

DSC 法研究小麦淀粉与面粉糊化和回生特性

朱 帆, 徐广文*, 丁文平
(武汉工业学院, 湖北 武汉 430023)

摘 要: 利用差示扫描量热仪结合 Avrami 方程考察了 8 种不同小麦淀粉与面粉糊化和回生特性, 探讨了直链淀粉和蛋白含量对其热力学行为产生的影响, 并用 SPSS 软件计算其相关性。结果表明: 对于淀粉与面粉体系, 直链淀粉含量与糊化热焓值 ΔH 呈较显著的负相关, 与 Avrami 指数 n 呈弱的负相关, 而与速率常数 k 呈较显著的正相关, 与最大回生度 DR 呈一定的正相关; 对于面粉体系, 蛋白含量与面粉糊化热焓值 ΔH_f 呈一定的负相关, 与面粉体系 Avrami 指数 n_f 和速率常数 k_f 分别呈弱的正相关和较显著的负相关, 与面粉体系最大回生度 DR_f 呈弱的正相关。

关键词: 糊化; 回生; DSC; Avrami; 相关性

Study on Gelatinisation and Retrogradation Properties of Wheat Starch and Flour by DSC

ZHU Fan, XU Guang-wen*, DING Wen-ping
(Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Gelatinisation and retrogradation of starch and flour properties from 8 wheat species were studied by DSC to fit Avrami equation. The relationship between thermal kinetics and the contents of amylose and protein was evaluated by SPSS. For both of starch and flour, amylose content is negatively correlated with gelatinisation enthalpy (ΔH), weakly correlated with Avrami exponent (n), highly positively correlated with rate constant (k) and highly negatively correlated with degree of retrogradation (DR). For flour system, the protein content is negatively correlated with ΔH_f , highly negatively correlated with k_f and positively correlated with both n_f and DR_f .

Key words: gelatinisation; retrogradation; DSC; Avrami; correlationship

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0279-04

小麦淀粉作为球状半晶体的多糖, 受热糊化时, 颗粒吸水膨胀, 半晶体瓦解, 直链淀粉往颗粒外渗透, 相对于熔融的支链淀粉形成基质, 阻止其晶体融化^[1]。糊化后的淀粉胶体在冷却后通过氢键作用开始回生, 在 4℃左右时, 小麦淀粉回生速率达到最大^[2]。24h 内主要为系统内直链淀粉的有序化, 之后主要是支链淀粉侧链的结晶。淀粉的理化性质包括外观直链淀粉含量, 脂-

直链结合物含量和支链淀粉的精细结构等对其糊化和回生特性有着重要的影响^[1-3]。

在淀粉体系中按比例加入面筋蛋白, 可溶性小麦蛋白, 戊聚糖和矿物质等成分就组成了面粉。其糊化和回生特性除了受淀粉影响外, 还受到加入成分的影响。但是对于面筋蛋白对其回生特性的影响有着不同的研究结果, Eliasson 认为其能减小淀粉体系的回生度, 而

收稿日期: 2006-05-18

*通讯作者

基金项目: 中荷国际合作项目(2005CA022)

作者简介: 朱帆(1982-), 男, 硕士研究生, 研究方向为谷物化学。

[4] 聂国朝. 中药木瓜多糖的提取分离及含量测定[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(5): 30-38.

[5] 董群, 郑丽伊, 方积年. 改良的苯酚-硫酸法测定多糖和寡糖含量的研究[J]. 中国药理学杂志, 1996, 31(9): 550-552.

[6] 高丽君, 王汉忠, 崔建华, 等. 苯酚-硫酸法测定白首乌中多糖含量

[J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2004, 35(2): 295-297.

[7] 秦岩, 董薇, 葛欣. 木瓜中多糖和微量元素含量分析[J]. 光谱实验室, 2005, 22(2): 287-289.

[8] 蔡云清, 杨婕, 易凌, 等. 树花多糖的提取及含量测定[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(6): 88-90.

Ottenhof 则认为面筋蛋白对其回生度没有影响^[4-5]。

用于模拟晶体生长行为的 Avrami 方程在一定的模式下, 其 Avrami 指数 n 和速率常数 k 能较好地拟合两种体系的回生特征^[6-7]。

本文的目的是, 利用差示扫描量热仪(DSC)和 Avrami 方程, 以 8 种不同小麦品种为例, 比较两种体系的糊化和支链淀粉回生特性, 并考察直链淀粉和蛋白含量对其热力学行为产生的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

8 种小麦品种选自全国各地: 1. 南农 02y393、2. 皖 9926、3. 安农 98108、4. 扬 00-118、5. 郑麦 11、6. 新疆奎屯 5、7. 内蒙 4083、8. 黑龙江龙镇 6239。

1.2 方法

1.2.1 小麦淀粉的制备^[1]

将小麦磨粉后, 用 0.1% 的 NaOH 浸泡, 匀浆后过 100 目筛除去粗粒, 在室温下离心沉淀, 去除上清液, 用去离子水将悬浆洗涤至中性(洗涤 15~20 次)。淀粉湿块在 40℃ 下干燥至水分含量 6% 左右, 粉碎后过 100 目筛备用。

1.2.2 小麦淀粉和面粉理化性质的测定

小麦中直链淀粉含量测定采用碘比色法; 面粉中蛋白质含量采用半微量凯氏定氮法。

1.2.3 DSC 法测量糊化和回生及 Avrami 方程的计算^[3-7]

示差扫描量热仪采用美国 TA 公司的 Q10 型。用杜邦坩埚称取 5 mg 左右的淀粉或面粉样品, 制成 5 个样

品, 按 1:2 (W/W) 的比例加入重蒸水, 密封后置于 4℃ 冰箱中隔夜平衡。用示差扫描量热仪进行测定, 扫描温度范围为 20~100℃, 扫描速率为 10℃/min。糊化后的样品存于 4℃ 冰箱中分别在 1、3、5、7、14 d 进行同上的温度扫描。每个样品至少为 2 个平行样, 结果取平均值。

改进的 Avrami 方程为: $\ln[-\ln(1-\Delta H/\Delta H_1)] = \ln k + n \ln t$ 。式中, Avrami 指数 n 与成核方式和晶体一维生长方式有关; 结晶速率常数 k 与晶核密度和成长速度有关; 为不同时间段的回生晶体融化热焓; 为极限晶体融化热焓; 本实验以 14 d 的回生晶体融化热焓表示, t 为天数; 最大回生度的 DR 为 14 d 的回生晶体融化热焓与糊化热焓比值。

1.2.4 统计分析

利用 13.0 版 SPSS 对实验数据进行回归和相关性分析。

2 结果与分析

表 1 不同品种小麦直链淀粉含量与面粉蛋白质含量

Table 1 Contents of amyloses and proteins of different wheat species

品种	1	2	3	4	5	6	7	8
直链淀粉(% W/W)	16.1	17.7	24	18.2	20.3	18.4	21.0	21.1
蛋白质(% W/W)	11.3	9.1	9.6	9.3	11.5	12.9	16.1	12.3

表 5 中, 结晶速率常数 k 值间有着较大的差别, 说明 k 能较好地放大结晶速率。 R^2 值越接近于 1, 表明 Avrami 描述两种系统回生行为的适用性越好。除大多数

表 2 不同品种小麦淀粉糊化与回生 DSC 参数

Table 2 DSC gelatinisation parameters of different wheat starches

时间(d)	1				2				3				4			
	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)
糊化	55.7	63.1	71.8	8.1	50.7	64.4	78.4	6.5	56.4	63.5	70.8	5.7	54.7	63.5	75.6	5.6
1	49.6	55.3	66.9	0.2	55.9	64.9	70.5	0.5	52.1	58.3	66.0	1.2	60.9	62.3	69.2	0.1
3	40.5	48.3	65.0	1.3	45.1	52.3	63.9	1.2	48.4	49.4	50.6	1.8	45.0	51.4	65.2	0.7
5	43.0	53.2	69.9	2.8	46.3	54.9	64.6	1.7	45.8	51.5	65.1	2.8	43.6	51.2	66.4	1.9
7	41.9	50.5	65.3	3.5	43.3	53.41	66.2	2.7	41.2	50.4	63.7	3.3	43.0	52.3	63.2	2.5
14	42.8	53.3	66.4	4.1	40.7	50.0	65.9	4.2	43.5	52.3	63.7	3.4	42.3	50.8	63.3	3.5
时间(d)	5				6				7				8			
	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)	T_o (℃)	T_p (℃)	T_c (℃)	ΔH (J/g)
糊化	56.9	62.7	71.3	6.5	54.6	63.4	71.8	6.9	57.7	64.2	69.9	6.4	55.1	63.1	77.5	5.8
1	55.1	60.9	70.2	0.3	53.1	59.9	70.5	0.4	52.3	54.1	60.3	0.1	46.9	50.6	58.6	0.2
3	45.7	55.7	65.9	0.8	49.1	59.6	65.8	1.0	46.4	52.7	67.5	1.2	47.0	55.0	67.3	1.1
5	43.7	53.3	65.8	1.4	46.1	55.4	65.2	1.7	45.5	52.0	68.8	1.8	44.7	52.9	64.7	1.6
7	42.7	51.7	66.5	2.8	41.0	51.4	63.6	2.7	43.3	53.7	66.7	3.4	44.5	52.1	64.8	2.1
14	42.3	52.5	64.2	4.3	42.1	53.3	66.9	3.9	43.3	53.8	63.9	4.3	41.3	52.3	65.1	4.5

注: 空格表明此处无热焓变化; 熔融峰的起始温度 T_o , 顶点温度 T_p , 终点温度 T_c 。

表3 不同品种小麦面粉糊化与回生 DSC 参数
Table 3 DSC gelatinisation parameters of different wheat flours

时间(d)	1				2				3				4			
	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
糊化	56.7	64.6	74.8	6.1	56.8	64.8	73.4	5.3	55.9	63.6	71.7	4.5	57.1	64.5	72.6	5.9
1									50.9	56.3	64.5	0.6				
3	41.9	43.9	51.4	0.1	41.9	49.9	60.8	0.6	42.5	50.9	66.5	0.9	45.8	50.3	60.7	1.1
5	40.6	48.1	64.7	0.8	41.8	50.8	67.1	1.0	41.5	51.6	63.1	1.2	41.4	48.4	65.6	1.2
7	42.7	49.5	62.7	1.1	45.6	53.5	67.4	1.1	41.6	47.4	66.1	1.3	41.0	50.3	64.6	1.3
14	40.6	49.1	64.7	1.6	43.7	54.7	65.9	1.2	41.6	49.7	64.8	1.4	42.7	51.6	66.8	1.4

时间(d)	5				6				7				8			
	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
糊化	55.6	64.3	72.3	5.9	56.9	63.7	76.1	5.3	55.8	65.6	75.7	5.3	55.8	64.9	75.4	4.6
1	48.9	54.1	66.1	0.2	48.5	57.2	59.0	0.1	43.1	46.6	56.6	0.1				
3	41.7	48.7	59.1	0.7	41.0	50.7	60.1	0.6	44.7	50.7	63.7	0.4	43.4	48.8	62.2	0.5
5	41.3	49.8	67.3	0.9	40.7	45.2	57.7	0.7	42.7	50.9	64.2	0.8	41.7	47.1	60.8	0.6
7	41.6	47.4	66.1	1.1	43.3	49.6	62.4	0.8	41.3	49.1	62.7	1.0	43.3	51.3	65.9	0.9
14	41.9	50.6	67.1	1.3	44.5	50.8	68.8	1.1	42.7	52.4	65.8	1.5	45.2	52.9	67.9	1.2

注：空格表明此处无热焓变化；熔融峰的起始温度 T_o，顶点温度 T_p，终点温度 T_c。

表4 不同品种小麦淀粉和面粉最大回生度 DR
Table 4 Maximum degrees of retrogradation of different wheats species

	1	2	3	4	5	6	7	8
DR _s	50.6	64.6	59.6	62.5	66.2	56.5	67.2	77.5
DR _f	26.2	22.6	31.1	23.7	22.0	20.8	28.3	26.1

注：DR_s 为小麦淀粉最大回生度，DR_f 为面粉最大回生度。

表5 不同品种小麦淀粉和面粉回生的 Avrami 参数
Table 5 Avrami parameters of different wheats species

	ns	ks	rf	kf	R ² _s	R ² _f
1	1.90	0.049	1.88	0.060	0.999	0.954
2	1.02	0.119	1.36	0.197	0.970	0.870
3	1.03	0.362	1.38	0.216	0.941	0.943
4	1.97	0.028	0.53	0.185	0.996	0.952
5	1.28	0.063	1.25	0.157	0.892	0.983
6	1.17	0.097	1.22	0.136	0.968	0.998
7	2.08	0.025	1.32	0.081	0.983	0.999
8	1.36	0.050	1.04	0.153	0.982	0.777

注：ns、ks、R²_s 和 nf、kf、R²_f 分别为小麦淀粉和面粉的 Avrami 指数、速率常数和回归相关系数平方。

接近于 1 外，8 号面粉的 R²=0.777，原因除了实验误差外还可能是 Avrami 方程作为一个经验公式有其局限性，取点的密度和范围不同^[12-13]，得到的参数也会不同。

表 6 中，淀粉与面粉的糊化热焓值 ΔH_s 和 ΔH_f 均与直链淀粉含量有着较显著的负相关，与 Sasaki 等人的研究结论^[8]是一致的，相关系数分别为-0.672 和-0.750，说明两种体系中，直链淀粉含量越高，体系中结晶部分越低，不定形区越多。面粉体系中蛋白质含量 Pro 与 ΔH_f 成负相关，其相关系数为-0.587。面粉中的蛋白质由于其含量较小而使其的变性热焓在 DSC 上不能

表6 直链淀粉含量与面粉蛋白质含量与 DSC 糊化参数的 Pearson 双变量相关分析

Table 6 Pearson correlations between amylose and protein contents with gelatinisation enthalpy

ΔH _s	ΔH _f	直链淀粉含量	蛋白质含量
ΔH _s	1		
ΔH _f	0.562	1	
直链淀粉含量	-0.672	-0.750(*)	1
蛋白质含量	-0.587	1	

注：ΔH_s 和 ΔH_f 分别是小麦淀粉与面粉糊化热焓值。

显示^[5]，但是面筋蛋白质，也包括戊聚糖，能与面粉体系中的淀粉竞争自由水，导致淀粉吸收的自由水减小，其糊化热焓值减小^[9]；面粉中的 Ca²⁺ 和 Fe²⁺ 等矿物质也能阻止淀粉的糊化^[10]。从表 2 和表 3 数据比较看出，面粉的糊化热焓值 ΔH_f 较淀粉的糊化热焓值 ΔH_s 低，面粉的糊化峰值 T_{o_f} 温度较淀粉的 T_{o_s} 也均有一定的提高，也说明面粉体系相对淀粉较难糊化。

表 7 中，ns 与 ks、nf 与 kf 均成较显著的负相关，相关系数分别为-0.719 和-0.504，说明回生速率受到晶体成核方式的影响显著；而 nf 与 ns、kf 与 ks 均成一定的正相关，相关系数分别为 0.871 和 0.557，说明小麦淀粉和面粉的回生本质上较一致；直链淀粉含量与 ns 和 nf 均成较弱的负相关，相关系数分别为-0.318 和-0.413，而与 ks 和 kf 成较显著的正相关，相关系数分别为 0.554 和 0.865，这与姚远等人对大米淀粉及粉的研究结论一致^[3]，结合表 5 数据可以看出，直链淀粉含量越大，两种体系中的支链淀粉成核方式趋向于一次成核^[3]，而直链淀粉在支链淀粉回生体系中可能作为成核中心物质。面粉体系中的蛋白质含量与 nf 和 kf 分别成弱的正相关和较显著

表7 直链淀粉含量与面粉蛋白质含量与 Avrami 参数间的 Pearson 双变量相关分析
Table 7 Pearson correlations between amylose and protein contents with Avrami parameters

	ns	rf	ks	kf	直链淀粉含量	蛋白质含量
ns	1					
rf	0.871**	1				
ks	-0.719*	-0.822*	1			
kf	-0.505	-0.504	0.557	1		
直链淀粉含量	-0.318	-0.413	0.554	0.865**	1	
蛋白质含量		0.176		-0.707*		1

注：表中符号意义同表5和表6。

的负相关，相关系数分别为0.176和-0.707，说明蛋白质对面粉体系中支链淀粉回生的成核方式没有太大的影响，而对与回生速率的影响可能是通过与淀粉对自由水的竞争，而导致淀粉含水量的降低，支链淀粉回生时与其形成氢键的水分子减少，使支链淀粉回生速率降低。

表8 直链淀粉含量和面粉蛋白质含量与最大回生度的 Pearson 双变量相关分析

Table 8 Pearson correlations between amylose and protein contents with degree of retrogradation

	DRs	DRf	直链淀粉含量	蛋白质含量
DRs	1			
DRf	0.044	1		
直链淀粉含量	0.458	0.631	1	
蛋白质含量		0.123		1

注：表中符号意义同表1和表4。

表8中，最大回生度DRs和DRf与直链淀粉含量的相关系数分别为0.458和0.631，DRf与蛋白质含量成相关系数为0.123的弱相关。这也表明，直链淀粉作为成核中心物质的可能。表4数据为两种体系的最大回生度DR，淀粉的DRs明显地大于面粉的DRf，原因可能是面筋蛋白与戊聚糖等组分的存在分散了淀粉凝胶体系，使得支链淀粉的结晶中心较分散，导致面粉回生度减小。另外，在制作淀粉的过程中，体系中A型淀粉和B型淀粉的含量和微观结构发生了变化，而在面粉的存储过程中酶的作用对淀粉的结构有一定的影响，在糊化过程中，其他成分与淀粉对水的竞争使在回生过程中淀粉能结合水含量减小；面粉中有着游离脂肪，在糊化过程中，游离脂肪与直链淀粉结合，而产生更多的直链-脂质结合物，直链-脂质结合物螺旋结构与堆积形态与支链淀粉结晶体有着较大的差异^[11]，不易作为其结晶中心。这些因素都能导致面粉的回生度变小。我们推测蛋白质及戊聚糖等其他成分不能作为结晶中心，而直链淀粉为结晶中心。对于回生后的体系，其再糊化温度参数，包括T_o、T_p、T_c均较原来的体系低，说明回生后的结晶度较原始体系的低。

3 讨论

本文通过DSC初步探讨了直链淀粉和蛋白质的含量对小麦淀粉和面粉体系的糊化和回生的影响。需要进一步解决的问题是：小麦支链淀粉的精细结构，小麦中不同蛋白组分的含量对两种体系热力学特性的影响，以及不同的时间取点对Avrami拟合回生动力行为的适用性。

参考文献：

[1] 丁文平. 大米淀粉回生及鲜湿米线生产的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2003.

[2] MARSH R D L, BLANSHARD J M V. The application of polymer crystal growth theory to the kinetics of formation of the β -amylose polymorph in a 50% wheat-starch gel[J]. Carbonhydrate Polymers, 1988, 8: 301-317.

[3] 姚远. 米制品回生研究[D]. 无锡: 无锡轻工大学, 2000.

[4] WANG X, CHOI S G, KERR W L. Effect of gluten content on recrystallisation kinetics and water mobility in wheat starch gels[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84: 371-379.

[5] OTTENHOF M A, FRHAT I A. The effect of gluten on the retrogradation of wheat starch[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 40: 269-274.

[6] DEL NOBILE M A, MORTORIELLO T, MOCI G, et al. Modeling the starch retrogradation kinetic of durum wheat bread[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 59: 123-128.

[7] RUSSELL P L. The ageing of gels from starches of different amylose/ amylopectin content studied by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Cereal Science, 1987(6): 147-158.

[8] TOMOKO Sasaki. Effect of wheat starch characteristics on gelatinization, retrogradation and gelation peoperties[J]. Japan Agricultural Research Quarterly, 2005, 39(4): 253-260.

[9] LIONETTO F, MAFFEZOILI A, OTTENOR M A, et al. The retrogradation of concentrated wheat starch systems[J]. Starch/Staerke, 2005, 57: 16-24.

[10] KOO H J, PARK S H, JO J S. Gelatinization and retrogradation of 6-year-old Korean ginseng starches studied by DSC[J]. Lebensm-Wiss u- Technol, 2005, 38: 59-65.

[11] TUFVESSON F, WAHLGREN M, ELIASSON A C. Formation of amylose-lipids complex and effects of temperature treatment. part 1. monoglycerides[J]. Starch, 2003, 55: 61-71.

[12] MUA J P, JACKSON D S. Retrogradation and gel textural attributes of corn starch amylose and amylopectin fractions[J]. Journal of Cereal Science, 1998, 27: 157-166.

[13] 赵思明, 熊善柏, 张声华. 淀粉老化动力学研究述评[J]. 农业机械学报, 2000, 31(6): 114-117.