

淀粉凝胶化分析技术的研究进展*

郭 丽,杜先锋

(安徽农业大学茶与食品科技学院,安徽 合肥,230036)

摘 要 淀粉凝胶化是水中淀粉粒在加热过程中,淀粉颗粒内部结构由有序状态转变为无序状态。它不仅使淀粉更易于人体消化,并且还能有效控制淀粉基产品的质量与质构。文中综述了近年来淀粉凝胶化分析技术,重点阐述扫描电子显微技术、X-射线衍射、核磁共振和差示扫描量热法这些主要分析技术在淀粉凝胶化研究的发展态势,探讨了各项技术存在的优点和缺陷,并提出了相关建议,以便使各种分析技术能更广泛而深入地应用于淀粉凝胶化研究,更能真实地反映淀粉凝胶化的特性和行为。

关键词 淀粉凝胶化,分析技术,研究进展

淀粉是多数食品的主要组成成分之一,也是人类营养最重要的碳水化合物来源。它不仅为人类提供营养和热量(>80%),而且价格低廉,在食品工业中被广泛用作增稠剂、黏合剂、稳定剂、泡沫稳定剂等。淀粉分子结构上虽有许多羟基,但由于羟基之间通过氢键缔合形成完整的淀粉粒而不溶于冷水,这大大地限制了淀粉的广泛应用。为了解决这一问题,人们将水中淀粉粒进行加热,随着温度的不断上升,淀粉分子振动也随之加剧,致使淀粉分子之间的氢键断裂,导致淀粉分子有更多的位点可以和水分子发生氢键缔合。水渗入淀粉粒,使更多和更长的淀粉分子链分离,致使结构的混乱度增大,同时结晶区的数目和大小均减少。继续加热,淀粉发生不可逆溶胀。此时支链淀粉由于水合作用而出现无规卷曲,淀粉分子的有序结构受到破坏,最后完全转变成无序状态,双折射和结晶结构也完全消失,淀粉的这一过程即为淀粉凝胶化^[1]。淀粉凝胶化不仅使淀粉更易于人体消化,并且还能有效控制淀粉基产品的质量与质构^[2]。因此,淀粉凝胶化在许多食品加工过程中是一项重要的加工过程,并具有重要的应用价值。

1 淀粉凝胶化机理

淀粉凝胶化的本质是微观结构从有序转变成无序,其分为3个阶段^[3]。第1阶段:水温未达到糊化温度时,水分只是由淀粉粒孔隙进入粒内,与许多无定形部分的极性基结合,或呈简单的吸附,为可逆膨

胀过程;第2阶段:加热至糊化温度,大量水渗入到淀粉粒内,引起淀粉粒溶胀,水分子进入微晶束结构,淀粉原有的排列取向被破坏,黏度增加,转变成淀粉糊,为不可逆膨胀过程;第3阶段:继续分离支解成无定形状态。

2 淀粉凝胶化分析技术

为了更好地研究淀粉凝胶化过程,人们已经采用了多种分析技术,包括光显微技术、扫描电子显微技术、激光光散射、粘度仪和流变仪、溶胀和溶解度测定、动态机械热分析技术、X-射线衍射、核磁共振、差示扫描量热法以及酶分析等各项技术。其中,扫描电子显微技术、X-射线衍射、核磁共振和差示扫描量热法是国内外最为广泛使用的淀粉凝胶化分析技术。因此,本文将以这些分析技术为出发点,总结近年来国内外淀粉凝胶化分析技术的研究发展态势。

2.1 差示扫描量热法(DSC)

DSC是研究淀粉凝胶化最为广泛使用的分析技术之一。DSC测定包括:DSC温谱图,它表明淀粉与水在加热过程中吸热变化;糊化焓变,它与断裂淀粉颗粒结构所需的能量相关;糊化温度,它反映了淀粉有序结构消失的温度范围,能够获知凝胶化机理、淀粉颗粒结构以及淀粉特性等方面的信息^[4,5]。然而,这种热分析技术具有一定的局限性,主要表现3个方面^[6]:(1)不能准确地区分出复杂的转变,如淀粉在玻璃化转变过程中伴随吸热过程,使得玻璃化转变看起来像是淀粉熔融过程,因而不能充分描述淀粉凝胶化过程;(2)灵敏度低,对于较弱的转变,当用DSC测量时需要DSC曲线的噪音低并且基线的线性范围宽,样品池构成材料的性质随温度也会有变化,所用的

第一作者:博士(杜先锋教授为通讯作者)

* 国家自然科学基金项目(20776002)资助

收稿日期:2008-05-21

DSC 仪器都会有不同程度的基线漂移及产生相应的热效应;(3)分辨率低,要提高分辨率需要少量的样品及较低的升温速度,然而少量的样品和缓慢的升温速度会降低热流信号。也就是说,提高分辨率的前提是降低灵敏度。调制示差扫描量热法(MDSC)可以解决 DSC 存在的这些问题,它是目前热分析领域中应用最为广泛的一种新型方法^[7]。MDSC 与 DSC 的区别从原理上讲是加热方法的改变,从结果来说传统 DSC 只能得到单一的信号,而 MDSC 在得到这个信号的同时,还获得更多的信息,可以解释更多的现象^[8,9]。MDSC 是在传统 DSC 的线性升降温程序上叠加了一个周期性正弦变化,这样得到的原始信号为调制热流,调制热流通过 Fourier 转换即得到总热流。总热流信号与传统 DSC 所得到的热流信号完全相同^[10]。但 MDSC 的优越之处在于同时可以得到样品的热容信号,从而将总热流实时分解为热容成分(可逆热流)和动力学成分(不可逆热流)。可逆热流中包含玻璃化转变、熔融等信息,不可逆热流中包含动力学现象,如固化、挥发、熔融、分解等^[11,12]。早在 1989 年,Slade 等人^[13]就推测出玻璃化转变与淀粉糊化焓是相互混合的,玻璃化转变和淀粉糊化始温同时发生。因而利用传统的 DSC 仅能测定糊化焓。Seyler 研究表明^[14],玻璃化转变是一种可逆过程,而淀粉凝胶化是一种不可逆过程。由于 MDSC 技术可以将可逆热流与不可逆热流分开,它可以将与淀粉糊化焓混合在一起的玻璃化转变分离出来。直到目前,仅 Lai 等人^[15,16]利用 MDSC 研究淀粉凝胶化过程。然而,Lai 等人并没有研究从凝胶化中分离玻璃化转变温度,而仅仅讨论了在 DSC 扫描图谱中可逆与不可逆热流的比较。Paeschke 在 Lai 等人研究的基础上进一步优化 MDSC 测定条件,利用它来表明淀粉凝胶化转变特征和从凝胶化转变分离玻璃化转变。

2.2 X-射线衍射(XRD)

X-射线衍射法是利用衍射图谱中衍射线的位置 2θ ,通过 Bragg 公式 $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ 求出结晶面间距 d ,图谱上峰的宽度与结晶度有关,通过相对峰高或峰面积比较结晶度,从而可以确定直链淀粉和支链淀粉的晶态结构和结晶程度以及直链淀粉从颗粒中的溶出的过程。在淀粉的 X-射线衍射图中,大量的小锯齿一般是由统计波动所引起,可忽略不计,利用图谱可由位置 2θ 求出间距 d ,图谱上峰的宽度与结晶性有关,峰越窄,则结晶度越大,可通过相对峰高或峰面积比较结晶度^[17]。此外,应用 X 射线数据判断参

数 n 和 h ,它们分别表示淀粉螺旋结构每一全匝所包含的单糖单元数和每个单体单元沿螺旋轴上升的距离,以此得到允许的链构象范围。通过参数 n 和 h 数值的变化,可以确定支链淀粉微晶束的熔解和直链淀粉晶体双螺旋结构的打开及熔解的信息^[18]。目前,为研究在更宽的温度范围内淀粉凝胶化过程中淀粉团粒内部的结构变化,人们已将 DSC 与 XRD 结合起来,所得到的结果更能全面、准确的反映淀粉凝胶化特性。其中,X-射线衍射不仅能提供淀粉团粒中微晶的晶体结构方面的信息,还能提供晶相以及无定形相的相对的量信息^[19]。

2.3 扫描电子显微技术(SEM)

SEM 采用极细的“电子探针”扫描固体样品的表面,由样品而产生的次级电子等随试样的表面形状及其它物理、化学性质而变化,利用捕集器收集次级电子等,将其量的变化转变为相应的电子信号并加以放大,再与扫描试样的高能电子束同步扫描到阴极射线管,调节光线强度,就能得到试样的影象^[5]。研究淀粉颗粒超微结构,在国内外报道中,最常用方法是使用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线衍射(XRD)。SEM 是通过测定电子束照射到样品时产生二次电子信息得出样品表面凹凸情况从而确定样品表面形态。Wajira Srinanda Ratnayake^[20]通过 SEM 照片看出(见图 1),在适量水中,马铃薯淀粉从 35℃ 加热至 85℃,其外部形态变化随着温度的升高变化越加明显。当温度高于 55℃,可清楚看到它们中心部位微洞中有疏松的、纤细的或类似薄片的结构存在,这些结构存在被看作是加热损害其天然结构。随着加热温度升高,中心区域中更多天然结构被破坏而变得更加疏松,也伴随有更多水分吸收,因此,脱水后颗粒内部会表现出一个更大的洞和类蜂巢结构。当马铃薯淀粉颗粒加热至 65℃ 时,它们几乎完全表现出蜂巢状或网状结构,只剩下外部一层薄皮。这表明几乎所有内部结构都被破坏,且变得相当疏松,并在外部表面上有许多针状小孔出现。这些针状小孔可能是水分从外部穿过而进入内部结构通道。在该温度下,加热导致变形、波纹生成和折叠相当强,这表明淀粉颗粒开始熔化。随着温度升高(70~85℃)会进一步熔化和膨胀,完全失去其颗粒结构,这些变形颗粒束相互连在一起而最终形成类似海绵结构。

2.4 核磁共振(NMR)

淀粉凝胶化是淀粉颗粒吸水肿胀和水化的过程,其将导致淀粉颗粒双折射性质丧失,流变性质改变,

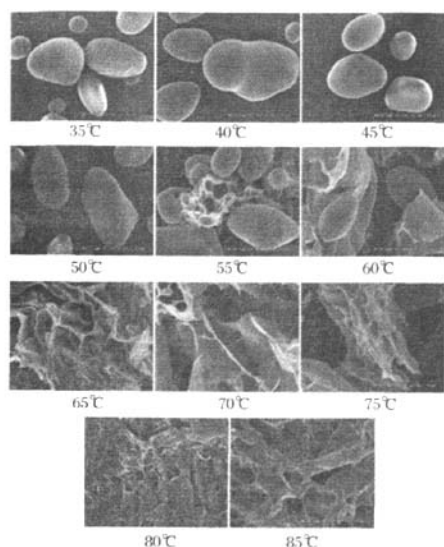


图1 不同温度条件下马铃薯淀粉的SEM图像(放大倍数1000x)

并影响淀粉的溶解性。因此,水的流动性质可以反映淀粉的凝胶化程度和其他的一些性质^[21]。利用NMR可以测定水分子流动性^[22~24];当水和底物紧密结合时,它就高度地被固定,自旋-自旋弛豫 T_2 会降低;而游离水流动性好,有较大的自旋-自旋弛豫 T_2 。另外,在NMR中,磁化矢量 M 与质子密度 N 成正比与绝对温度 T 成反比,通过质子密度可以测定单位体积的总水分含量;如果可以区分不同的相,还可以测定每一相的体积分数和结合方式。此外,由于自旋-晶格弛豫 T_1 形成聚合物网络而抑制水分流动,其与水分子动力学的变化密切相关。对于存在于物质团粒间或孔隙内的自由水来说,由于其可以流动,具有溶解溶质的作用,因此在核磁矩作用下,仍可高速回转,相关时间短, T_1 较长。对于结合水来说,由于主要与生物体内有机成分的活性基团如 $-OH$, $=NH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-CONH_2$ 等以氢键方式结合而不能自由运动,因此在核磁矩作用下,水分子的运动受到限制, T_1 相应缩短。例如,侯彩云等人^[25]利用质子核磁共振谱测定蒸煮过程中稻米水分状态;林向阳等人^[26]利用NMR研究蔗糖对面团中分子流动性的影响;陈卫江等人^[27]利用核磁共振及其成像技术研究面粉吸水率及其形成过程;Kim,等人^[28]利用 1H NMR研究糖对玉米淀粉凝胶冷冻行为的影响。近年来,脉冲核磁共振(PNMR)是一种新型核磁共振技术,其原理是利用液态和固态分子在脉冲核磁场下分子弛豫时间不同来测定体系中固形物的

含量。例如,Choi等人^[29]利用脉冲 1H NMR研究小麦淀粉的化学改性对分子流动性的影响;Baranowska等人^[30]利用低磁场脉冲 1H NMR(30MHz)测定马铃薯淀粉与多糖亲水性胶体之间的相互作用。

3 几种现代分析技术的特点分析及建议

DSC的优点在于适用的样品水分范围广,直接可以测出实验中试样的热量变化^[19];XRD则是一种非破坏性分析方法,分析过程一般会使样品受到化学破坏,实验后的样品还能用于继后的其他的测试研究工作中^[31]。SEM的试样制备简单,有的试样甚至可以不经制作直接放入电镜内观察,因而更接近物质的自然状态,并能迅速地得到结果。同时,SEM的试样可以在镜内作加热、冷却和变形等操作,以观察试样在温度变化及形变过程中的动态图象^[32];NMR在测定中测量不具破坏性即能定性测量,并在时间和空间上都能用各种比例进行广泛测量以求得定量结果以及测定不需要标样等^[33]。

DSC的不足之处在于所用的试样量很小(约5~20 mg),对于不均匀的食品不具有代表性^[19]。XRD则缺乏适宜的操作程序来正确评价结晶度。如Jenkins等人^[34]使用未处理的淀粉作为结晶参照样来计算结晶度,这或许过高地估计了处理样品的结晶度。SEM研究溶胀的淀粉颗粒时,存在人为影响的可能性,但目前还未能消除这种可能性^[35]。NMR的缺陷主要是数据分析相对较为复杂,可能存在一些难于解决的问题。

淀粉凝胶化研究方法有很多,每种方法都有各自的优缺点,但至今没有任何一种方法能够完全替代其他方法而单独对淀粉凝胶化过程进行测定研究。不同的分析技术在对淀粉凝胶化研究中依据了不同的原理,测定了淀粉凝胶化的不同特性。因此,本文认为同时利用不同的分析技术对淀粉凝胶化进行测定,可以使测定结果更能真实地反映出淀粉凝胶化的特性。在这些分析技术方法中,DSC、SEM、NMR及XRD是淀粉凝胶化深入研究的较理想选择。随着淀粉在食品、医药、饲料、纺织、造纸、铸造等行业中的广泛应用,人们会进一步对淀粉凝胶化进行更深入地研究,这些先进的分析技术必将在淀粉凝胶化研究中得到更广泛而深入地应用,其发展前景十分广阔。

参考文献

- 1 汪东风. 食品化学[M]. 北京:化学工业出版社,2007:57~

- 2 Funami T. Influence of non-starch polysaccharides isolated from wheat flour on the gelatinization and gelation of wheat starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19, 1~13
- 3 Maria G S. Thermodynamic analysis of the impact of molecular interactions on the functionality of food biopolymers in solution and in colloidal systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(1): 23~45
- 4 Bogracheva T Y, Wang Y L, Wang T L, et al. Structural studies of starches with different water contents[J]. *Biopolymers*, 2002, 64: 268~281
- 5 李 玥. 物理化学方法在淀粉研究中的应用[J]. *粮食与油脂*, 2005, (4): 3~5
- 6 Huncel P, Chibbar R N, Han H L, et al. Physicochemical and structural characteristics of flours and starches from waxy and nonwaxy wheats[J]. *Cereal Chem*, 2002, 79(3): 458~464
- 7 李晶晶. 专访英国 East Anglia 大学 Mike Reading 教授唱响 MDSC 的中国序曲[J]. *实验与分析*, 2006, (3): 22~23
- 8 Choi S G, Kerr W L. Water mobility and textural properties of native and hydroxypropylated wheat starch gels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51(1): 1~8
- 9 Acquarone V M, Rao M A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51(4): 451~458
- 10 Lucia F, Silvia K, Flores L, et al. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66(1): 8~15
- 11 Tolstoguzov V. Thermodynamic considerations on polysaccharide functions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(3): 371~380
- 12 张玉梅, 王华平. MDSC 的原理与应用[J]. *中国纺织大学学报*, 2000, 26(3): 118~122
- 13 Slade L, Levine H A. Food polymer science approach selected aspects of starch gelatinization and retrogradation[J]. *Frontiers in Carbohydrate Research*, 1989: 215~270
- 14 Seyler R J. Opening discussion[J]. Assignment of the Glass Transition, 1994: 13~16
- 15 Lai V M F, Lii C Y. Effects of MDSC variables on thermodynamic and kinetic characteristics during gelatinization of waxy rice starch[J]. *Cereal chem*, 1999, 76(4): 519~525
- 16 Teresa Marie Paeschke. The effect of starch microstructure on glass transition, gelatinization, and the elevation of the gelatinization temperature by saccharides[J]. The degree of Doctor of Philosophy in Food Science and Human Nutrition University of the Illinois at Urbana-Champaign, 2002: 10~14
- 17 杨新萍. X 射线衍射技术的发展和应[J]. *山西师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 21(1): 72~76
- 18 Closs C B, Conde-Petit B, Roberts I D, et al. Phase separation and rheology of aqueous starch/galactomannan systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 39, 67~77
- 19 Zhong Z, Sun X S. Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry[J]. *Food Eng*, 2005, 69: 453~459
- 20 Wajira Srinanda Ratnayake R M. A new insight into three phase transition processes of food starches[J]. Degree of doctor of philosophy in food science and technology at the university of nebraska, 2006: 71~79
- 21 Liu Q, Charlet G Yelle, Arul S J. Phase transition in potato starch-water system I. Starch gelatinization at high moisture level[J]. *Food Res, Int*, 2002, 35: 397~407
- 22 Sasaki T. Interactions of potato starch with selected polysaccharide hydrocolloids as measured by low-field NMR[J]. *Food Hydrocolloids*, 2000, 14, 295~303
- 23 Chiotelli E Le, Meste M. Effect of small and large wheat starch granules on thermomechanical behavior of starch[J]. *Cereal Chem*, 2002, 79: 286~293
- 24 Randzio S L, Flis-Kabulska I, Grolier J E. Reexamination of phase transformations in the starch-water system[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 8 852~8 859
- 25 侯彩云, 大下诚一, 濑尾康久等. 蒸煮过程中稻米水分状态的质子核磁共振谱测定[J]. *农业工程学报*, 2001, 17(2): 126~130
- 26 林向阳, 何承云, 陈卫江, 等. 核磁共振研究蔗糖对面团中分子流动性的影响[J]. *中国食品学报*, 2006, 6(1): 30~33
- 27 陈卫江, 林向阳, 阮榕生, 等. 核磁共振及其成像技术研究面粉吸水率及其形成过程[J]. *食品科学*, 2006, 27(11): 124~128
- 28 Kim Y -R, Yoo B S, Cornillon P, et al. Effect of sugars and sugar alcohols on freezing behavior of corn starch gel as monitored by time domain ^1H NMR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55: 27~36
- 29 Choi S G, Kerr W L. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ^1H NMR[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2003, 36: 105~112
- 30 Hanna M, Baranowskaa M, et al. Interactions of potato starch with selected polysaccharide hydrocolloids as measured by low-field NMR[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 22: 336~345
- 31 Tolstoguzov V I. Thermodynamic considerations of starch functionality in foods[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51: 99~111
- 32 Lin Yu-shiun, AnI Yell, Lii Chengyi. Correlation between starch retrogradation and water mobility as determined

- by DSC and NMR [J]. Cereal Chem, 2001, 78(6): 647~653
- 33 Eleni Chiotelli, Martine Le Meste. Effect of small and large wheat starch granules on thermomechanical behavior of starch[J]. Cereal Chem, 2002, 79(2): 286~293
- 34 Jenkins P J, Donald A M, Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study [J]. Carbohydr Res, 1998, 308: 133~147
- 35 朱 明. 现代分析技术在淀粉研究中的应用[J]. 淀粉与淀粉糖, 2002, 4: 44~50

Research Progress in Analytical Techniques During the Gelatinization of Starches

Guo Li, Du Xianfeng

(College of Tea and Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

ABSTRACT The gelatinization of starches means that the inner structure of starch grains in water during heating will change from order states to disorder. It is not only make the starches easier to digest in the body, but also effectively control the quality and texture of the products based on the starches. Some analytical techniques used during the gelatinization of starches in recent years, including SEM, XRD, NMR and DSC, were summarized. The development situations were emphatically demonstrated. In addition, the merits and shortcomings existing in these techniques were discussed and relevant improvement methods were proposed. Analytical techniques more widely apply to the gelatinization of starches. The specialties and behaviors of the gelatinization of starches were also proposed.

Key words gelatinization of starches, analytical techniques, research progress

行业动态

我国成功研制提取效率高的提取设备

我国首个大型植物提取物专业展览会 PEEC2008 植物提取物展览会暨研讨会即将于 2008 年 10 月 16~18 日在中国上海东亚展览馆举办,日前从 PEEC 主办单位 KingLeap 巨光公司获悉,广东装备制造工业研究院将出席 PEEC2008,首次展示我国自主研制的植物常温高压连续提取设备,该设备与热回流、超声等常规提取技术相比,提取效率提高约 30%。同时,来自该院的技术专家将在同期研讨会发表主题演讲,向与会者介绍常温高压连续提取植物有效成分的相关设备及先进技术。

植物常温高压连续提取设备是由广东装备制造工业研究院、华南师范大学和中山市理科生化药业有限公司三方共同研制而成。该设备具有提取效率高,该设备与热回流、超声等常规提取技术相比,提取效率提高约 30%,此外,设备因投入少、运行成本低等特点而受到植物提取生产厂家的青睐。设备为保健品和中药口服液、胶囊的生产提供中药原料,为中药现代化的创新研究提供新的技术手段。目前,该项目已经申报并受理国家发明专利,业内专业人士介绍,该植物提取设备已经达到目前国际先进水平。

据该院专家介绍,常温高压连续提取技术是一种全新的植物有效成分提取技术,它是将预处理过的原料在常温下连续通过高压提取设备进行处理,原料在受到高压作用时,其内部的功效成分会从生物细胞中释放出来,使原料中的成分更多地溶解到溶剂中,该技术可以在常温下实现连续提取。解决了目前中药因受高温提取而导致的有效成分破坏问题,具有其他技术不可替代的优势,是中药实现现代化生产的关键技术。

由于高压提取可将被提取物的组织细胞及亚细胞结构解体,这样可以使细胞内的化学成分与溶媒充分接触得到直接溶解,因此,经过常温高压提取后的中药的固体颗粒中,大部分需要被提取的有效成分已经被提取干净。通过大量实验证明植物常温高压连续提取设备,与热回流、超声等常规提取技术相比,提取效率提高约 30%。

常规的提取工艺由于是采用回流加热的方式,而提取物中含有一定的糖分,经过加热后,提取液往往比较粘稠,导致膜分离技术很难在分离纯化过程中使用,而采用常温高压提取,提取液中多糖在常温下溶于水,不会出现粘稠现象,膜分离非常容易进行。因此与膜分离、大孔树脂技术分离纯化技术相结合,通过提取与分离纯化 2 个单元连接的优化研究,把高效提取与工业化的膜、大孔树脂分离纯化技术优势结合起来,实现从中药全成分提取到大规模分离制备的一体化,提高产品的纯度和质量,为保健品或中药口服液、胶囊的生产提供中药原料,为中药现代化的创新研究提供新的技术手段。

植物常温高压连续提取设备采用创新的常温高压连续提取技术,无需保压环节,可以在常温下进行提取,一边进料一边出料,连续生产,可以实现提取过程的全自动化控制,提取时间短(瞬时完成提取),效率高。植物常温高压连续提取设备研制成功后,受到了业内植物提取物生产厂家的青睐。