

热分析

作者

帕特里夏 霍伊森

联合利华

研究与开发部
符拉拉丁根, 荷兰

叶鹏, 凯文 梅纳德, 帕特里克 考特尼

珀金埃尔默公司
谢尔顿, 康涅狄格 06484 美国

差示扫描量热仪 在实际食品上的应用

摘要

本文介绍了运用珀金-埃尔默DSC在一些重要食品方面的应用实例，显示了这种技术作为一种工具应用于食品工业的多功能特性。

介绍

食品通常是一个复合体系，包含了各种组成和结构。因此对食品的表征是一种挑战。研究食品可以采用很多分析方法，其中包括了差示扫描量热仪（DSC）¹。DSC是一种热分析技术，它测量的是温度和材料与比热容变化有关的热流，表征它们与时间和温度的关系。这样的测试可以定量和定性提供有关物理和化学变化的信息，包括吸热（能量消耗）和放热（能量产生）过程，或者热容的变化。

DSC特别适合于分析食品体系，因为它们在加工过程中常常要经受加热或冷却。从DSC得到的量热信息可以直接对用于了解食品体系在加工或储存过程中可能经历的热转变。DSC容易操作而且在绝大多数情况下不需要特殊的制样。DSC可以使用的样品盘种类很多，液体和固体食品样品都可以研究。表1中列出了典型的食品样品用DSC可以得到的信息种类。这些实验能用于质量控制（Q/C）和研究与开发（R&D）。DSC的应用可以涉及从疑难排解到新产品开发。

表1 典型的食品样品和DSC在这方面的应用

样品种类	信息类型
油, 脂肪和涂抹酱	熔化的起始温度/结晶/多晶态行为/氧化稳定性
面粉和谷物淀粉	凝沉/凝胶/玻璃化转变Tg
蔬菜粉	玻璃化转变Tg
含有多醣或树胶的面团和凝胶	比热Cp, 熔化和结晶的起始温度和凝胶
蛋白质	变性/聚集

本文中, 列举了食品材料体系的许多样品来说明DSC的多功能性。

油和油脂的DSC

采用加热-冷却-加热的DSC程序, 就可以确定油和油脂的起始温度、熔化焓 (ΔH), 多晶态行为的鉴定和结晶。氧气气氛下的等温法或温度扫描法同样可以用于确定氧化诱导时间 (OIT), 这种情况下氢化蔬菜油要采用加热-冷却-加热方法。有时候样品的额外信息对于数据分析是必要的, 例如, 对于特定的多晶态转变, 可以结合X射线衍射 (XRD)分析提供的信息。绝大多数甘油三酯²存在至少三种结晶形态, α 相, β' 相, 和 β 相, 可以对照它们的X射线衍射图谱来进行识别³。

图1中, 可以观察到经过加热-冷却处理后 α 相的形成。这将会转变为 β' 相, 然后在室温下经过一定时间后部分转为 β 相。在图2中显示的是室温下储存时间长短的影响。放置八天的样品的第一次加热显示一个较好的熔化峰, 因为稳定性略差的 β' 相形成更稳定的多晶组分, 这用XRD也可以得到证实。

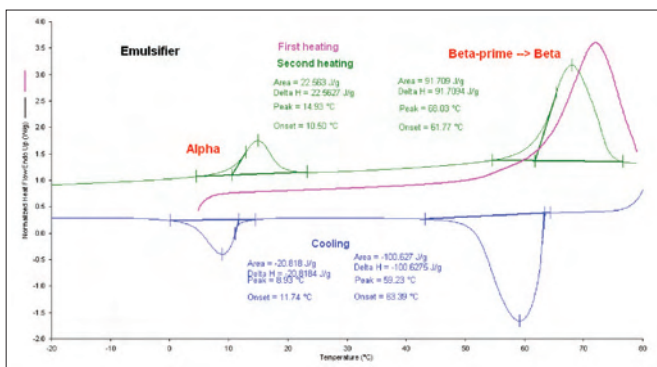


图1 加热对乳化剂的影响

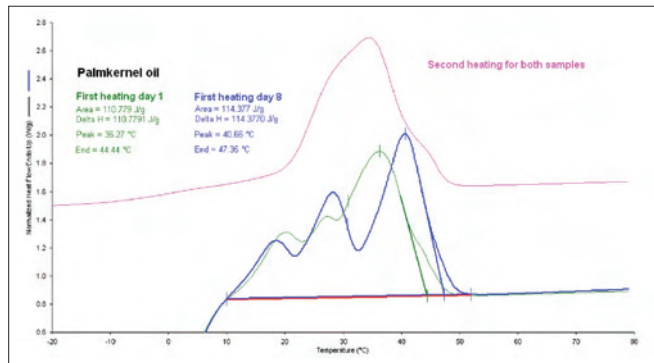


图2 时间对棕榈仁油熔化行为的影响

DSC可以用于研究油脂的相转变和熔程。这是一种用于解释油脂在块体和最终产品中的物理和结构特点的技术。DSC与XRD结合常用来鉴别稳定的 β 相, 这种相会导致最终产品中脂肪的粒状口感。

DSC用于成批产品的比较, 以研究能显示油脂的结晶度差异的熔化行为, 或者最终产品的组成。不同的扫描速率可以用于探究冷却作用对特定油脂的结晶的影响。一个油脂体系的固体油脂含量 (SFC) 可以由一个给定的熔化范围来确定。固体油脂含量值通过DSC加热曲线的部分面积计算得到, 通常在5-60 °C, 可以与核磁共振谱NMR (小核磁Minispec)数据对应。^{4, 5}

要研究油脂或者最终产品的老化, 样品要保持在一个等温温度下来模拟, 例如冰箱环境。将一个新鲜的样品与一个经过一段已知储存时间的DSC图谱进行比较, 可以得到在这个储存条件下的相变信息。

其他研究⁶包括调温以探究使用不恰当的温度以后或者由于室温下发生转变导致对最终产品的影响。调温过程将由食品回暖到15-30 °C之间的温度, 然后冷却到5 °C组成。这些结果可以与储存模量 (G') 相关联。

当在一个产品中需要替代原有的配料油脂时, 需要用DSC研究不同种类的油和油脂的熔化与结晶行为。在工厂或在实验室里, 不同原料在生产过程的不同阶段加入。在不合适的温度加入一种原料会导致其他原料的包裹, 或者可能以颗粒的形式存在于产品中。一个产品的加注温度是非常重要的, 例如, 通过温度控制可研发适宜硬度的产品, 并阻止原料颗粒状情况发生。

食品生产中,有一种通过对原始材料分析的AOCS⁷法,能用于油脂的质量控制。这是一种“指纹”法,样品熔化后以一个预定的扫描速率冷却到一个低的温度。经过一段特定时间的结晶,用预定的扫描速率升温来得到一条升温曲线。

淀粉样品的DSC

淀粉^{8,9},一种主要的结构成形食品亲水性胶体¹⁰,是以线形分子(直链淀粉)为主,还含有枝状(支链淀粉)分子的聚合体混合物。存在于天然淀粉中的少量非碳水化合物(类脂物,磷和蛋白质)同样也发挥它的作用。

淀粉可以用作增稠剂,例如干调味料、速溶汤、蛋黄酱、涂抹酱。淀粉浆糊可以作为稳定剂用于例如速溶敷料剂中的油的乳化。

天然淀粉或改性淀粉用于这些类型的食品产品时相应地会在DSC谱图上显示不同的吸热峰,可以观察到凝沉(重结晶的支链淀粉),糊化(50 < T < 80 °C,取决于淀粉的种类),直链淀粉-类脂物复合(T>100 °C)和直链淀粉重结晶(T>140 °C)。

凝沉只发生在储存于较低温度的加工过(烤过的或者改性过的淀粉)的材料中。凝沉可以从聚合体网络中排出水分,也就是众所周知的凝胶,但它也能引起面团硬化。

支链淀粉和直链淀粉的氢键排布使得水难以穿透进入完整的淀粉颗粒内。当水被加热后,淀粉颗粒膨胀,糊化现象可以观察到。DSC测试发生在颗粒内部的不可逆变化发生的温度。这个过程也可以通过偏光显微镜对加热过程中的样品的观察监测到。

淀粉粉体可以在干燥状态进行分析,以得到纯样品的信息。此外,添加已知数量的水后,关于糊化程度的信息可以得到。所用水量的多少可以影响凝胶化程度和峰的形状。有低的和中等含水量的样品显示多个熔化吸热峰。糊化信息能用于确定例如用于速溶汤的谷物的必要的温度和时间。如果谷物剩余在产品中的凝胶量太高,会在速溶汤中留下硬的生谷物。

绝大多数淀粉和谷物产品含有类脂物(脂肪),它可以形成支链淀粉-类脂物的复合物。这种复合物在凝胶化过程中形成¹。这也是一个热可逆的复合物,在冷却过程中应该显示一个放热峰。有时,用类脂物改性直链淀粉可以控制最终淀粉的结构。

白饭¹¹由76.5%的淀粉、12%的水、7.5%的蛋白质、1.9%的脂肪和2.1%的微量元素组成。一个天然谷物(图3)和谷物浆(图4)的例子显示存在凝沉和支链淀粉-类脂物的复合物吸热现象。

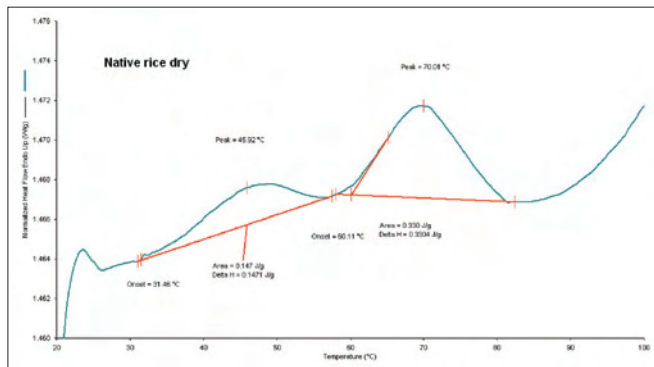


图3 天然谷物干样品显示在45 °C附近有一个凝沉峰,70 °C附近有一个糊化峰。

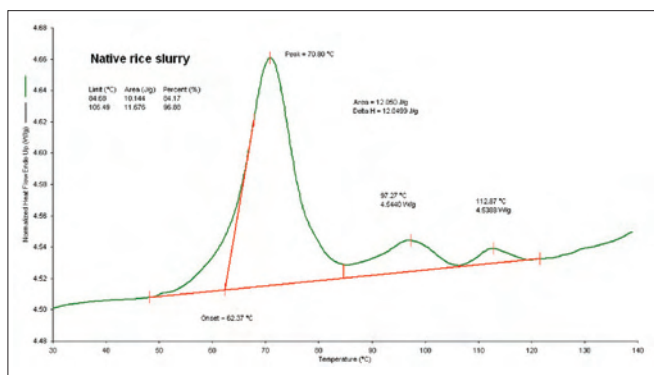


图4 天然谷物湿样品显示在70 °C附近有一个糊化峰,112 °C附近有一些支链淀粉-类脂物的复合峰。

蔬菜粉的DSC

由于食品产品是许多化合物的复合混合物,准确确定它们的玻璃化转变温度常常很困难。对玻璃化转变现象¹²的理解对许多重要粉体的粘结性的成因和粉体可润湿性或溶解性的影响提供了更深的领悟,而这些影响和成因对新产品开发十分重要。食品材料常常含有水,它们有的以自由态存在,有的以键合态存在。自由态水与水分活度(A_w)相关。水的塑化效果会引起对玻璃化转变温度的抑制,从而导致储存过程中物理化学特性和结晶特性的显著改变。水汽和温度效应引起的物理稳定性的削弱会减少流动性,增加结块趋势,并且,在较小规模上,影响其他物理特性,例如色泽。对于无定形物质,只能观察到一个玻璃化转变T_g。储存过程中,粉状的蔗糖在一个给定的相对湿度条件下储存,会经历从无定形到晶态的相转变,这对玻璃化转变温度有影响。

DSC被广泛用于研究玻璃化转变现象。对于以不同水分活度Aw值(湿度)存储的蔬菜粉,起到增塑剂作用的水对玻璃化转变的影响也得到研究。较高的Aw值的样品含有更多的水。图5中显示,随着样品中水分的增加,玻璃化转变移向低温。玻璃化转变的知识与水的活性相结合,对于各种条件下的粉体的物理状态的预测是重要的,通过这些知识可以预期到何种条件下可以从可流动状态到粘稠状,或者相转变到结晶物。

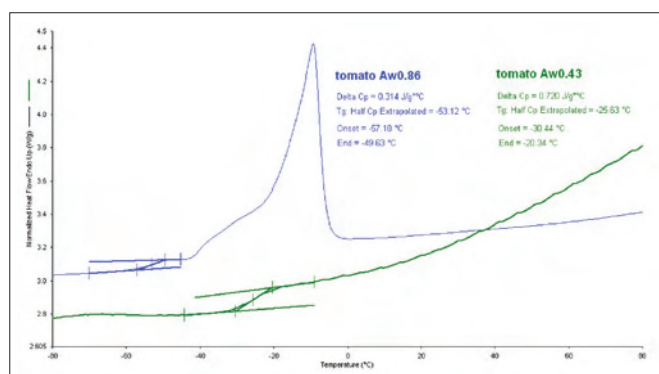


图5 水对土豆的玻璃化转变温度的影响,水分活性0.86还显示一个由于自由水融化引起的吸热峰。

对于蛋白质变性也用DSC进行了深入研究。主要研究¹³了pH值、盐和水解多糖对食物蛋白质的影响。

结论

DSC是一种非常重要的工具,它可以揭示食品体系基本的相组成原理。对于已清晰建立相-组成-功能关系的体系,DSC能为开发新的食品产品做出贡献。

参考文献

1. 食品中的相转变, Roos Y.H., Academic Press, 1995.
2. 脂肪、油和乳化剂的物理特性, Widlak N., AOCS press, 1999.
3. X射线衍射和差示扫描量热仪研究脂肪混合物中 β' → β 转变, Szydłowski-Czerwik, A et al, Food chemistry, 2005, 92, 133-141.
4. 固态脂肪含量的确定: pNMR核磁共振与DSC差示扫描量热技术的对比, Nassu, R.T. et. al., Grasas y Aceites, 1995, V46, N° 6, 337-343.
5. 现代磁共振(第三版) Graham A. Webb, 2006, “时域核磁共振在质量控制中的应用”章节.
6. 调温对发泡乳品奶油力学性能的影响. Drelon, N. et. al., International dairy journal, 2006, 16, 1454-1463.
7. AOCS 官方方法 Cj 1-94, Reapproved 2009, 油脂和油的DSC熔化特性.
8. 食品中的碳水化合物, Eliasson A., CRC press, 2006.
9. 淀粉化学与技术(第三版), Bemiller J., Whistler R., 2009, 第8和20章.
10. 食品中的结构: 半固态食物, McKenna B., CRC, 2003.
11. 多个长度范围内加热处理的谷物的结构和脱水特性, Witec, M. et. al., Food Chemistry, 2010, V120, N4, 1031-1040.
12. 食品中的玻璃态, Blanshard J., Lfillford P., Nottingham University Press 1993.
13. 食品加工过程中的量热学: 食品体系的分析与设计, Kaletunc G., Wiley, 2009.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司
地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编: 201203
电话: 800 820 5046 或 021-38769510
传真: 021-50791316
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。