淀粉水分含量低时,只有部分淀粉颗粒在有限的水分下吸水膨胀出现 T_{p1} ,其余的淀粉颗粒则随着温度的升高,晶体结构熔化,因而出现 T_{p2} ^[4]。由此可见,淀粉颗粒的吸水膨胀

和糊化与其水分有关。

不同种类淀粉在基本相同水分含量下的DSC分析结果如表1。

导致不同种类淀粉在DSC曲线图上特征值差异的原因主要在于不同种类淀粉的颗粒大小、紧密程度以及分子聚合度和直链分子与支链分子比例不同^[10]。

由以上分析可知,在实际使用淀粉时,既要合理选用适当种类的淀粉,又要根据需要将淀粉放于适当的环境中使用,方能达到较为满意的使用效果。

表1 不同种类淀粉DSC分析结果^[5]

品 种	浓度 (%W/W)	T_0 (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
豌豆淀粉	47.5	56	64	87	101	14.7
蚕豆淀粉	46.6	56	65	83	97	13.8
马铃薯淀粉	46.3	55	60	68	85	18.4
玉米淀粉	46.4	60	67	78	89	13.8
酸改性玉米淀粉	47.9	54	73	99	89	10.0
高直链玉米淀粉	48.2	71	82	105	114	17.6
腊质玉米淀粉	47.6	64	71	88	97	16.7

2 用 DSC 研究淀粉的糊化程度

完全糊化的淀粉样品在 DSC 分析过程中应为无吸收峰的平坦直线,按照这一原理, Mechteldis 等人^[6]提出:根据淀粉 DSC 分析过程中吸热峰面积(即热焓 ΔH)的大小可估测淀粉糊化度的大小。他们将已制备好的马铃薯糊化淀粉(α -淀粉酶测得糊化度为 61.1%)与天然马铃薯淀粉(未经糊化的)按 0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 100:0 混合成 5 个样,分别用 DSC 和 α -淀粉酶测定其焓变和糊化程度,结果分别见图 3。由图 3 可见,随着糊化淀粉比例的提高,DSC 图谱上曲线吸热峰面积降少,而 α -淀粉酶测得的糊化度也增加,作焓变 ΔH 大小和 α -淀粉酶所测得的糊化度的关系曲线(见图 4),两者成正相关,因此只要找出它们的相关系数,便可用 DSC 测定淀粉的糊化度。

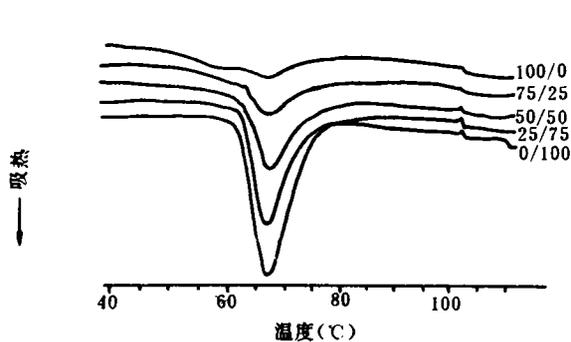


图 3 淀粉 DSC 分析图

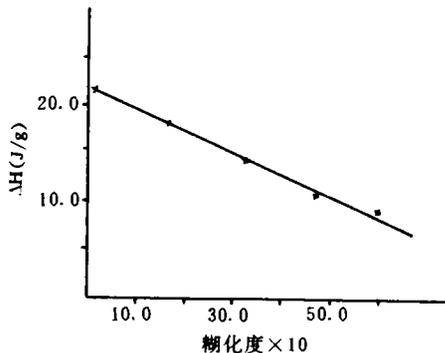


图 4 淀粉焓变 ΔH 与糊化度关系曲线图

3 用 DSC 研究淀粉糊的回生程度

糊化后的淀粉在 DSC 分析中不出现吸热峰,但当淀粉分子重排回生后便形成很多结晶结构^[10],要破坏这些晶体结构,使淀粉分子重新熔融,则必需外加能量。因此,回生后的淀粉在 DSC 分析中应出现吸热峰,且吸热峰的大小随淀粉回生程度增加而增大,这就可以估测回生后淀粉的回生程度。

Eerlingen 等人^[6]将 50%的腊质玉米淀粉悬浮液(含 0.17%丙酸钙)在 121°C 下糊化 1h,分别在:室温下贮藏 48h;6°C 下 24h,再在 40°C 下 48h;6°C 24h,再在 40°C 下放置 29d 得 3 只样品,分别进行 DSC 分析,结果见图 5 及表 2。

由图 5 及表 2 可见,糊化淀粉在 DSC 分析过程中不再有热力学过程发生,而在冷却时,随着糊化淀粉在室温(或低温)下放置条件不同,其回生程度亦不一样,且温度越低、时间越长,

回生程度越大,从而导致回生后淀粉的 DSC 分析结果相差很大,这与淀粉回生理论相一

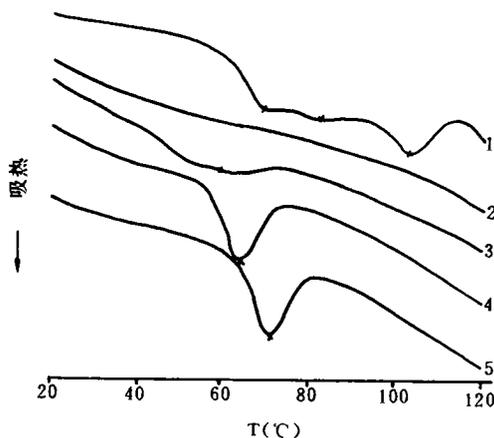


图 5 回生淀粉 DSC 分析图

- 1 天然腊质玉米淀粉
- 2 新鲜的腊质玉米淀粉糊
- 3 b 在室温下贮藏 48h
- 4 b 在 6°C 下 24h,再在 40°C 下 48h
- 5 b 在 6°C 下 24h 再在 40°C 下 29d

致^[10]。因此,可以用 DSC 分析手段来检测淀粉回生程度。

表 2 回生淀粉 DSC 特征值^[10]

淀 粉	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_C (°C)	ΔH (J/g)
天然蜡质玉米淀粉	60.7	69.5	81.1 102.1	111.1 11.5
糊化淀粉
回 室 温 48h	40.7	59.7	71.9	8.2
生 6°C下 24h 后 40°C, 48h	56.9	65.0	72.0	9.5
粉 6°C下 24h 后 40°C, 29d	64.2	72.5	79.2	11.4

4 淀粉颗粒晶体结构相转移温度测定

用水分较低的样品来进行 DSC 分析,总因水分不足以使全部淀粉颗粒吸水膨胀而出现高温迫使淀粉颗粒晶体结构向无定形结构转移(亦称为相转移)的现象。这不但证明了淀粉颗粒具有晶体结构的特性,而且可以测定颗粒中晶体结构在不同水分含量下熔融的情况。

5 结 语

在纯的淀粉体系中,DSC 的应用大多如上所述,但在实际应用中,往往淀粉并非是单一的体系,它还存在着与脂肪等其它分子结合成复合物的共混体系,也存在着电解质等外界因素对其性质的影响,通过 DSC 分析手段,可以比较清楚地研究出这些外界因素对淀粉性质的影响。如 Lii 等人^[7]用 DSC 分析手段首次提出电解质 NaCl 对淀粉颗粒三种晶型(A-,B-,C-型)糊化特性影响程度的不同;Czuchajowska 等人^[11]用 DSC 方法研究脂类物质对酶阻淀粉性质的影响等。

参 考 文 献

- 1 吴人杰. 现代分析技术. 上海科学技术出版社,1987
- 2 美·罗伯特,D. 布朗. 最新仪器分析技术全书. 化学工业出版社,1990
- 3 French D. Fine Structure of Starch and its Relationship to the Organization of Starch Granules J. Jap. Soc. Starch Sci. 1972,(19)
- 4 冯 琪. 无锡轻工大学. 硕士论文. 1987
- 5 Biliaderis C G. Starch Gelatinization Phenomena Studied by Differential Scanning Calorimetry. J. Food Sci. 1980,(45)
- 6 Mechteldis G E, et al. Prediction of Degradability of Starch by Gelatinization Enthalpy as Measured by Differential Scanning Calorimetry. Starch 1992,44(1)
- 7 Lii C Y, et al. Heating A-,B- and C type Starches in Aqueous Sodium Chloride; Effects of Sodium Chloride Concentration and Moisture Content on Differential Scanning Calorimetry Thermograms. Cereal Chem. 1993,70(2)
- 8 Eerlingen R C, et al. Enzyme-Resistant Starch; V. Effect of Retrogradation of Waxy Maize Starch on Enzyme Susceptibility. Cereal Starch on Enzyme Susceptibility. Cereal Chem. 1994,(71)
- 9 Sievert D, et al. Enzyme-Resistant Starch. I Characterization and Evaluation by Enzymatic, Thermoanalytical, and Microscopic Methods. Cereal Chem. 1989,66(4)
- 10 Roy L, Whistler, et al. Starch Chemistry and Technology. 1984
- 11 Czuchajowska Z, et al. Enzyme-Resistant Starch. IV. Effects of Complexing Lipids. Cereal Chem. 1991,68(5)