

冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉结构、理化及消化性的影响

余振宇^{1,2,3,4} 吴宗俊^{1,2,3,4} 徐 慧^{1,2,3,4} 赵忠云^{1,2,3,4} 周裔彬^{1,2,3,4}

(1. 安徽农业大学食品与营养学院, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽省特色农产品高值化利用工程研究中心, 安徽 合肥 230036; 3. 农业农村部江淮农产品精深加工与资源利用重点实验室, 安徽 合肥 230036; 4. 茶树种质创新与资源利用全国重点实验室, 安徽 合肥 230036)

摘要: [目的] 探究球磨处理对高直链玉米淀粉结构、理化及消化性的影响。[方法] 以高直链玉米淀粉(HACS)为研究对象, 分析球磨处理时间对高直链玉米淀粉粒径分布、微观结构、结晶结构、短程有序结构、热力学和消化特性的影响。[结果] 经球磨处理后, 淀粉颗粒被破坏, 表面变得粗糙并出现团聚现象, 颗粒粒径随之增大。随着球磨处理时间的增加, 淀粉的结晶度从 21.02% 下降至 0.03%, “马耳他十字”图案逐渐减弱并消失; 直链淀粉含量由 71.435% 增至 79.285%, 其短程有序性得到提高。在热力学性质方面, 球磨处理后, 淀粉的热稳定性降低。在消化性方面, 球磨处理显著提高了高直链玉米淀粉的消化性。[结论] 冷冻球磨处理可以改善高直链玉米淀粉的理化性质, 提升高直链玉米淀粉的消化性能。

关键词: 高直链玉米淀粉; 冷冻球磨; 结构特性; 直链淀粉; 热性能; 消化性

Effect of freezing ball milling treatment on the structure, physicochemical properties, and digestibility of high-amylose corn starch

YU Zhenyu^{1,2,3,4} WU Zongjun^{1,2,3,4} XU Hui^{1,2,3,4} ZHAO Zhongyun^{1,2,3,4} ZHOU Yibin^{1,2,3,4}

(1. College of Food and Nutrition, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China; 2. Anhui Engineering Research Center for High Value Utilization of Characteristic Agricultural Products, Hefei, Anhui 230036, China; 3. Key Laboratory of Jianghuai Agricultural Product Fine Processing and Resource Utilization, Hefei, Anhui 230036, China; 4. National Key Laboratory for Tea Plant Germplasm Innovation and Resource Utilization, Hefei, Anhui 230036, China)

Abstract: [Objective] To investigate the effect of ball milling treatment on the structure, physicochemical properties, and digestibility of high-amylose corn starch (HACS). [Methods] In this paper, the effect of different ball milling durations on the particle size distribution, microstructure, crystalline structure, short-range ordered structure, thermodynamic properties, and digestibility of HACS were analyzed. [Results] After ball milling treatment, starch granules were disrupted, the surface became rough, and agglomeration occurred, resulting in an increase in particle size. With prolonged milling time, the crystallinity of starch decreased from 21.02% to 0.03%, and the "Maltese cross" pattern gradually weakened and eventually disappeared. The amylose content increased from 71.435% to 79.285%, and the short-range order was enhanced. In terms of thermodynamic properties, the thermal stability of starch decreased after ball milling. In terms of digestibility, ball milling significantly improved the digestibility of HACS. [Conclusion] Frozen ball milling treatment can improve the physicochemical properties and enhance the digestibility of HACS.

基金项目: 安徽农业大学稳定与人才引进项目(编号: rc352008); 安徽省高等学校科学研究重点项目(编号: 2024AH050479); 安徽农业大学茶树种质创新与资源利用全国重点实验室开放基金资助项目(编号: NKLTOF20240123)

通信作者: 周裔彬(1967—), 男, 安徽农业大学教授, 博士。E-mail: zhouyibin@ahau.edu.cn

收稿日期: 2024-06-22 **改回日期:** 2025-03-05

引用格式: 余振宇, 吴宗俊, 徐慧, 等. 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉结构、理化及消化性的影响[J]. 食品与机械, 2025, 41(5): 143-150.

Citation: YU Zhenyu, WU Zongjun, XU Hui, et al. Effect of freezing ball milling treatment on the structure, physicochemical properties, and digestibility of high-amylose corn starch[J]. Food & Machinery, 2025, 41(5): 143-150.

Keywords: high-amylose corn starch; freezing ball milling; structural characteristics; amylose; thermal performance; digestibility

淀粉作为一种广泛存在于谷物、豆类和薯类中的植物多糖,是人类日常饮食中重要的能量来源。因其廉价丰富、再生性、生物相容性和生物降解性等特性,在食品、化工、纺织、制药等行业发挥着越来越重要的作用^[1-3]。高直链玉米淀粉的直链淀粉含量一般占总淀粉的 50%~80%,高直链玉米淀粉有着较强的开发潜力,常被用在食品加工、医药及工业等领域^[3]。相较于普通玉米淀粉,高直链玉米淀粉由于其颗粒结构紧密,不易被水和酶等小分子分解^[4],导致其不利于在淀粉基食品的生产和加工中应用。因此,需要对高直链玉米淀粉进行改性处理。

淀粉改性方法通常分为物理改性、化学改性或酶法改性等,但化学和生物酶改性因工艺复杂,污染性大和成本过高等缺点,限制了它们在淀粉改性中的应用,而物理改性则因其相对安全、绿色,受到越来越多的科学学者的关注^[5-6]。球磨是应用摩擦、剪切、碰撞、撞击等各种机械力改变固体颗粒的微观结构的物理改性方法^[7-8]。球磨处理能改变淀粉的结构和性质,包括淀粉颗粒形态、结晶度、相对分子质量和消化性^[9]。He 等^[10]研究发现,经球磨处理后的淀粉的冷水溶解度、溶解度和透明度得到提高,颗粒形态被破坏。董弘旭等^[11]研究发现,经球磨处理后小麦淀粉颗粒的形貌被破坏,且随球磨时间的增加,其表面逐渐变得粗糙。Soe 等^[12]研究发现,不同球磨时间处理下淀粉的结晶度会有不同程度的降低,从而导致冷水溶解度、溶胀能力和糊化分散黏度出现不同程度的改变。然而,目前关于球磨处理对高直链淀粉理化和消化性的影响研究较少。

研究拟以高直链玉米淀粉为原料,采用球磨工艺对其进行物理改性,考察球磨处理时间对高直链玉米淀粉的结构、理化性质及消化性能的影响,以期为开发新型高直链玉米淀粉改性产品以及拓宽其在功能性食品领域中的应用范围提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高直链玉米淀粉(HACS):荃银祥玉(北京)生物科技有限公司;

α -葡萄糖苷酶:260 U/mL,上海阿拉丁生化科技有限公司;

猪胰腺 α -淀粉酶:12 U/mg,上海源叶生物技术有限公司;

其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

冷冻行星液氮球磨机:YD-YXQM-4L 型,长沙米淇仪器设备有限公司;

偏光显微镜:BHS-2 型,日本 Olympus 公司;

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 6700 型,赛默飞世尔科技公司;

酶标仪:VICTOR Nivo 型,美国 Perkin Elme 公司;

X-射线衍射仪:D/max 型,日本理学电机;

激光粒度分析仪:Mastersizer2000 型,英国 Malvern 公司;

热重分析仪(TGA):TA Q5000IR 型,美国 TA 公司;

冷场发射扫描电子显微镜:S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

激光共聚焦显微拉曼光谱:inVia Reflex 型,英国 Renishaw 公司。

1.3 冷冻球磨处理

将 50 g 高直链玉米淀粉放入冷冻行星液氮球磨机储料罐中,开启液氮以保持球磨过程中罐内温度稳定在 $-18\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,调整转速为 500 r/min,间隔 10 min 调换旋转方向,并暂停 1 min 以避免淀粉过热。将球磨时间分别设定为 20, 40, 60, 120, 180 min,以未经处理的高直链玉米淀粉(HACS)为对照组,分别标记为 HACS-20、HACS-40、HACS-60、HACS-120、HACS-180,获得不同球磨处理时间梯度的高直链玉米淀粉。

1.4 理化特性测定

1.4.1 高直链玉米淀粉粒径测定 配制质量分数为 1% 的淀粉乳液并充分振荡,采用激光粒度分析仪测定高直链玉米淀粉的颗粒大小,分析模型选择通用模型,调节泵速为 2 500 r/min,测量模式为手动测量,选择淀粉为颗粒名称,分散剂为水,用滴管将振荡均匀的淀粉乳液悬浮于纯水中,直到遮光率处于 $10^{\circ}\sim 17^{\circ}$ 时进行测样,每组测完均用纯水对仪器管道进行清洗。

1.4.2 高直链玉米淀粉微观结构观察 将适量样品用导电胶粘贴在载物盘上,用洗耳球吹去多余的样品,喷金 30 s 后置于扫描电子显微镜中分别选择合适放大倍数在 3 kV 的加速电压下进行观察和拍照。

1.4.3 高直链玉米淀粉结晶结构测定 通过 X-射线衍射法(XRD),判断高直链玉米淀粉的晶体类型并计算相对结晶度。取适量淀粉样品平铺在铜片中央,保持样品平整并刮去周边残余部分,将铺有样品的铜片放入 X 射线衍射仪的凹槽中,采取步进扫描法,利用 X 射线的衍射现象测定淀粉的晶体结构。衍射条件:铜靶,扫描速率 $4(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $5^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 。

1.4.4 傅里叶红外光谱测定 根据 Liu 等^[13]的方法并适当修改。准确称取样品 1 mg,将样品与溴化钾于研钵中研磨,混合均匀,并压片。以空气为参比背景,光谱扫描范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 64 次。获

得的所有光谱均在 $1\,200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行基线校正, 然后进行去卷积, 半峰宽度为 19 cm^{-1} , 分辨率增强系数为 1.9。采用在 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,022, 995\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度比值 ($R_{1\,047/1\,022}$) 和 ($R_{1\,022/995}$) 来评估其淀粉的短程有序结构。

1.4.5 拉曼光谱图测定 根据 Wang 等^[14]的方法并适当修改。将样品在室温下平衡 24 h 后, 取少量放于玻璃样品舱中, 用激光发射器扫描样品, 并保持样品与激光光束垂直。参数设置: 激光波长 785 nm, 激光强度 100%, 扫描时间 20 s, 激光波数扫描范围 $3\,200\sim 100\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 3 次。

1.5 直链淀粉含量测定

根据 Chan 等^[15]的方法并适当修改。称取 100 mg 淀粉样品, 与 1 mL 95% 乙醇溶液在锥形瓶中分散混匀, 移取 9.0 mL 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液于锥形瓶中, 混合后在沸水中加热搅拌 10 min, 取出冷却到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 移至 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容并充分摇匀。移取 5.0 mL 样品溶液加入至预先加入大约 50 mL 水的容量瓶中, 加入 1.0 mL 乙酸溶液和 2.0 mL 碘试剂(碘与碘化钾的混合溶液), 定容至 100 mL 后混匀静置 10 min, 在 620 nm 下测定混合液的吸光度。利用直链淀粉标准溶液绘制标准曲线, 计算样品中直链淀粉含量。

1.6 偏光特性测定

根据 Liu 等^[16]的方法并适当修改。将一滴淀粉悬浮液(1 g/100 mL)置于带有盖玻片的载玻片上, 盖上盖玻片后选择合适放大倍数拍摄淀粉的偏光显微图。

1.7 热性能测定

利用热重分析仪来分析高直链玉米淀粉随温度变化的质量损失情况。在固体坩埚中称取少量样品, 置于托盘中, 以氮气作为保护气, 使用空坩埚作为对照。测试条件: 升温范围 $30\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.8 体外消化测定

根据 Englyst 等^[17]和曾凯骁等^[18]的方法并适当修改。准确称取 200 mg 淀粉样品, 配制 20 mL pH 5.2 的醋酸钠缓冲液与样品共同加入锥形瓶中混匀, 在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴下加热 30 min。用纯水配制 14 500 U α -淀粉酶(酶活力 12 U/mg)和 850 U 葡萄糖苷酶(酶活力 260 U/mL)的混合酶溶液 50 mL, 并在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 30 min 后依次取 5 mL 加入到锥形瓶中。在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中酶解 20, 120 min 后, 取出 0.5 mL 酶解液, 立即加入 4.5 mL 无水乙醇使酶灭活, 待反应完全后在 4 000 r/min 下离心 10 min。通过葡萄糖(GLU)试剂盒来测定上清液中的葡萄糖含量。分别按式(1)~式(3)计算快消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)含量。

$$W_{\text{RDS}} = [(G_{20} - G_0) \times 0.9] / T_s \times 100\%, \quad (1)$$

$$W_{\text{SDS}} = [(G_{120} - G_{20}) \times 0.9] / T_s \times 100\%, \quad (2)$$

$$W_{\text{RS}} = 1 - W_{\text{RDS}} - W_{\text{SDS}}, \quad (3)$$

式中:

W_{RDS} ——RDS 含量, %;

W_{SDS} ——SDS 含量, %;

W_{RS} ——RS 含量, %;

G_0 ——样品未发生水解时的葡萄糖量, mg;

G_{20} ——水解 20 min 内释放的葡萄糖量, mg;

G_{120} ——水解 120 min 内释放的葡萄糖量, mg;

T_s ——总淀粉干基的质量, mg。

1.9 统计分析

所得数据取 3 次以上重复试验数据的平均值, 结果表示为平均值 $\pm$ 标准差, 利用 Origin2021 软件绘图, 采用 Statistix 8 对数据进行方差分析以比较数据间的显著性差异。

2 结果与分析

2.1 冷冻球磨对高直链玉米淀粉理化结构的影响

2.1.1 高直链玉米淀粉粒径 不同谷物的淀粉颗粒有其独特的形状和大小。由图 1 可知, 高直链玉米淀粉粒径分布呈多峰分布, 未经处理的淀粉颗粒主要分布在 $2\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, 粒度分布均匀, 并且随着球磨时间的增加, 粒径分布逐渐右移。由表 1 可知, 球磨时间增加到 180 min 时, 粒径分布跨度从 $1.44\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $4.26\text{ }\mu\text{m}$, 并且 $D_{0.1}$ 、 $D_{0.5}$ 、 $D_{0.9}$ 增至 5.01, 13.63, 63.02 μm , 表明球磨处理对高直链玉米淀粉的破坏程度逐渐增大, 这主要是由于冷冻球磨 180 min 后淀粉颗粒破损严重, 比表面积大幅增加, 导致淀粉颗粒具有更多的表面自由能, 小颗粒粘连团聚^[5, 19]。Liu 等^[7]在研究球磨处理玉米淀粉时也发现了类似现象。

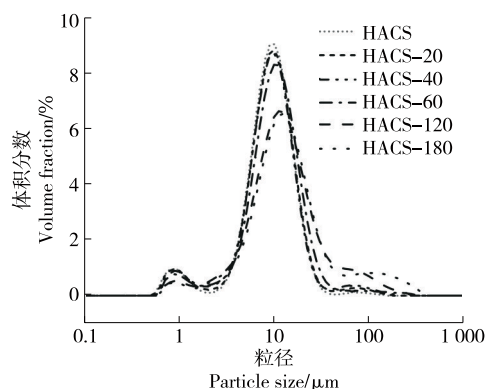


图 1 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉粒径的影响
Figure 1 Effect of freezing ball milling on particle size of high-amylose corn starch

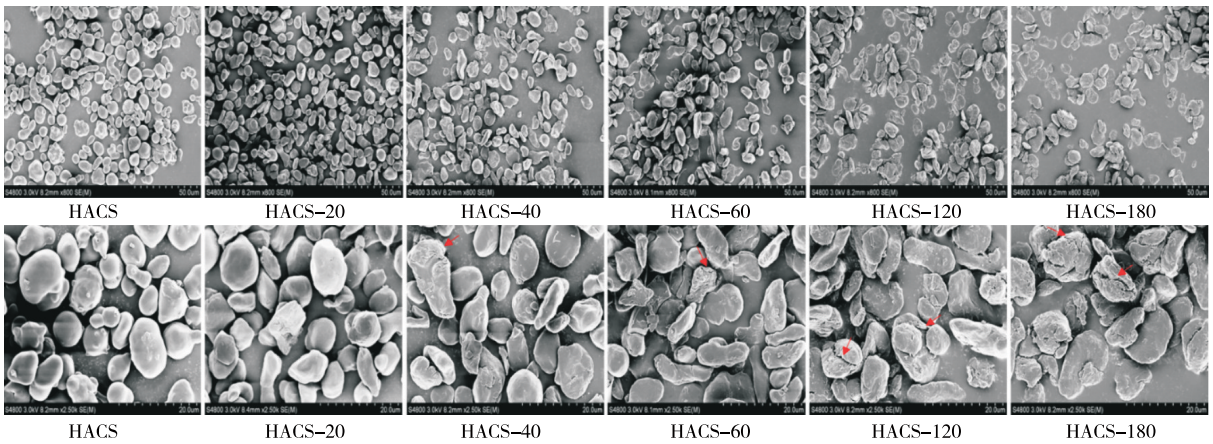
2.1.2 高直链玉米淀粉微观结构 由图 2 可知, 未处理的玉米淀粉颗粒呈椭圆形或不规则形状, 表面光滑。随着球磨时间的增加, 淀粉颗粒表面失去平整度和光滑度, 变

表 1 不同球磨处理时间的高直链玉米淀粉的粒径参数[†]

样品	$D(4,3)$	$D(3,2)$	$D_{0.1}$	$D_{0.5}$	$D_{0.9}$	跨度
HACS	11.13 ± 0.08^c	6.06 ± 0.02^f	4.24 ± 0.01^f	9.79 ± 0.01^c	18.30 ± 0.02^d	1.44 ± 0.02^d
HACS-20	12.39 ± 0.09^d	6.18 ± 0.08^c	4.45 ± 0.00^c	10.04 ± 0.00^d	19.47 ± 0.03^d	1.50 ± 0.00^{cd}
HACS-40	13.14 ± 0.36^{cd}	6.29 ± 0.01^d	4.48 ± 0.01^d	9.97 ± 0.01^d	19.78 ± 0.09^d	1.53 ± 0.01^{cd}
HACS-60	15.00 ± 1.65^c	6.82 ± 0.02^c	4.54 ± 0.00^c	10.83 ± 0.02^c	22.11 ± 0.19^c	1.62 ± 0.09^c
HACS-120	20.75 ± 0.69^b	8.00 ± 0.03^b	4.60 ± 0.00^b	12.70 ± 0.03^b	41.66 ± 1.25^b	2.91 ± 0.09^b
HACS-180	28.78 ± 0.99^a	8.67 ± 0.03^a	5.01 ± 0.01^a	13.63 ± 0.03^a	63.02 ± 4.10^a	4.26 ± 0.29^a

[†] $D(4,3)$ 、 $D(3,2)$ 分别为样品颗粒的体积平均直径和表面积平均直径; $D_{0.1}$ 、 $D_{0.5}$ 、 $D_{0.9}$ 分别为小于等于样品总体积的10%、50%和90%的颗粒体积;同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

得粗糙并出现裂隙。在球磨 40 min 后,淀粉颗粒表面可观察到明显的裂缝和凹槽,这是在球磨处理过程中,淀粉颗粒与研磨介质、罐壁发生的摩擦、碰撞、撞击和剪切等其他机械作用造成的。在此过程中,球磨处理破坏了淀粉的晶体结构,双螺旋结构解离,致使淀粉链中的羟基暴露增加^[20],淀粉颗粒之间粘连从而出现团聚现象,这与粒度分析结果相一致。Sun 等^[21]在研究球磨改性淀粉时也出现类似现象。



上行图放大倍数为 800 倍,下行图放大为 2 500 倍

图 2 冷冻球磨处理的高直链玉米淀粉扫描电镜图

Figure 2 Scanning electron microscopy image of high-amylose corn starch treated by freezing ball milling

2.1.3 高直链玉米淀粉结晶性 由图 3 可知,天然高直链玉米淀粉在 17.2°,18.2°处具有强衍射峰,在 2 θ 为 5.6°,15.0°,22.0°,24.0°处出现较小衍射峰或肩峰,表现出典型的 B 型淀粉特征,说明经冷冻球磨处理后淀粉未发生晶型的改变^[22]。随着冷冻球磨处理时间的延长,衍射峰逐渐消失,在球磨时间为 60 min 时淀粉 XRD 图呈圆弧形,表明冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉的晶体结构造成了严重破坏。由表 2 可知,天然高直链玉米淀粉结晶度为 21.02%,球磨处理 180 min 后,结晶度降至 0.03%,这可能是由于球磨处理过程中淀粉颗粒在机械力作用下破碎,双螺旋结构解离,淀粉从结晶结构转变为无定形状态,淀粉分子间糖苷键断裂,最终导致淀粉晶体结构被破坏^[16,23]。

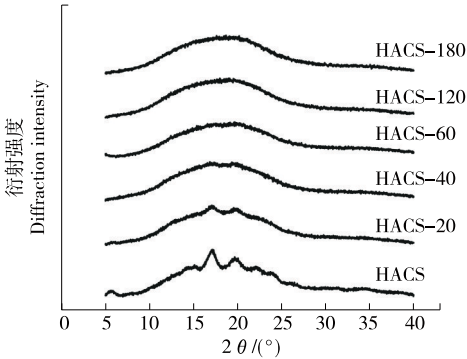


图 3 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉结晶度的影响

Figure 3 Effect of freezing ball milling treatment on the crystallinity of high-amylose corn starch

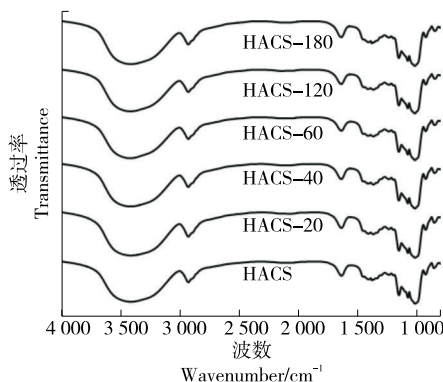
表2 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉结晶度、 $R_{1\,047/1\,022}$ 、半峰全宽(FWHM)的影响[†]

Table 2 Effect of freezing ball mill treatment on the crystallinity, $R_{1\,047/1\,022}$, and full width at half maximum of high-amylose corn starch

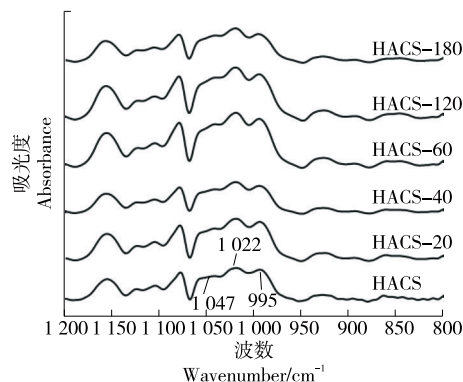
样品	相对结晶度/%	$R_{1\,047/1\,022}$	480 cm^{-1} 处半峰全宽
HACS	21.02±0.86 ^a	0.729±0.010 ^c	26.594±0.070 ^a
HACS-20	8.58±0.06 ^b	0.734±0.010 ^c	24.610±1.610 ^b
HACS-40	3.93±0.13 ^c	0.747±0.010 ^{bc}	24.472±0.180 ^b
HACS-60	2.36±0.15 ^d	0.767±0.020 ^b	23.356±0.110 ^{bc}
HACS-120	0.52±0.16 ^e	0.791±0.010 ^a	22.231±0.050 ^c
HACS-180	0.03±0.01 ^f	0.770±0.020 ^{ab}	25.149±0.620 ^{ab}

[†] 字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

2.1.4 傅里叶红外光谱 由图4(a)可以看出,所有样品



(a) 傅里叶变换红外光谱图



(b) 去卷积处理后红外光谱图

图4 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉红外光谱的影响

Figure 4 Effect of freezing ball milling treatment on infrared spectra of high-amylose corn starch

2.1.5 拉曼光谱分析 图5显示了原高直链玉米淀粉与经不同球磨时间处理的高直链玉米淀粉的拉曼光谱图。研究^[13,24]表明,拉曼光谱图中480 cm^{-1} 处的谱带对淀粉有序结构的变化较为敏感。可以通过480 cm^{-1} 处半峰全宽(FWHM)的值来表征淀粉的短程有序结构。由表2可知,与未经处理的高直链玉米淀粉相比,半峰全宽值从24.610降至22.231后又增至25.149,表明短程有序结构先增加后降低,这可能是淀粉分子双螺旋解体后,部分线性短直链淀粉重排形成更为有序的螺旋结构,导致短程有序结构增加。而180 min球磨处理导致淀粉链过度断裂为不易自组装的短直链淀粉,致使短程有序结构下降。这与傅里叶红外试验结果一致。

2.2 冷冻球磨对高直链玉米淀粉偏光特性的影响

图6为不同球磨时间处理下的高直链玉米淀粉偏光十字图。在偏振光下,高直链玉米淀粉呈完整且明亮的

均没有新峰的出现和特征峰位置的改变,说明不同球磨时间处理的高直链玉米淀粉并没有产生新的化学键和官能团。Liu等^[16]在对球磨糯米淀粉和糯玉米淀粉的研究中指出,1 047,1 022 cm^{-1} 处的红外吸收峰与淀粉中的晶体结构和无定形结构有联系,可以用1 047 cm^{-1} 和1 022 cm^{-1} 处吸光度的比值($R_{1\,047/1\,022}$)来表征淀粉的短程有序性与双螺旋含量的变化。经去卷积处理后的傅里叶变换红外光谱如图4(b)所示。随着球磨时间的增加, $R_{1\,047/1\,022}$ 由HACS的0.729 1逐渐增加到HACS-120的0.790 5后降低为0.769 7。这可能是由于在球磨处理过程中高直链玉米淀粉原始超分子结构被破坏,双螺旋解体,淀粉分子间糖苷键断裂致使支链淀粉被脱去侧链,从而产生大量线性短直链淀粉,容易引起直链淀粉的重排,并自组装形成更为有序的螺旋结构,从而导致淀粉短程有序结构增加,180 min后短程有序性下降,可能是过度断裂的短淀粉链不易重排导致的^[8]。

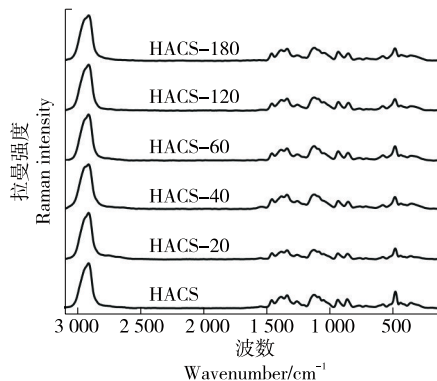


图5 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉拉曼光谱的影响

Figure 5 Effect of freezing ball milling on Raman spectra of high-amylose corn starch

交叉偏光图案,并且大颗粒的双折射略强于小颗粒,表明淀粉颗粒是由结晶区和无定形区组成的半结晶体系^[25]。

球磨处理后,部分淀粉颗粒的双折射减弱甚至消失,当球磨时间增加到 120 min 后,只有少数小颗粒仍保留着偏光十字,表明一定的冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉的晶体结构造成了显著破坏,并且随着时间的增加,颗粒结构破

坏的程度愈发明显。这与 XRD 的结果相一致。此外,如图 6 所示,双折射消失的淀粉颗粒边缘部分仍然明亮,这是因为淀粉颗粒的中心区域是最松散的区域,外围组织排列较为致密,而球磨处理难以破坏淀粉的外围组织^[26]。

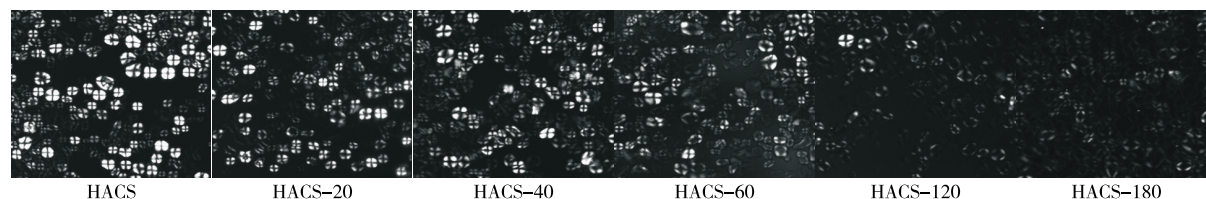
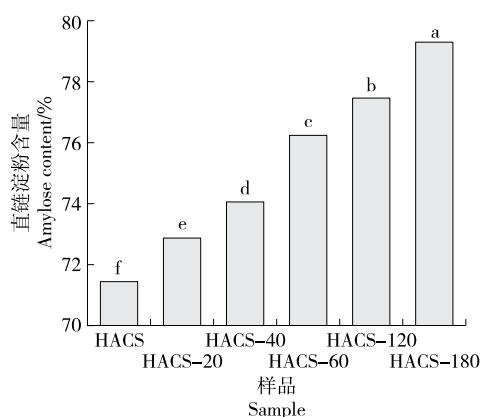


图 6 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉偏光十字的影响

Figure 6 Effect of freezing ball milling treatment on polarized cross of high-amylose corn starch

2.3 高直链玉米淀粉直链淀粉含量

由图 7 可知,天然的高直链玉米淀粉的直链淀粉含量为 71.44%。随着球磨处理时间的延长,淀粉样品的直链淀粉含量逐渐增加。当球磨处理时间达到 180 min 时,直链淀粉含量显著增加至 79.29%,这主要与淀粉颗粒的原始结构在机械力作用下的改变有关。球磨处理严重损坏了淀粉颗粒的晶体结构,使双螺旋结构解离,淀粉分子内的化学键遭到破坏。一方面, α -1,6 糖苷键在球磨的剪切和挤压作用下断裂,支链淀粉被脱去侧链生成短直链淀粉^[27]。另一方面,直链淀粉的 α -1,4 糖苷键同样在球磨处理条件下被破坏,淀粉的长链被切割成许多线性短链,因此,高直链玉米淀粉的直链淀粉含量显著增加^[8,15,28]。



字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 7 不同球磨处理时间的高直链玉米淀粉直链淀粉含量
Figure 7 Amylose content of high-amylose corn starch with different ball milling treatment durations

2.4 高直链玉米淀粉热性能

由图 8(a)可知,淀粉样品的失重共分为两个阶段,在第一阶段的失重曲线为自由水与结合水的失水段,这是淀粉在加热过程中首先经历的变化;随着温度的进一步升高,淀粉进入第二阶段的失重,这主要是由于热降解导

致的淀粉链解离。由图 8(b)可知,高直链玉米淀粉的失重速率曲线有两个明显的峰,其中在 110 °C 之前的峰为脱水阶段,250~390 °C 区间对应于淀粉的分解峰。原高直链玉米淀粉最大质量损失率的温度值出现在 308.49 °C,经过球磨处理 180 min 后,其最大质量损失率温度值降至 305.11 °C,表明经球磨处理后,淀粉的热稳定性降低。这是因为球磨处理会破坏淀粉的晶体结构,使得淀粉分子间的排列变得更为松散,分子间氢键断裂,同时球磨处理产生了大量易被分解的线性淀粉,导致淀粉的热稳定性降低。

2.5 冷冻球磨对高直链玉米淀粉消化性的影响

淀粉可分为 RDS、SDS 和 RS 3 种类型,RDS 定义为 20 min 内消化的淀粉,SDS 定义为 20~120 min 消化的淀粉,RS 定义为 120 min 内未消化的淀粉^[17]。由表 3 可知,原高直链玉米淀粉 RDS、SDS、RS 含量分别为 44.38%, 15.69%, 39.93%,随着球磨处理时间的延长,高直链玉米淀粉的 RDS 含量逐渐上升,由 44.38% 升至 85.75%,而 SDS、RS 含量逐渐下降,分别由 15.69% 和 39.93% 降至 5.11% 和 9.14%。表明冷冻球磨处理显著促进了高直链玉米淀粉的消化。这可能是因为球磨产生的剪切、挤压等机械力作用可以有效打开淀粉颗粒的牢固结构,使得颗粒表面出现明显的裂缝和凹槽,并伴随着结构的松散和颗粒粒径增大,致使消化酶更容易通过淀粉颗粒的缝隙进入颗粒内部,从而有利于 α -淀粉酶水解^[29],因此显著提高了 RDS 含量。另一方面,球磨处理削弱了淀粉链之间的相互作用,导致 RS 和 SDS 的一部分转化为 RDS^[5]。随着球磨时间的延长,淀粉的双螺旋结构被破坏,消化率上升。Liu 等^[29]的研究也发现,球磨处理过程中淀粉分子的有序性降低从而促进 α -淀粉酶水解,加快木薯淀粉的消化。

3 结论

球磨处理破坏了高直链玉米淀粉原有的分子结构,

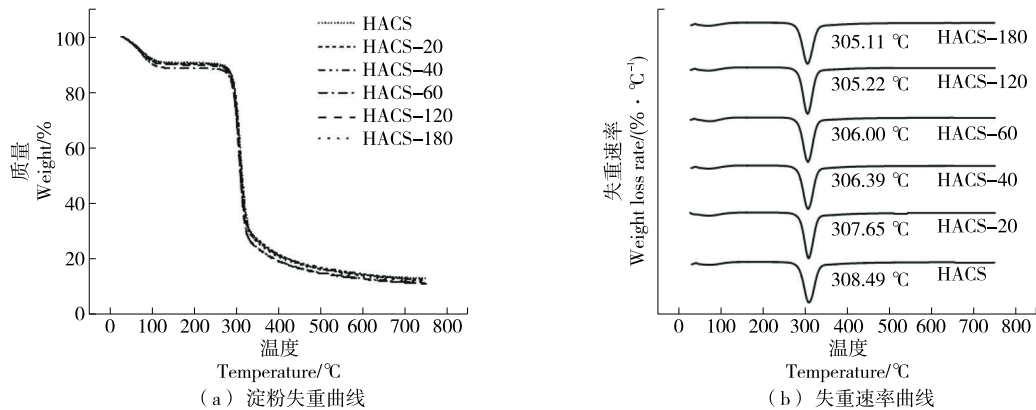


图8 冷冻球磨处理对高直链玉米淀粉热性能的影响

Figure 8 Effect of freezing ball mill treatment on the thermal properties of high-amylose corn starch

表3 球磨时间对高直链玉米淀粉的RDS、SDS和RS含量的影响[†]

Table 3 Effect of milling time on RDS, SDS, and RS content of high-amylose corn starch

样品	快消化淀粉/%	慢消化淀粉/%	抗性淀粉/%
HACS	44.38±0.92 ^f	15.69±0.37 ^a	39.93±0.56 ^a
HACS-20	51.82±0.37 ^e	16.66±1.12 ^a	31.52±1.38 ^b
HACS-40	66.66±1.28 ^d	7.74±0.56 ^b	25.60±0.73 ^c
HACS-60	71.88±0.96 ^c	7.18±0.56 ^b	20.94±1.52 ^d
HACS-120	75.90±0.37 ^b	7.78±0.76 ^b	16.32±0.92 ^e
HACS-180	85.75±1.31 ^a	5.11±0.36 ^c	9.14±0.97 ^f

[†] 同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

淀粉颗粒表面出现裂隙,偏光十字现象消失,同时部分破损的淀粉发生团聚,导致粒径增加。在球磨处理过程中,淀粉晶体结构被破坏,结晶度由21.02%降至0.03%;淀粉分子间的 α -1,6糖苷键与 α -1,4糖苷键被破坏,直链淀粉含量显著增加;并且部分短直链重新聚集形成更为有序的双螺旋,短程有序升高。但是由于球磨处理对高直链玉米淀粉的致密结构造成破坏,使淀粉更易于被淀粉酶水解,提高了淀粉的消化性。因此,冷冻球磨处理可以有效改善高直链玉米淀粉的理化特性,提升高直链玉米淀粉的消化性能,拓展其在食品工业中的应用范围。后续可在冷冻球磨处理制备高直链玉米淀粉复合物方向进行进一步探索,开发具有特定功能性质的淀粉基产品,此过程仍需进一步研究。

参考文献

- [1] BANGAR S P, ASHOGON A O, SINGH A, et al. Enzymatic modification of starch: a green approach for starch applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 287: 119265.
- [2] PRADEEP S, KOOK P J, TAEJIN O. Engineering of microbial substrate promiscuous CYP105A5 for improving the flavonoid

hydroxylation[J]. Catalysts, 2022, 12(10): 1 157.

- [3] LI M, DHITAL S, WEI Y M. Multilevel structure of wheat starch and its relationship to noodle eating qualities[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2017, 16(5): 1 042-1 055.
- [4] HAN X, WEN H, LUO Y, et al. Effects of α -amylase and glucoamylase on the characterization and function of maize porous starches[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 116(9): 106661.
- [5] HAN N, FAN J L, CHEN N, et al. Effect of ball milling treatment on the structural, physicochemical and digestive properties of wheat starch, A- and B-type starch granules[J]. Journal of Cereal Science, 2022, 104: 103439.
- [6] ADEBOWALE K O, AFOLABI T A, OLU-OWOLABI B I. Hydrothermal treatments of Finger millet (Eleusine coracana) starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(6): 974-983.
- [7] LIU T Y, MA Y, YU S F, et al. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2011, 12 (4): 586-593.
- [8] BANGAR S P, SINGH A, ASHOGON A O, et al. Ball-milling: a sustainable and green approach for starch modification[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 237: 124069.
- [9] HUANG Z Q, LU J P, LI X H, et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 128-135.
- [10] HE S H, QIN Y B, WALID E, et al. Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch[J]. Biotechnology Reports, 2014, 3: 54-59.
- [11] 董弘旭, 李萌萌, 关二旗, 等. 球磨处理时间对小麦淀粉理化特性和结构的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 1-7.
- DONG H X, LI M M, GUAN E Q, et al. Effect of ball-milling time on physicochemical and structural properties of wheat starch[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural

- Science Edition), 2021, 42(2): 1-7.
- [12] SOE M T, CHITROPAS P, PONGJANYAKUL T, et al. Thai glutinous rice starch modified by ball milling and its application as a mucoadhesive polymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115812.
- [13] LIU P F, DONG Y H, GAO W, et al. Effects of water/ionic liquid ratios on the physicochemical properties of high amylose maize starch-lauric acid complex[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108134.
- [14] WANG H W, DING J T, XIAO N Y, et al. Insights into the hierarchical structure and digestibility of starch in heat-moisture treated adlay seeds[J]. Food Chemistry, 2020, 318: 126489.
- [15] CHAN C H, WU R G, SHAO Y Y. The effects of ultrasonic treatment on physicochemical properties and in vitro digestibility of semigelatinized high amylose maize starch[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119: 106831.
- [16] LIU C C, JIANG Y, LIU J D, et al. Insights into the multiscale structure and pasting properties of ball-milled waxy maize and waxy rice starches[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 168: 205-214.
- [17] ENGLYST H N, KINGMAN S M, CUMMINGS J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions[J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46: S33-S50.
- [18] 曾凯骁, 王鹏杰, 任发政, 等. 高直链玉米Ⅲ型抗性淀粉制备及其结构和特性[J]. 食品科学, 2022, 43(22): 52-59.
- ZENG K X, WANG P J, REN F Z, et al. Preparation, structure and properties of high-amylose maize type III resistant starch [J]. Food Science, 2022, 43(22): 52-59.
- [19] GONZÁLEZ L C, LOUBES M A, TOLABA M P. Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 155-163.
- [20] HAO Z W, HAN S J, XU H J, et al. Insights into the rheological properties, multi-scale structure and in vitro digestibility changes of starch- β -glucan complex prepared by ball milling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 224: 1 313-1 321.
- [21] SUN C Y, DU K, HE Z X, et al. Liquid nitrogen ball-milled mechanochemical modification of starches with typically selected A, B and C crystal types on multiscale structure and physicochemical properties[J]. Food Chemistry, 2025, 463: 141148.
- [22] 陈旭. 高直链玉米淀粉的形态和糊化行为研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018: 20-23.
- CHEN X. Morphologies and gelatinization behaviours of high-amylose maize starches during heat treatment[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2018: 20-23.
- [23] LU X X, WANG Y, LI Y Q, et al. Assembly of pickering emulsions using milled starch particles with different amylose/ amylopectin ratios[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 47-57.
- [24] MUTUNGI C, PASSAUER L, ONYANGO C, et al. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 598-606.
- [25] TAN X Y, ZHANG B J, CHEN L, et al. Effect of planetary ball-milling on multi-scale structures and pasting properties of waxy and high-amylose cornstarches[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015, 30: 198-207.
- [26] WANG S J, WANG J R, ZHANG W, et al. Molecular order and functional properties of starches from three waxy wheat varieties grown in China[J]. Food Chemistry, 2015, 181: 43-50.
- [27] HUANG Z Q, XIE X L, CHEN Y, et al. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches[J]. Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(1/2): 73-79.
- [28] CZECHOWSKA-BISKUP R, ROKITA B, LOTFY S, et al. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(2): 175-184.
- [29] LIU L Q, AN X Y, ZHANG H, et al. Ball milling pretreatment facilitating α -amylase hydrolysis for production of starch-based bio-latex with high performance[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116384.