

高能球磨对大米淀粉物化特性和结构的影响

豁银强^{1,2}, 王尧¹, 陈江平¹, 刘松继¹, 刘传菊^{1,2}, 聂荣祖^{1,2}, 汤尚文^{1,2*}

(1.湖北文理学院食品科学技术学院, 湖北 襄阳 441053; 2.湖北省食品配料工程技术研究中心, 湖北 襄阳 441053)

摘要: 利用高能球磨机对大米淀粉分别球磨 5 min、10 min、20 min、30 min、60 min、90 min 和 120 min 进行改性处理。利用快速黏度仪 (rapid visco analyser, RVA)、差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC)、激光粒度分析仪、扫描电子显微镜 (scan electron microscopy, SEM)、偏光显微镜 (polarizing microscopy, PM)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD)、傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) 等不同仪器设备表征了球磨处理对大米淀粉糊化特性、热特性、颗粒大小、颗粒表面形貌、结晶结构、结晶特性及分子结构等物化和结构特征的影响。结果表明, 随着球磨时间延长, 大米淀粉峰值黏度、低谷黏度、崩解值、回生值、最终黏度等糊化相关黏度参数及糊化温度均降低, 球磨 30 min 使这些参数分别从 6.80 Pa·s、3.75 Pa·s、3.06 Pa·s、5.35 Pa·s、1.61 Pa·s、81.00 °C 降低至 2.33 Pa·s、0.49 Pa·s、1.84 Pa·s、1.06 Pa·s、0.57 Pa·s 和 69.37 °C, 而随球磨时间进一步延长这些值均趋于平稳; 相转变峰 G 和峰 M1 均随球磨时间延长而减弱, 球磨 30 min 以上使这些峰均完全消失。结构分析表明, 大米淀粉结晶结构随球磨时间延长而不断被减少, 球磨 30 min 以上大米淀粉结晶结构基本被完全破坏; 球磨 5 min 和 10 min 使大米淀粉颗粒发生一定程度的不可逆膨胀, 球磨 20 min 以上导致淀粉颗粒崩解及崩解片段发生聚集结合; 球磨处理改变了大米淀粉的结构和构象特征, 并没有引起新化学键及基团产生。

关键词: 大米淀粉; 高能球磨; 物化特性; 结构

Effects of High Energy Ball Milling on Physicochemical Properties and Structure of Rice Starch

Starch

HUO Yinqiang^{1,2}, WANG Yao¹, CHEN Jiangping¹, LIU SongJi¹, LIU Chuanju^{1,2}, NIE Rongzu^{1,2}, TANG

Shangwen^{1,2*}

(1. College of Food Science and Technology, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China; 2. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Ingredients, Xiangyang 441053, China)

Abstract: The rice starch was milled for 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min 90 min and 120 min with the high-energy ball mill, respectively. The samples were characterized by RVA, DSC, LPA, SEM, PM, XRD, FTIR. The results showed that peak viscosity, trough viscosity, breakdown value, setback value and final viscosity all decreased, which decreased from 6.80 Pa·s, 3.75 Pa·s, 3.06 Pa·s, 5.35 Pa·s, 1.61 Pa·s, 81.00 °C to 2.33 Pa·s, 0.49 Pa·s, 1.84 Pa·s, 1.06 Pa·s, 0.57 Pa·s and 69.37 °C after 30 min of ball milling, respectively, these parameters tapered off with the further prolonging of ball milling time. Peak G and peak M1 for the phase transition both decreased with the increasing of ball milling time, and these peaks completely disappeared after increasing ball milling time up to 30 min. The structural analysis showed that the crystalline structure of rice starch gradually diminished with increasing

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划(B2018154); 湖北省中央引导地方科技发展专项 (2018ZYYD048)

第一作者简介: 豁银强 (1979-) (ORCID:0000-0001-5181-3739), 男, 副教授, 博士, 研究方向为谷物及淀粉结构与特性。E-mail: yinqianghuo@sina.com

*通信作者简介: 汤尚文 (1983-) (ORCID: 0000-0002-4048-8632), 男, 副教授, 博士, 研究方向为淀粉及谷物加工。E-mail: tsw830629@163.com

ball milling time, and that was almost destroyed for over 30 min of ball milling. 5 min or 10 min ball milling caused the irreversible expansion of starch granules to some extent, ball-milling for over 20 min destroyed the starch granules and led them to congregate. The high-energy ball milling mainly changed the structure and conformation of rice starch, but did not form new chemical bonds and groups.

Keywords: rice starch; ball mill; physicochemical properties; structure

中图分类号：TS231 文献标志码：A

DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20190623-277

大米是世界上一半以上人口的主食，我国是世界上最大的大米生产国和消费国，年产大米约2亿吨^[1]。淀粉是大米的主要组分，约占精白米干物质的90%^[2]。大米淀粉具有颗粒小、清淡无味、易消化、消费者易接受等独特的特性，广泛应用于食品及非食品领域^[3,4]。但是，由于易老化、黏度大、冻融稳定性差等缺陷，天然大米淀粉不能满足一些特定产品加工的需要^[5]。为了改善淀粉的物化特性、扩大其应用潜力，人们通常利用物理、化学及生物方法对淀粉进行改性。相对于酶法或化学方法改性，物理改性是一种安全的改性方式，其因不会引入化学试剂或生物试剂而受到人们越来越多的重视^[6]。

球磨是一种物理修饰途径，其利用摩擦、冲击、剪切等联合作用改变淀粉的结构和物化特性^[7]。相对其他淀粉改性方法，球磨处理具有工艺简单、成本低、对环境影响小等优点，是一种新型淀粉改性方法。据报道，球磨处理能够显著降低淀粉的结晶度、提高淀粉的溶解度和消化率^[8]。人们研究了球磨处理对玉米^[8]、马铃薯^[7]、木薯^[9]、大米^[10]等来源淀粉结构和物化特性的影响。这些研究结果表明，球磨处理对淀粉颗粒形貌及大小分布、相对结晶度、分子大小、直链/支链淀粉比及淀粉溶解性等结构和物化特性均产生不同程度的影响。球磨分为高能球磨和低能球磨两大类，目前报道的研究主要利用低能球磨来增加比表面积、降低淀粉的结晶度及颗粒的尺寸大小^[11]。高能球磨机主要利用金属或玛瑙小球进行研磨，通过高速旋转给研磨介质施加较高的能量，进而能够在较短的时间内使处理物料微细化^[12]。高能球磨主要应用于化学和材料领域来活化底物或促进反应^[13]，少量研究将其应用于食品的加工及预处理^[14,15]。高能球磨处理能降低不溶性膳食纤维粒径尺寸、破坏不溶性膳食纤维内部的氢键及结晶结构，进而增加膳食纤维的溶解度和表观黏度^[16]。目前有关高能球磨对淀粉结构和特性的影响还鲜有报道，本文主要研究高能球磨对大米淀粉物化特性的影响规律，并从淀粉结构角度分析阐述其对淀粉特性影响的机理，以期开发具有新型结构和特性的改性淀粉产品，扩大大米淀粉的应用范围。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

早籼稻大米，实验当年收获，购于南漳县泉水堰米业有限责任公司。

KBr（光谱纯），天津市光复精细化工研究所；NaOH 和 HCl 均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Emax 高能球磨仪 德国 Retsch 有限责任公司；TDL-5-A 台式离心机 上海安亭科学仪器厂；TechMaster 快速黏度仪 瑞典 Perten 公司；Q20 差式扫描量热仪 美国 TA 仪器公司；S-4800 扫描电镜 日本 Hitachi 公司；DM2700P 偏光显微镜 德国 Leica 公司；UltraSan PRO 色度仪 美国 HunterLab 公司；Mastersizer 3000 激光粒度仪 英国 Malvern 公司；D8 Advance X-射线衍射仪 德国 Bruker 公司；Nexus470 傅里叶变换红外光谱仪 美国 Thermo Nicolet 公司。

1.3 方法

1.3.1 大米淀粉的制备

使用碱法制备大米淀粉：将 500 g 大米置于小塑料桶内，加入 1 L 蒸馏水，室温浸泡 12 h，将蒸馏水沥出，加入 1 L 0.2% 的 NaOH 溶液，用胶体磨粉碎 10 min。悬浆于室温下电动搅拌 2 h，室温下 3200 g 离心 10 min，去除上清液。向淀粉沉淀中重新加入 1 L 0.2% 的 NaOH 溶液，按上述方式搅拌离心后得淀粉沉淀。向淀粉沉淀中加入 1 L 蒸馏水，用玻璃棒搅拌分散均匀，用 0.1 mol/L 的 HCl 调 pH 至中性。将离心所得淀粉沉淀经水洗、离心 3 次。淀粉沉淀均匀铺在托盘上，置于 45 °C 烘箱中烘 10 h（水分含量 7% 左右）。淀粉块经粉碎后过 80 目筛，用密封袋密封后置于干燥器中室温保存备用。

1.3.2 大米淀粉的球磨处理

精确称取 5.00 g 大米淀粉置于球磨罐中，加入 150 g 钢珠和 50 mL 蒸馏水。球磨时的温度控制在 20~45 °C 之间，转速为 500 rpm，球磨时间分别设置为 5 min、10 min、30 min 及 60 min。球磨完毕后，取部分样品进行粒径和偏光观察，其余样品于室温下 3200 g 离心 15 min，所得淀粉沉淀平铺于不锈钢托盘中，于 45 °C 烘箱中干燥 10 h（水分含量 7% 左右）。干淀粉块经粉碎机粉碎后过 80 目筛，所有样品均用密封袋密封后置于干燥器中室温保存备用。以未球磨处理淀粉作为对照。

1.3.3 大米淀粉糊化特性分析

利用快速黏度仪（RVA）分析淀粉样品的糊化特性。根据 AACCI (61-02.01) 方法稍作修改，淀粉乳浓度调节至 9.43%，淀粉和蒸馏水质量和为 28 g。精确称取相应量的淀粉，置于装有蒸馏水的铝盒内，用旋转桨上下混匀几次，置于快速黏度仪上进行测试。测试程序为：50 °C 保持 90 s，0.2 °C/s 匀速升温，在 95 °C 保持 150 s，然后以 0.2 °C/s 匀速降温，50 °C 保持 90 s。测试前 10 s 转速为 960 rpm，然后维持在 160 rpm。利用 RVA 仪自带分析软件得到峰值黏度、谷值黏度、崩解值、回生值、最终黏度、峰值时间、糊化温度等参数。

1.3.4 大米淀粉热特性分析

精确称取干基基础的淀粉样品 5 mg 左右于差示扫描量热仪专用铝盒中，用移液器添加 2 倍的蒸馏水，密封，置于冰箱内 4 °C 过夜使其完全水化。以空铝盒为参照，进行 DSC 测试。保护气为氮气，吹扫气流 40 mL/min，升温速率 5 °C/min，温度扫描范围为 30~100 °C。

1.3.5 大米淀粉的粒径分析

对照样品用研钵粉碎后过 100 目筛，将适量淀粉样品分散于蒸馏水中，测前超声处理 10 min 使淀粉分散均匀。球磨处理样品在球磨结束后立即进行粒径分析。根据仪器操作说明进行粒径分析测定，得到 D_{10} 、 D_{50} 及 D_{90} 等参数，通过如下公式计算粒径分布跨度（span）。

$$\text{span} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

D_{10} 和 D_{90} 分别代表小于等于该粒径的颗粒体积占样品总体积的 10% 和 90%； D_{50} 为中位径，即有 50% 的颗粒粒径低于此值。

1.3.6 大米淀粉的扫描电镜观察

取适量样品均匀分散在双面胶上，然后粘附于载物架上，用离子溅射仪喷金，置于扫描电镜下观察大米淀粉的表观形貌。

1.3.7 大米淀粉的偏光显微观察

用蒸馏水分散均匀粉碎过 100 目筛的对照样品，球磨处理样品球磨结束后直接进行偏光观察。取适量样品涂抹在载玻片上，盖上盖玻片，置于偏光显微镜下观察，调整并固定光源，选择合适的放大倍数，得到偏光显微图。

1.3.8 大米淀粉的 XRD 测定

利用 X-射线衍射仪（XRD）分析样品的结晶特征。操作电压 40 kV，电流 30 mA，以 Cu 作为靶。分别取不同球磨时间及对照样品大米淀粉少许置于样品架上，扫描速率 10 °/min，收集衍射角 2θ 在 5~45° 范围的衍射数据，得到 XRD 图谱。

1.3.9 大米淀粉的红外光谱测定

分别取适量大米淀粉样品于玛瑙研钵中，将样品与溴化钾按1:100的比例混合，在红外灯下研磨15 min，使溴化钾与淀粉样品混合均匀后压片。将压片置于傅里叶变换红外光谱仪中进行测定，以空气为参比背景，光谱扫描范围为4000~400 cm⁻¹，分辨率为2 cm⁻¹，扫描次数为64次。

1.3.10 数据分析

所有指标均做3次以上独立重复试验。采用SAS 8.0软件对数据进行方差分析以比较数据间的差异性($P<0.05$)。其它数据利用Microsoft Excel 2010处理，结果用平均数与标准误表示，利用Origin 9.0进行图形绘制。

2 结果与分析

2.1 球磨对大米淀粉的糊化特性的影响

图1为不同球磨时间及对照大米淀粉的RVA曲线图。所有样品的RVA曲线总体变化趋势相似，升温初期，所有样品的黏度接近零且变化不明显，当温度升高到一定程度时，淀粉颗粒无定形区受热开始膨胀，引起淀粉乳黏度增加。随着温度进一步升高，淀粉颗粒结晶区开始吸水溶胀，直链淀粉分子从淀粉颗粒渗入到水中形成胶体溶液，引起体系的黏度迅速增加。当淀粉颗粒膨胀与剪切力达到平衡时，体系黏度达到峰值。在最高温度保持一段时间，过度膨胀的淀粉颗粒崩解，体系黏度又降低。随着温度不断下降，淀粉分子热运动减弱，淀粉分子局部区域发生聚集形成三维网络结构，流动阻力增大，表现为黏度又上升^[17,18]。从图1也可以清楚地看出球磨对大米淀粉RVA曲线产生了明显的影响。

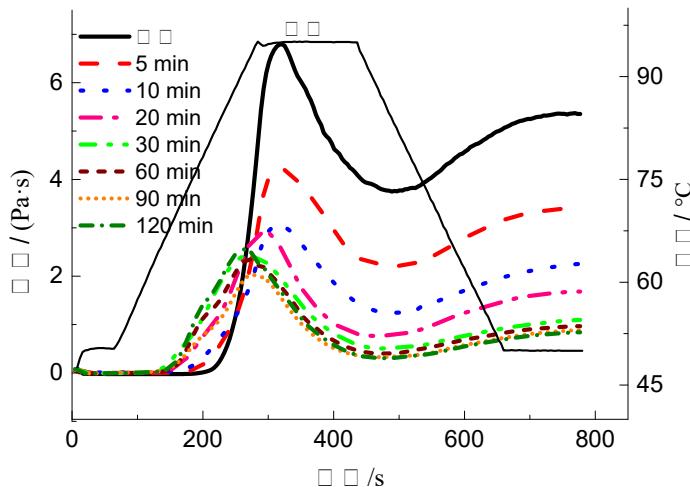


图1 球磨对大米淀粉糊化曲线的影响

Fig. 1 Effect of ball milling on pasting properties of rice starch

表1为球磨处理及对照大米淀粉糊化的特征参数。由表1可知，球磨5 min~30 min范围内，随着球磨时间延长，大米淀粉的峰值黏度(peak viscosity, PV)、谷值黏度(trough viscosity, TV)、崩解值(breakdown, BD)、最终黏度(final viscosity, FV)、回生值(setback, SB)等糊化相关黏度参数均急剧下降，进一步延长球磨时间至60 min，相关参数的变化不显著。球磨5 min和10 min对大米淀粉糊化峰值时间(peak time, PeT)影响不显著，球磨20 min以上样品的糊化峰值时间显著减少，球磨30 min以后样品的峰值时间趋于稳定。球磨时间低于30 min时，大米淀粉的糊化温度(pasting temperature, PaT)随着球磨时间延长而降低，进一步延长到60 min，糊化温度的变化不显著。

表1 球磨对大米淀粉糊化特性参数的影响

Table 1 Effects of ball milling on pasting parameters of rice starch

样品	对照	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	120 min
PV(Pa·s)	6.80±0.04 ^a	4.33±0.10 ^b	3.10±0.05 ^c	2.95±0.03 ^d	2.33±0.00 ^f	2.35±0.02 ^f	2.02±0.04 ^g	2.48±0.13 ^e
TV(Pa·s)	3.75±0.14 ^a	2.32±0.09 ^b	1.29±0.07 ^c	0.77±0.02 ^d	0.49±0.01 ^e	0.40±0.01 ^{ef}	0.33±0.03 ^f	0.30±0.02 ^f
BD(Pa·s)	3.06±0.16 ^a	2.01±0.03 ^c	1.81±0.05 ^{cf}	2.18±0.02 ^b	1.84±0.01 ^{de}	1.95±0.03 ^{cd}	1.69±0.07 ^f	2.18±0.11 ^b
FV(Pa·s)	5.35±0.10 ^a	3.55±0.13 ^b	2.34±0.09 ^c	1.68±0.04 ^d	1.06±0.02 ^e	0.97±0.01 ^{ef}	0.90±0.01 ^{fg}	0.82±0.07 ^g
SB(Pa·s)	1.61±0.06 ^a	1.24±0.03 ^b	1.04±0.03 ^c	0.92±0.02 ^d	0.57±0.00 ^e	0.56±0.00 ^e	0.57±0.02 ^e	0.52±0.05 ^e
PeT(min)	5.40±0.07 ^a	5.40±0.00 ^a	5.33±0.07 ^a	4.98±0.04 ^b	4.51±0.03 ^c	4.55±0.04 ^c	4.52±0.09 ^c	4.47±0.00 ^c
PaT (°C)	81.00±0.07 ^a	76.70±0.05 ^b	74.35±0.05 ^c	69.37±0.03 ^d	68.07±0.06 ^e	68.80±0.48 ^e	68.77±0.43 ^e	68.55±0.05 ^e

注：同一行不含相同字母样品间的差异显著($P<0.05$)。

球磨处理引起大米淀粉糊化相关特征参数均降低，其可能是由于球磨处理破坏了淀粉颗粒结构和结晶区，受损的淀粉颗粒在充分水分存在条件下受热膨胀时更容易崩解，淀粉颗粒在相应温度下膨胀后的有效体积减小，进而表现出特征黏度值降低。球磨处理引大米淀粉的回生值降低，表明球磨处理能够一定程度上减小糊化淀粉老化回生的倾向。球磨处理引起糊化温度降低，其可能是球磨破坏了淀粉颗粒的结晶区，水分子更容易进入淀粉颗粒内部与淀粉分子发生氢键作用，进而引起大米淀粉颗粒在较低的温度下发生膨胀及直链淀粉渗出。

2.2 球磨对大米淀粉热特性的影响

天然淀粉颗粒是一种多晶体系，以束状形式存在的支链淀粉侧链构成淀粉颗粒结晶区，分支点及直链淀粉主要位于颗粒的无定形区。当温度升高到一定程度时，分散于热水中的淀粉颗粒无定形区首先吸水膨胀，随着温度进一步升高，淀粉颗粒晶束解体，该过程伴随着能量变化，在 DSC 图谱上呈现出吸热峰。如图 2 所示，对照大米淀粉样品出现两个明显的吸热峰，5 min 处理样品也表现出两个吸热峰，但峰的强度明显减弱，球磨 10 min 样品的吸热峰极不明显，球磨 20 min 以上样品的吸热峰均消失。小麦、马铃薯、玉米等不同植物来源的淀粉颗粒在一定条件下加热均可能产生两个吸热峰^[19]，通常将其命名为峰 G 和 M1 峰。在含水量有限的体系中，峰 G 和峰 M1 可能分别由于淀粉晶体凝胶化和熔融吸热产生的^[20]；在水分充分的体系中，峰 G 和峰 M1 可能分别与淀粉晶体吸水膨胀和分散溶解有关^[21,22]。

随着球磨时间延长，大米淀粉的峰 G 和峰 M1 均逐渐减弱，并最终消失，表明球磨对淀粉的结晶区产生了显著的破坏作用，进而引起相关结构发生相转变的吸热信号减弱或消失。该结果与偏光显微及 XRD 结果相符合，随着球磨时间延长，大米淀粉的结晶区的有序结构被破坏，即使残留的少量有序结构不能呈现出明显的相转变信号，因此，球磨 30 min 以上样品的 DSC 图谱中并未出现可见的峰。部分研究报道了类似的结果，由于破坏了淀粉的结晶结构及有序排列的双螺旋结构，球磨处理降低了山药豆和木薯淀粉的热焓值^[23]，随着球磨强度加，高粱粉的热焓值也不断降低^[24]。

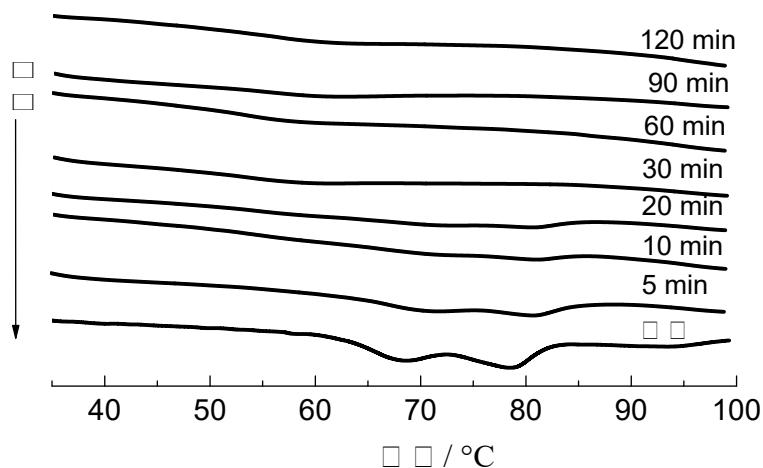


图 2 球磨对大米淀粉 DSC 曲线的影响

Fig. 2 Effect of ball milling on thermal properties of rice starch

2.3 球磨对大米淀粉颗粒大小的影响

图 3 为不同球磨时间和对照大米淀粉颗粒的粒径分布图。从图 3 可以看出，所有样品均表现出单峰分布模式，峰均出现在 $10 \mu\text{m}$ 以下，球磨处理导致淀粉颗粒峰值向大粒径方向偏移。

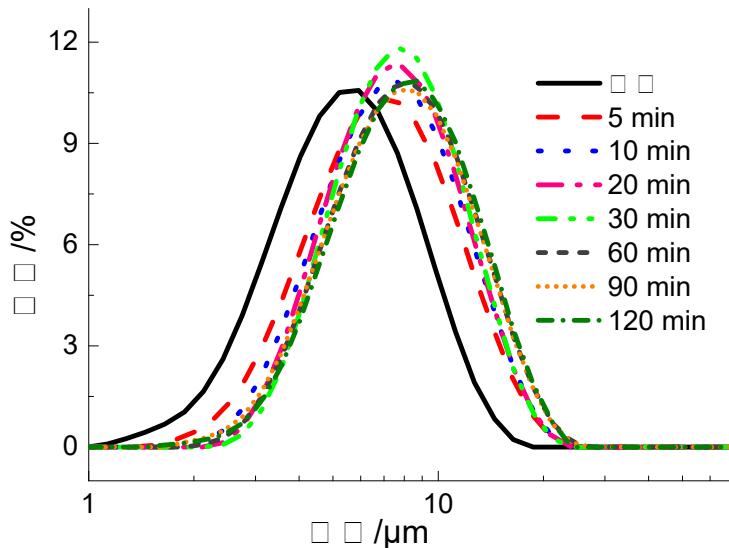


图 3 球磨对大米淀粉颗粒大小的影响

Fig.3 Effect of ball milling on grain size of rice starch

D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和 span 等表征大米淀粉粒径大小分布特征的参数如表 2 所示。从表 2 可以看出，球磨处理引起大米淀粉的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 值均显著增加，且增加幅度随球磨时间延长而加大，相对与对照样品来说，球磨 5 min 样品的相应值分别增加了 0.43、3.78 倍和 0.58 倍，而球磨 60 min 样品的相应值分别增加了 6.83 倍、16.03 倍和 1.72 倍。随着球磨时间延长，span 值呈逐渐减小的趋势，表明球磨处理使大米淀粉的粒径大小更均一。

表 2 球磨对大米淀粉颗粒大小的影响

Table 2 Effect of ball milling on grain size of rice starch

样品	对照	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	120 min
$D_{10} (\mu\text{m})$	$3.05 \pm 0.01^{\text{f}}$	$3.92 \pm 0.02^{\text{e}}$	$4.16 \pm 0.03^{\text{d}}$	$4.61 \pm 0.01^{\text{c}}$	$4.75 \pm 0.05^{\text{a}}$	$4.67 \pm 0.01^{\text{bc}}$	$4.59 \pm 0.06^{\text{c}}$	$4.72 \pm 0.08^{\text{ab}}$
$D_{50} (\mu\text{m})$	$5.75 \pm 0.02^{\text{g}}$	$7.34 \pm 0.01^{\text{f}}$	$7.49 \pm 0.03^{\text{e}}$	$7.99 \pm 0.01^{\text{d}}$	$8.20 \pm 0.01^{\text{c}}$	$8.34 \pm 0.01^{\text{b}}$	$8.43 \pm 0.07^{\text{b}}$	$8.61 \pm 0.05^{\text{a}}$
$D_{90} (\mu\text{m})$	$10.23 \pm 0.02^{\text{d}}$	$13.37 \pm 0.12^{\text{e}}$	$13.37 \pm 0.06^{\text{c}}$	$13.83 \pm 0.06^{\text{b}}$	$13.93 \pm 0.15^{\text{b}}$	$14.87 \pm 0.06^{\text{a}}$	$14.90 \pm 0.10^{\text{a}}$	$15.07 \pm 0.21^{\text{a}}$
Span	$1.25 \pm 0.01^{\text{a}}$	$1.29 \pm 0.01^{\text{a}}$	$1.23 \pm 0.00^{\text{a}}$	$1.15 \pm 0.01^{\text{a}}$	$1.12 \pm 0.02^{\text{a}}$	$1.21 \pm 0.01^{\text{a}}$	$1.22 \pm 0.01^{\text{a}}$	$1.20 \pm 0.04^{\text{a}}$

注：同一行不含相同字母样品间的差异显著($P < 0.05$)。

低能球磨通常引起淀粉粒径减小^[7,25]，其与本研究结果不一致。产生这种差异的可能原因是，低能球磨通常是干法处理，本研究的高能球磨是在水介质中进行的。湿法球磨引起淀粉颗粒结晶区部分破坏，进而引起水分子更多地渗入淀粉颗粒内部与淀粉分子通过氢键结合，引起淀粉颗粒发生不可逆溶胀，表现为短时间球磨处理淀粉颗粒粒径略有增加。随着球磨时间进一步延长，淀粉颗粒崩解为片状结构，其在水溶液中光散射的有效粒径比原淀粉颗粒大，也可能崩解形成的淀粉颗粒残片相互聚集形成了粒径较大的聚集体。进而表现为随着球磨时间延长，样品的粒径不断增大。干法介质中球磨处理，淀粉分子不会发生吸水溶胀及粘连聚集，进而表现为淀粉粒径随着球磨时间延长而逐渐减小。

2.3 球磨对大米淀粉颗粒形貌的影响

图 4 为球磨不同时间及对照大米淀粉的扫描电镜图。从图 4 可以看出，对照大米淀粉颗粒的棱角分明，表面光滑，显示为典型的多面体，该结果与大多大米淀粉表观形貌的研究结果相一致^[26]。球磨 5 min 大米淀粉仍保留着完整的颗粒结构，但部分颗粒的棱角变得模糊，且淀粉颗粒的大小略有增加，其可能是球磨导致淀粉颗粒发生了轻微的不可逆吸水膨胀。球磨 10 min 样品的棱角变得模糊，部分淀粉颗粒崩解。球磨 20 min 以上样品出现较多的破损淀粉颗粒片段，且部分片段聚集在一起。表明球磨处理引起淀粉颗粒发生崩解，溶胀的淀粉颗粒片段相互粘连在一起而聚集成具有较多孔隙的不规则团块。

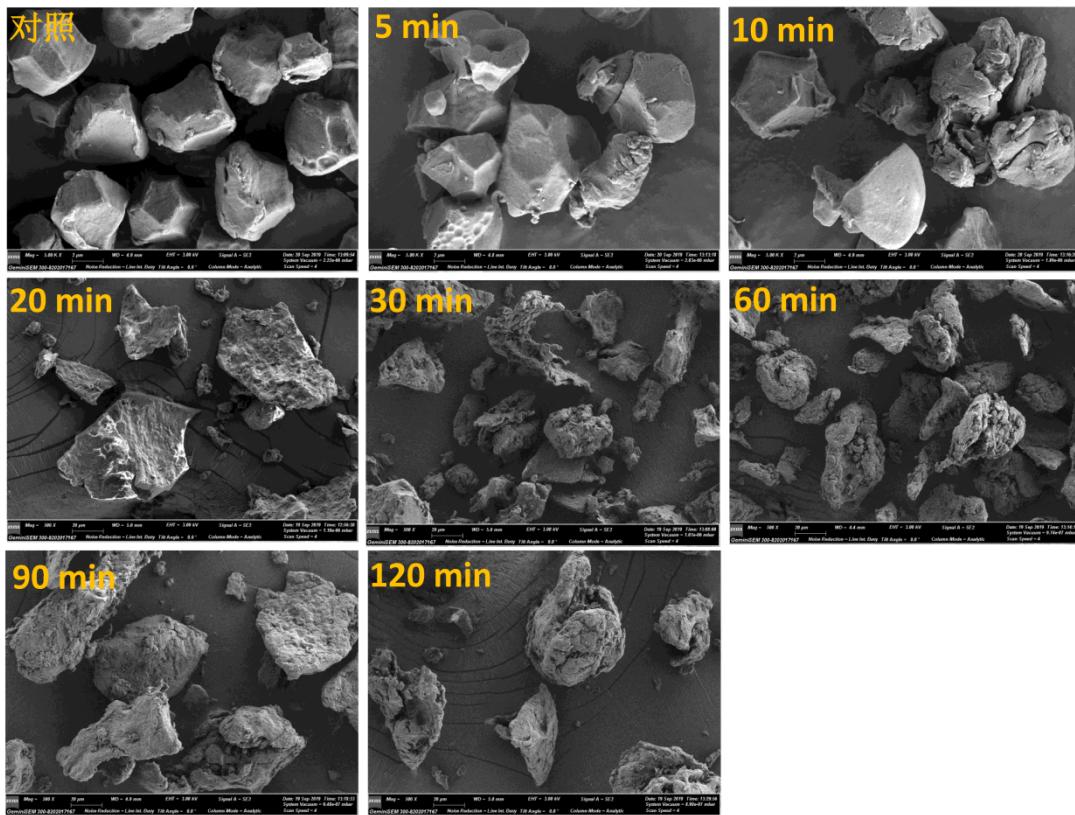


图 4 球磨对大米淀粉扫描电镜图像的影响

Fig.4 Effect of ball milling on scanning electron microscope image of rice starch

2.4 球磨对大米淀粉结晶特性的影响

大米淀粉主要以淀粉颗粒的形式存在，淀粉颗粒由结晶区和无定形区组成的一种半结晶体系。结晶结构和非结晶结构在 XRD 谱图上表现为不同的衍射特征，非结晶区表现为弥散特征，结晶区呈现为尖峰特征^[27]。根据支链淀粉侧链组成双螺旋结构的不同，淀粉可以分为 A、B 和 C 三种晶体类型^[28]。图 5 为不同球磨时间处理及对照大米淀粉的 X 射线衍射图谱。从图 5 可以看出，对照大米淀粉的 X 射线衍射在 2θ 为 15°、17°、18°、20°、23° 出现 4 个明显的衍射峰，且在 17° 和 18° 附近为相连的衍射双峰，表明大米淀粉是 A 型晶体结构，衍射角在 20° 附近出现一个微弱的小峰，表明淀粉中含有与脂质结合的 V 型结晶结构，该结果与大多研究的结果相同^[29,30]。短时间球磨样品的 X 射线衍射图谱与对照样品相似，但其相应峰的强度明显减弱，当球磨时间大于 30 min 以上时，淀粉样品的衍射峰基本完全消失，表明短时间球磨处理对淀粉颗粒的结晶区破坏比较明显，随着球磨时间延长，淀粉颗粒的结晶区被完全破坏，该结果与低能球磨处理淀粉的结果相类似^[7,25]，但对淀粉结晶结构破坏的更为严重。

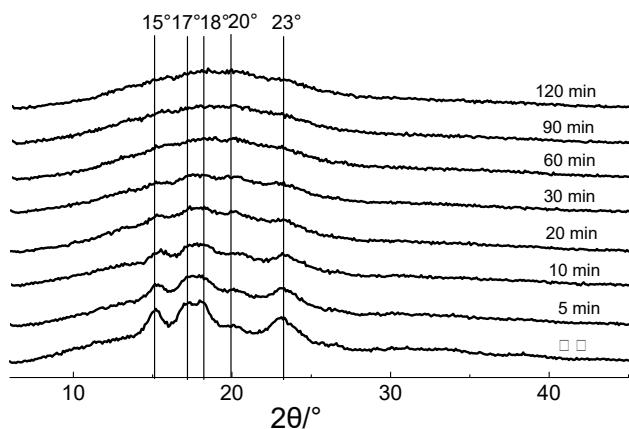


图 5 球磨对大米淀粉 XRD 的影响

Fig.5 Effect of ball milling on XRD pattern of rice starch

利用 peakfit 软件对数据进行拟合分析结果表明, 对照样品的结晶度达到 33.09%, 球磨 5 min 样品的结晶度急剧降低至 27.00%, 球磨 10 min 样品的衍射峰变得极为微弱, 当球磨时间延长到 30 min 以上时, 淀粉的结晶峰基本完全消失, 表明淀粉的结晶结构基本被完全破坏。该结果与偏光及 DSC 结果相符合。

2.5 球磨对大米淀粉偏光特性的影响

图 6 为不同球磨时间及对照大米淀粉的偏光显微图。从图 6 可以看出, 对照大米淀粉呈微小的颗粒状结构, 淀粉颗粒的偏光十字非常清晰, 表明对照样品具有良好的颗粒结构和结晶结构。相比对照样品, 球磨 5 min 和 10 min 样品的颗粒结构和偏光特征变化不明显, 说明球磨 10 min 以内对大米淀粉的颗粒结构和结晶结构破坏相对较小。球磨 20 min 样品就没有明显的淀粉颗粒结构, 且偏光十字明显减少, 表明大部分淀粉颗粒的结晶结构受到不同程度的破坏。球磨 30min 以上样品没有呈现出规则的颗粒结构, 也没有完美的偏光十字出现, 仅有少量的结晶呈现为微弱的亮点, 表明大米淀粉的晶体结构受到了严重的破坏, 该结果与 XRD 结果相符合。

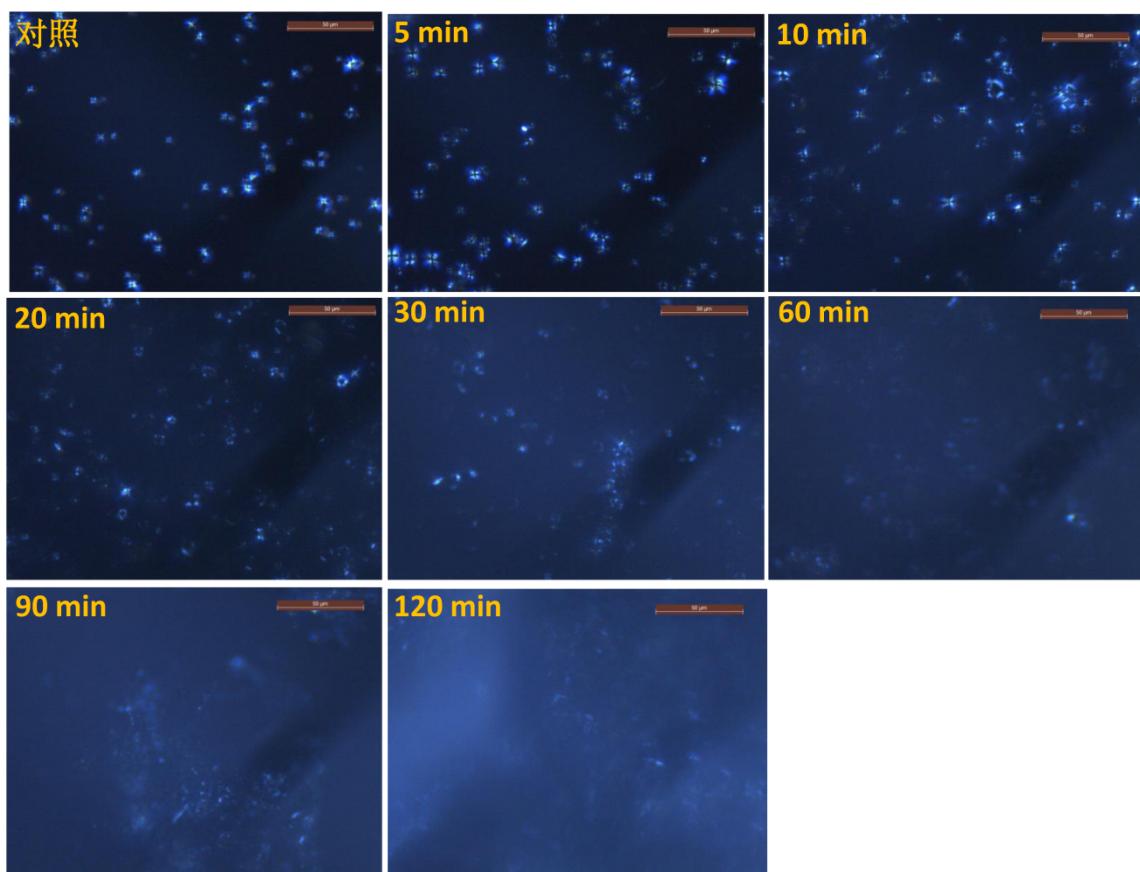


图 6 球磨对大米淀粉偏光图像的影响

Fig. 6 Effect of ball milling on polarized image of rice starch

2.6 球磨对大米淀粉分子结构的影响

图 7 为不同时间球磨及对照大米淀粉的红外光谱图。从图 7 可以看出, 对照和球磨处理大米淀粉图总体特征相似。所有样品在波数 2800~3000 cm^{-1} 区间有一个明显的吸收峰, 其为-C-H 的伸缩振动峰^[31]; 在波数 1600~1700 cm^{-1} 范围内出现一个尖锐的吸收峰, 其为分子内氢键的伸缩振动峰; 在波数 990~1030 cm^{-1} 范围内出现脱水葡萄糖残基 C=O 振动的典型峰^[32]。从图 7 可以看到, 球磨后的大米淀粉红外光谱图中没有新的特征峰出现, 说明球磨处理没有引起大米淀粉产生新的基团, 即球磨处理并没有引起大米淀粉发生显著的化学变化, 大米淀粉特性的改变主要由球磨改变了淀粉的结构和构象引起的。

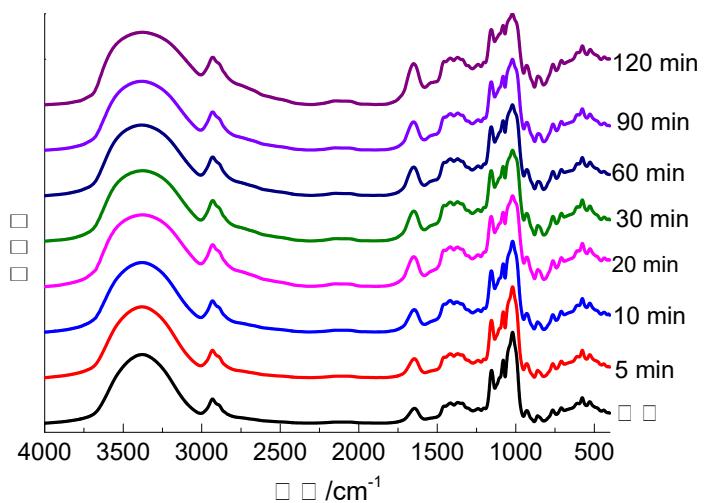


图 7 球磨对大米淀粉红外光谱的影响

Fig. 7 Effect of ball milling on infrared spectrum of rice starch

傅里叶红外光谱常用于分析淀粉分子结构的短程有序性，其短程有序结构包括淀粉结晶区以外的分子螺旋结构。波段 900~1 300 cm⁻¹ 区间的吸收带是由高度耦合的 C=O 和 C-C 振动产生的吸收，该区域对淀粉分子链的有序性和无定型构型的改变非常敏感。可用于分析淀粉的短程有序结构特征。1 047 cm⁻¹ 和 1 022 cm⁻¹ 处的红外吸收分别显示淀粉结晶区和无定形区的结构特征，其比值可表征淀粉颗粒中有序结构与无定形结构的比例^[33]。如表 4 所示，对照大米淀粉在 1 047 cm⁻¹ 与 1 022 cm⁻¹ 波数处吸收强度比值为 0.81，其值比苦荞麦淀粉的低^[34]，表明大米淀粉的短程有序结构相对较低。球磨处理引起大米淀粉的红外指数比值显著增加，且随着球磨时间延长增加幅度不断加大。其可能是球磨破坏了淀粉颗粒内部的结晶区和无定形区，被破坏区域淀粉分子部分区域相互排列形成新的短程有序结构，进而表现为长程有序结构减少而短程有序结构含量增加的结果。

表 4 球磨对大米淀粉红外指数的影响

Table 4 Effect of ball milling on A₁₀₄₇/A₁₀₂₂ of rice starch

样品	对照	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	120 min
A ₁₀₄₇ /A ₁₀₂₂	0.81±0.01 ^a	0.83±0.00 ^b	0.85±0.00 ^c	0.89±0.01 ^d	0.90±0.01 ^d	0.90±0.01 ^d	0.89±0.01 ^d	0.93±0.00 ^c

注：同一行不含相同字母样品间的差异显著($P<0.05$)。

3 结论

高能球磨处理能够显著改变大米淀粉的糊化特性和热特性，随着球磨时间延长，大米淀粉的峰值黏度、谷值黏度、最终黏度和崩解值、回生值等糊化相关黏度参数及糊化温度和热焓值均呈下降趋势。球磨处理引起大米淀粉更容易糊化、受热膨胀的有效体积减小、及改善了大米淀粉糊的抗老化特性。糊化特性的改变主要原因在于，湿介质中短时间高能球磨处理引起淀粉结晶区部分发生无序化，导致淀粉颗粒更容易吸水膨胀，进而表现为糊化温度降低，由于球磨处理引起淀粉颗粒被部分破坏，导致受热膨胀的淀粉颗粒更容易破裂崩解而限制了其受热膨胀的有效体积，表现为糊化相关黏度参数降低。长时间高能球磨处理时，淀粉颗粒发生严重破坏而崩解，部分淀粉分子从淀粉颗粒内部渗出，渗出的淀粉分子在较低温度下即发生水合糊化，残留的淀粉颗粒片段粘结聚集，进而使淀粉样品粒径大小增加，同时表现为偏光十字减弱而结晶度降低，由于渗出的淀粉分子部分区域重新有序排列，而导致淀粉的短程有序结构含量增加。

参考文献：

- [1] HUO Y, DU H, XUE B, et al. Cadmium removal from rice by separating and washing protein isolate[J]. Journal of food science, 2016, 81(6): T1576-T1584. DOI:10.1111/1750-3841.13323
- [2] CHAMPAGNE E T. Rice Chemistry and Technology [M]. 2th ed. St. Paul: AACC Inc., 2004: 109-141
- [3] AMAGLIANI L, O'REGAN J, KELLY A L, et al. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch[J]. Journal of Cereal Science, 2016, 70: 291-300. DOI:10.1016/j.jcs.2016.06.014
- [4] SHEN Y, ZHANG N, XU Y, et al. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked rice starches differential in amylose content[J]. International journal of biological macromolecules, 2019, 128: 775-781. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.01.194
- [5] KUMAR P, PRAKASH K S, JAN K, et al. Effects of gamma irradiation on starch granule structure and physicochemical properties of brown rice starch[J]. Journal of cereal science, 2017, 77: 194-200. DOI:10.1016/j.jcs.2017.08.017
- [6] ASHOGBON A O, AKINTAYO E T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review[J]. Starch - Stärke, 2014, 66(1-2): 41-57. DOI:10.1002/star.201300106
- [7] LV Y, ZHANG L, LI M, et al. Physicochemical properties and digestibility of potato starch treated by ball milling with tea polyphenols[J]. International journal of biological macromolecules, 2019, 129: 207-213. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.02.028

- [8] TAN X, ZHANG B, 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. DOI:10.1016/j.ifset.2015.03.013
- [9] HUANG Z Q, XIE X, 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. DOI:10.1016/j.crci.2007.04.008
- [10] ZHANG Z, ZHAO S, XIONG S. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch[J]. *Carbohydrate polymers*, 2010, 79(2): 341-348. DOI:10.1016/j.carbpol.2009.08.016
- [11] Navarro-Mtz A K, Martinez-Garcia R, Urzua-Valenzuela M, et al. High-energy ball milling treatment of soybean for *Bacillus thuringiensis* culture media[J]. *Journal of bioscience and bioengineering*, 2019, 128(3): 296-301. DOI:10.1016/j.jbiosc.2019.02.010
- [12] AMADOR-RODRIGUEZ K Y, SILOS-ESPINO H, VALERA-MONTERO L L, et al. Physico-chemical, thermal, and rheological properties of nixtamalized creole corn flours produced by high-energy milling[J]. *Food chemistry*, 2019, 283:481-488. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.044
- [13] REN T, YANG S, WU S, et al. High-energy Ball Milling Enhancing the Reactivity of Microscale Zero-valent Aluminum toward the Activation of Persulfate and the Degradation of Trichloroethylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374(15):100-111. DOI:10.1016/j.cej.2019.05.172
- [14] AMADOR-RODRÍGUEZ K Y, SILOS-ESPINO H, VALERA-MONTERO L L, et al. Physico-chemical, thermal, and rheological properties of nixtamalized creole corn flours produced by high-energy milling[J]. *Food chemistry*, 2019, 283: 481-488. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.044
- [15] ULLAH I, YIN T, XIONG S, et al. Effects of thermal pre-treatment on physicochemical properties of nano-sized okara (soybean residue) insoluble dietary fiber prepared by wet media milling[J]. *Journal of food engineering*, 2018, 237: 18-26. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2018.05.017
- [16] ULLAH I, YIN T, XIONG S, et al. Structural characteristics and physicochemical properties of okara (soybean residue) insoluble dietary fiber modified by high-energy wet media milling[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 82: 15-22. DOI:10.1016/j.lwt.2017.04.014
- [17] FITZGERALD M A, MARTIN M, WARD R M, et al. Viscosity of rice flour: A rheological and biological study[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003, 51(8): 2295-2299. DOI:10.1021/jf020574i
- [18] COZZOLINO D. The use of the rapid visco analyser (RVA) in breeding and selection of cereals[J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 70: 282-290. DOI:10.1016/j.jcs.2016.07.003
- [19] WANG S, LIC, YUJ, et al. Phase transition and swelling behaviour of different starch granules over a wide range of water content[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2014, 59(2):597-604. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.06.028
- [20] JOHN W. DONOVAN. Phase transitions of the starch–water system[J]. *Biopolymers*, 1979, 18(2):263-275.DOI: 10.1002/bip.1979.360180204
- [21] WANG S, COPELAND L. Nature of thermal transitions of native and acid-hydrolysed pea starch: Does gelatinization really happen?[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2):1507-1514. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.047
- [22] XING J, Li D, WANG L, et al. Relationship between biphasic endotherms and multi-stage gelatinization of corn starch in excess water[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 81: 335-342. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.04.012
- [23] MARTINEZ-BUSTOS F, LOPEZ-SOTO M, SAN MARTIN-MARTINEZ E, et al. Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz)[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(4): 1212-1220. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.10.043
- [24] PALAVECINO P M, PENCI M C, RIBOTTA P D. Effect of planetary ball milling on physicochemical and morphological properties of sorghum flour[J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 262: 22-28. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2019.05.007
- [25] 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.03.051
- [26] CHEN F, XIE F, LIU P, et al. Structure, thermal stability and suspension rheological properties of alcohol-alkali-treated waxy rice starch[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2019, 134: 397-404. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.05.009

- [27] 韩文芳, 熊善柏, 李江涛, 等. 糯米淀粉的晶体性质和糊化特性[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(8):48-53. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2015.08.009
- [28] ZHANG B, CHEN L, LI X, et al. Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: A structure-functionality relationship[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 50: 228-236. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.05.002
- [29] HE S, QIN Y, WALID E, et al. Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch[J]. Biotechnology Reports, 2014, 3: 54-59. DOI:10.1016/j.btre.2014.06.004
- [30] 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. DOI:10.1016/j.ifset.2011.06.009
- [31] TEIXEIRA B S, GARCIA R H L, TAKINAMI P Y I, et al. Comparison of gamma radiation effects on natural corn and potato starches and modified cassava starch[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 142: 44-49. DOI:10.1016/j.radphyschem.2017.09.001
- [32] WANI I A, FAROOQ G, QADIR N, et al. Physico-chemical and rheological properties of Bengal gram (*Cicer arietinum* L.) starch as affected by high temperature short time extrusion[J]. International journal of biological macromolecules, 2019, 131: 850-857. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.03.135
- [33] WU J, MCCLEMENTS D J, CHEN J, et al. Improvement in nutritional attributes of rice using superheated steam processing[J]. Journal of Functional Foods, 2016, 24: 338-350. DOI:10.1016/j.jff.2016.04.019.
- [34] 李芮, 李云龙, 侯丽冉, 等. 汽蒸处理对苦荞麦粉物化和结构特征的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(13):148-153. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802 /ts.019047