

DSC 检测淀粉的玻璃化转变与糊化

朱明峰

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司

淀粉是葡萄糖的多聚体，水解到二糖阶段为麦芽糖，完全水解后得到葡萄糖。淀粉有直链淀粉和支链淀粉两类。直链淀粉是由葡萄糖以 α -1,4-糖苷键结合而成的链状化合物，含几百个葡萄糖单元，能被淀粉酶水解为麦芽糖。在淀粉中的含量约10~30%，能溶于热水而不成糊状，遇碘显蓝色。

支链淀粉中葡萄糖分子之间除以 α -1,4-糖苷键相连外，还有以 α -1,6-糖苷键相连的，含几千个葡萄糖单元，且带有分支，约20个葡萄糖单位就有一个分支，只有外围的支链能被淀粉酶水解为麦芽糖。在冷水中不溶，与热水作用则膨胀而成糊状，遇碘呈棕色。

淀粉要完成整个糊化过程，必须要经过三个阶段：即可逆吸水阶段、不可逆吸水阶段和颗粒解体阶段。

1. 可逆吸水阶段 淀粉处在室温条件下，即使浸泡在冷水中也不会发生任何性质的变化。存在于冷水中的淀粉经搅拌后则成为悬浊液，若停止搅拌淀粉颗粒又会慢慢重新下沉。在冷水浸泡的过程中，淀粉颗粒虽然由于吸收少量的水分使得体积略有膨胀，但却未影响到颗粒中的结晶部分，所以淀粉的基本性质并不改变。处在这一阶段的淀粉颗粒，进入颗粒内的水分子可以随着淀粉的重新干燥而将吸入的水分子排出，干燥后仍完全恢复到原来的状态，故这一阶段称为淀粉的可逆吸水阶段。
2. 不可逆吸水阶段 淀粉与水处在受热加温的条件下，水分子开始逐渐进入淀粉颗粒内的结晶区域，这时便出现了不可逆吸水的现象。这是因为外界的温度升高，淀粉分子内的一些化学键变得很不稳定，从而有利于这些键的断裂。随着这些化学键的断裂，淀粉颗粒内结晶区域则由原来排列紧密的状态变为疏松状态，使得淀粉的吸水量迅速增加。淀粉颗粒的体积也由此急剧膨胀，其体积可膨胀到原始体积的50~100倍。处在这一阶段的淀粉如果把它重新进行干燥，其水分也不会完全排出而恢复到原来的结构，故称为不可逆吸水阶段。
3. 颗粒解体阶段 淀粉颗粒经过第二阶段的不可逆吸水后，很快进入第三阶段—颗粒解体阶段。因为，这时淀粉所处的环境温度还在继续提高，所以淀粉颗粒仍在继续吸水膨胀。当其体积膨胀到一定限度后，颗粒便出现破裂现象，颗粒内的淀粉分子向各方向伸展扩散，溶出颗粒体外，扩展开来的淀粉分子之间会互相联结、缠绕，形成一个网状的含水胶体。这就是淀粉完成糊化后所表现出来的糊状体。

淀粉的回生是指淀粉稀溶液或淀粉糊在低温下静置一定时间，混浊度增加，溶解度减小，在稀溶液中会有沉淀析出，如果冷却速度快，特别是高浓度的淀粉糊，就会变成凝胶体，这种现象称为淀粉的回生或老化。回生的本质是糊化的淀粉分子在温度降低时由于分子运动减慢，此时直链淀粉分子和支链淀粉分子的分支都回头趋向于平行排列，互相靠拢，彼此与氢键结合，重新组成混合微晶束。其结构与原生淀粉粒的结构很相似，但不成放射状，而是零乱的组合。由于其所得的淀粉糊中分子中的氢键很多，分子间结合很牢固，水溶解性下降，如果淀粉糊的冷却速度很快，特别是较高浓度的淀粉糊，直链淀粉分子来不及重新排列结成束状结构，便形成凝胶体。

DSC 是研究淀粉玻璃化转变与糊化热焓效应的常用热分析手段。天然淀粉在用 DSC 测定 T_g 时，玻璃化转变的吸热峰不易观察到，这是由于：

- (1) 低于 T_g 的吸热峰的干扰；
- (2) 无定形链段被结晶区包围；
- (3) 晶体的交联抑制无定形链段的活动；
- (4) 晶间过渡区在玻璃化转变时，热容未变化。

为了观测到明显的玻璃化转变，有研究者采用预热处理技术，先将样品以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度快速冷却至 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再用 DSC 加热扫描，可以明显观测到玻璃化转变的吸热峰。由于玻璃化转变温度对食品的加工、储存工艺和品质都有着重要的影响，在此本文借鉴了上述的预热处理方式利用德国 Netzsch 差示扫描量热仪 DSC 200 F3 对两种天然淀粉分别研究了玻璃化和糊化行为。

1、天然淀粉的玻璃化转变测试：

测试条件

- 原始含水量：CN 为 15.95%；KD 为 15.87%
- 仪器：Netzsch DSC200F3
- 坩埚：Al，加盖不密闭和加盖密闭两种方式
- 升温速率：10K/min
- 气氛：N₂，20ml/min
- 冷却：液氮快速冷却

结果与讨论

1) Al 坩埚加盖不密闭

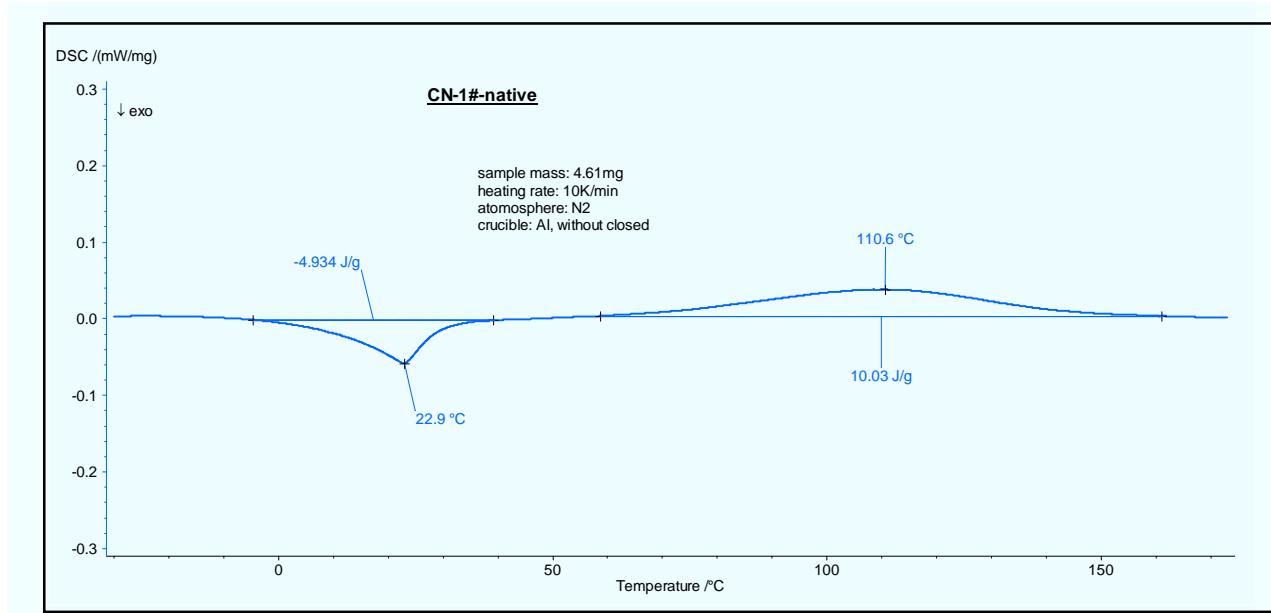


Fig.1 天然淀粉 CN-1#

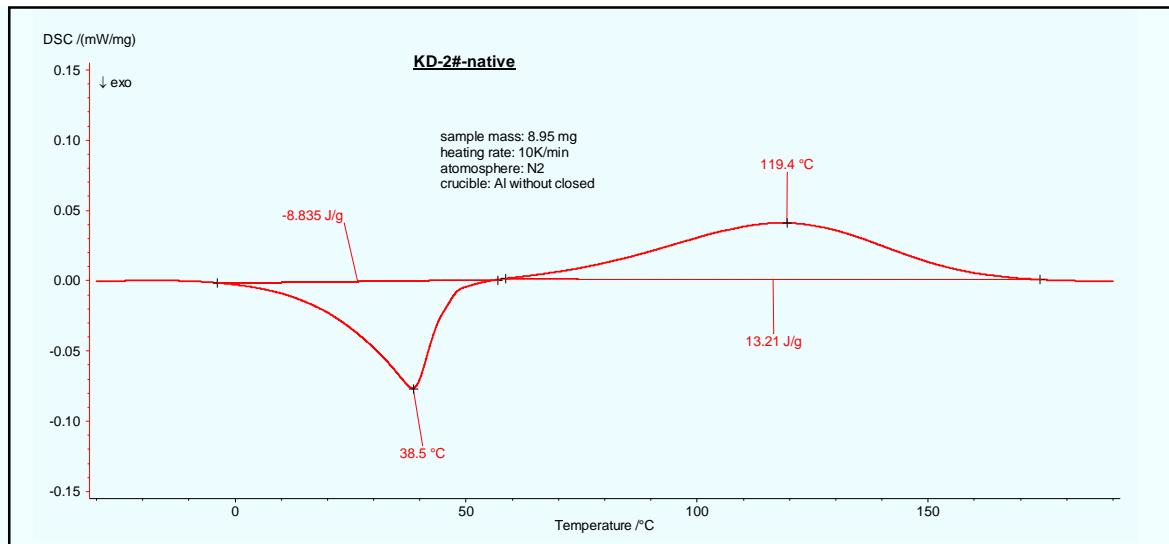


Fig.2 天然淀粉 KD-2#

天然淀粉 CN 和 KD，每式两份共四种均采用升温—快速降温（LN2）—再升温的二次升温处理，图 1 和图 2 所示为第二次升温测试曲线。在 20~40°C 范围内的放热峰可能是淀粉的重结晶过程，而 100~120°C 范围的吸热峰可能是淀粉的玻璃化转变与热焓松弛相互叠加的结果。有研究报道称，当天然淀粉的含水量处于 12%~20% 之间时，其 DSC 曲线表现为 T_g 与热焓松弛是相互叠加的；而当含水量小于 12% 时，其热焓松弛峰远低于玻璃化转变温度。

2) Al 坩埚加盖密闭

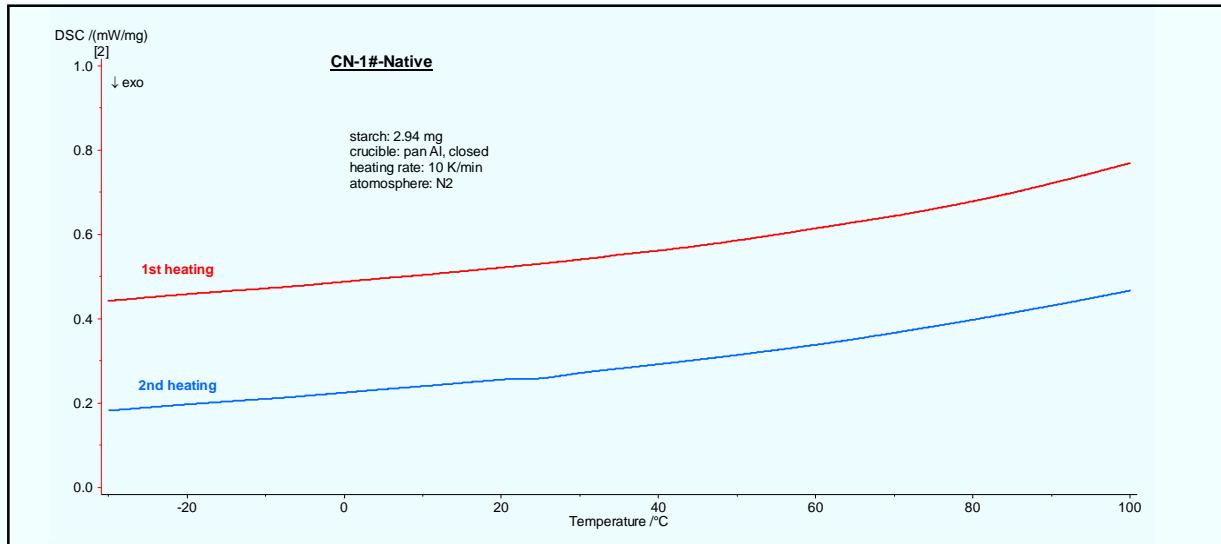


Fig.3 天然淀粉 CN-1#

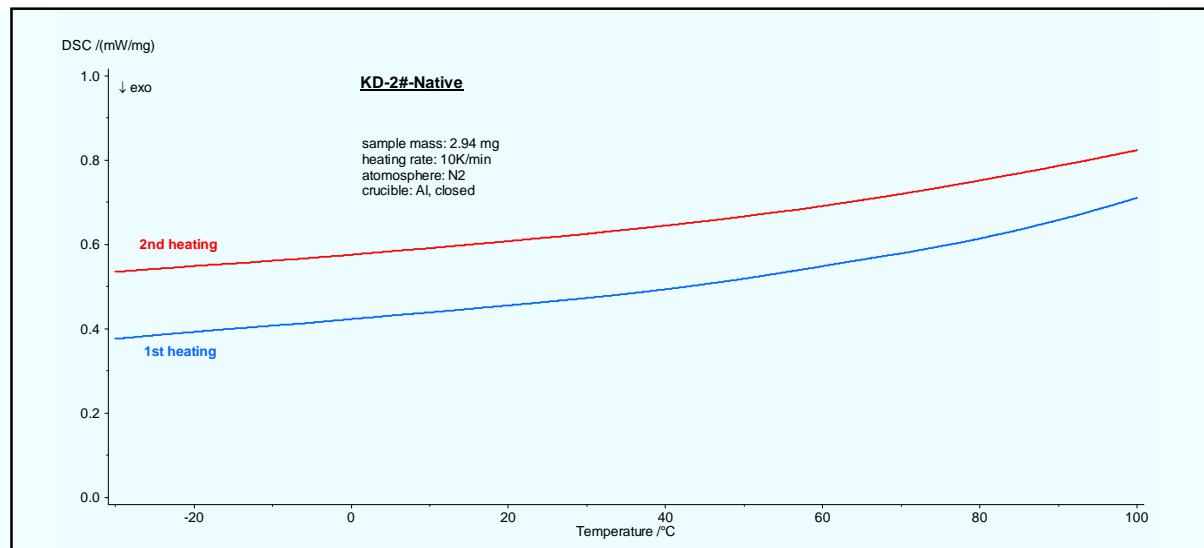


Fig.4 天然淀粉 KD-2#

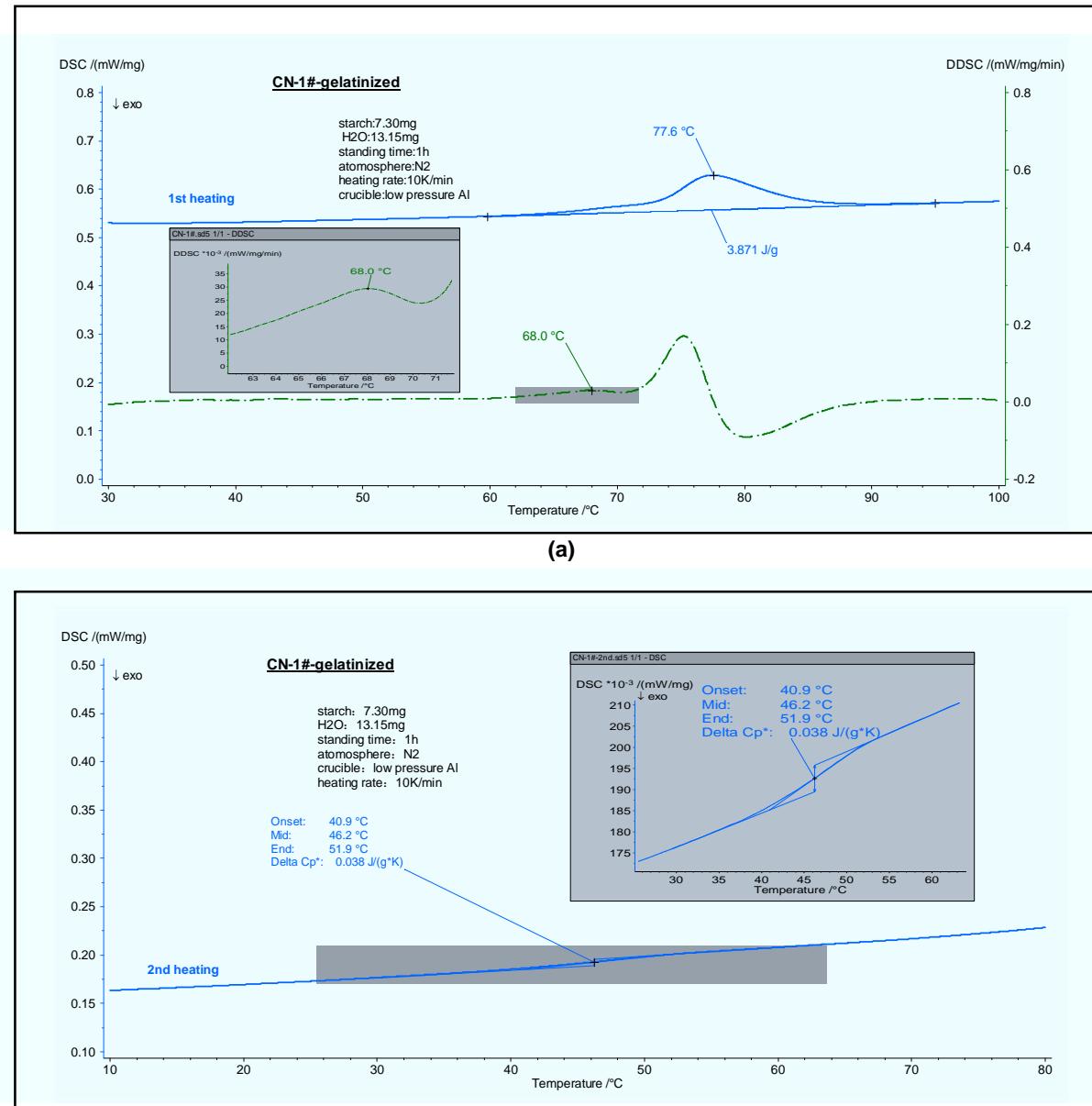
Al 加盖密闭的测试方法与不密闭很相似，也是采用升降升的二次升温，DSC 曲线如图 3 和图 4 所示。可以看到 DSC 曲线没有出现上述的重结晶放热峰、热焓松弛峰，可能是由于坩埚密闭导致坩埚内样品所处的压力随着温度的升高而逐渐升高，影响了淀粉的重结晶和松弛行为，也没有检测到与玻璃化转变相关的吸热台阶出现。

2、天然淀粉加水形成淀粉乳的玻璃化与糊化测试

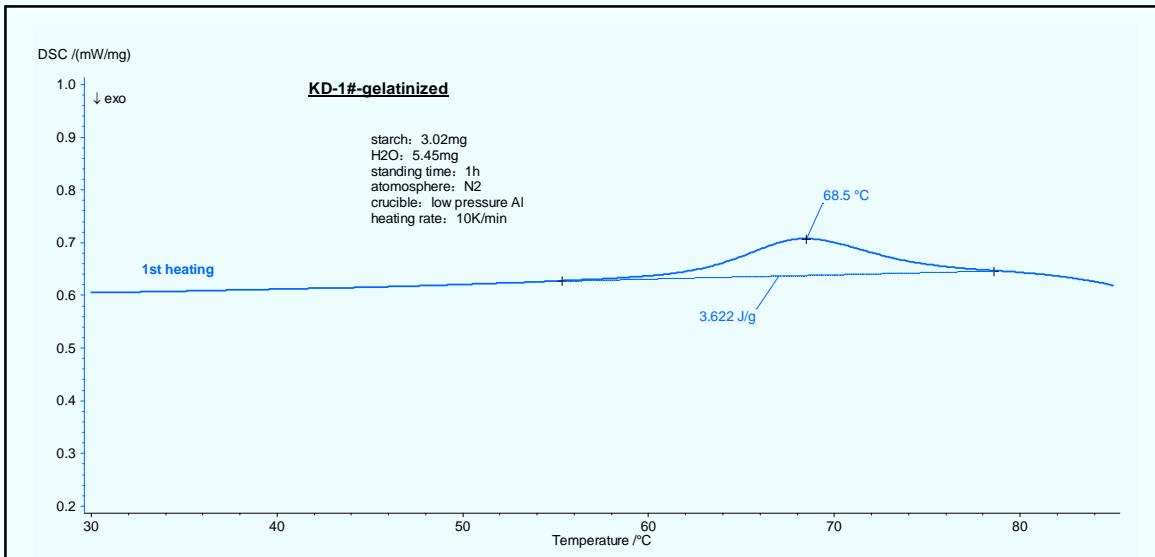
测试条件

- 制样：称取一定量天然淀粉再加水制得含水 70% 的淀粉乳，加盖密闭静置 1h
- 仪器：Netzsch DSC200F3
- 坩埚：低压 Al 坩埚密闭
- 升温速率：10K/min
- 气氛：N2, 20ml/min
- 冷却：液氮快速冷却

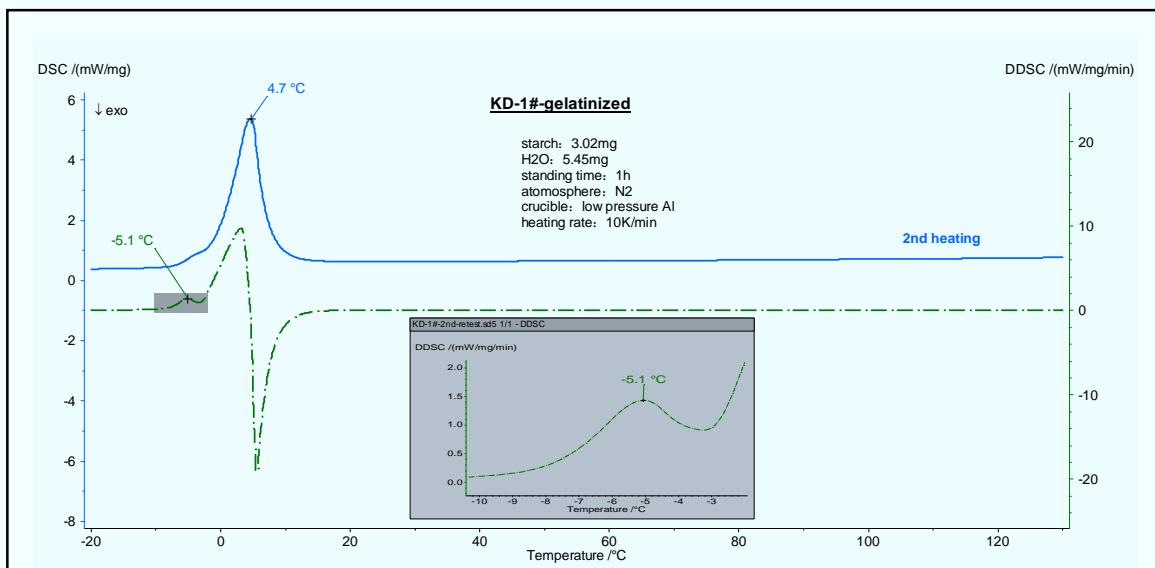
结果与讨论



如图5所示, CN-1#淀粉乳在第一次升温 DSC 曲线上可以得到糊化放热峰为77.6°C, 热焓值为3.871J/g, 通过 DSC 曲线的一阶微分 DDSC 曲线可以得到其玻璃化转变温度为68°C; 通过液氮快速冷却, 再次升温得到的玻璃化转变温度下降到46.2°C附近, 这是由于原生淀粉里面的晶体结构是 A 型, 即12个无水葡萄糖分子结合着4个水分子, 天然淀粉一般是部分结晶与无定型组成的混合结构; 经过第一次升温糊化后的淀粉形成的晶体结构为 B 型, 即每12个葡萄糖分子结合36个水分子, 而快速冷却后淀粉分子链段很难及时调整、排列成规则的晶型, 大部分被冻结在糊化时的无定型状态。糊化前后淀粉分子结构的变化导致了样品两次升温玻璃化转变温度的差异。同时, 水的增塑作用增加了处于玻璃态的淀粉无定形区链段的活动性, 故而进一步降低了玻璃化转变温度。



(a)



(b)

Fig.6 含水量为 70% 的 KD-1# 淀粉乳 DSC 曲线

(b) 第一次升温, (b) 第二次升温

KD-1#淀粉乳的 DSC 与 CN 系列有点差别, 第一次升温得到糊化温度为 68.5 °C, 热焓值为 3.622 J/g, 但是没有检测到明显的玻璃化转变; 通过第二次升温可以得到玻璃化转变为 -5.1 °C, 4.7 °C 的吸热峰为冰的融化。淀粉乳 CN 与 KD 在玻璃化转变温度上的差异可能来自于两者直链淀粉与支链淀粉的组成比例不同。

结束语

一般来说, 由于水的增塑作用低含水量淀粉的 T_g 要高于高含水量淀粉, 通过以上 DSC 测试可以发现, 含水 70% 淀粉 CN 的玻璃化转变大约在 68~70 °C 左右, 那么可以推断含水 15.95% 的天然淀粉 CN 玻璃化转变要远高于 70 °C, 另一方面, 也从一个侧面说明低含水量淀粉的 T_g 难以检测, 因为该 T_g 点有可能包含在 110 °C 左右的宽峰内。KD 淀粉玻璃化依赖于样品本身的结晶度、直链/支链比例、含水量等因素的影响。