

冷冻球磨处理前后高粱淀粉理化特性分析

吴宗俊, 赵忠云, 徐慧, 韩嵘峻, 郝宗围, 杜逸群, 肖亚庆, 刘英男, 刘抗, 王永泉, 李诗义, 郑明明,
周裔彬*, 余振宇*

(安徽农业大学食品与营养学院, 农业农村部江淮农产品精深加工与资源利用重点实验室, 安徽省特色农产品高值化利用工程研究中心, 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: 为了探究冷冻球磨处理对高粱淀粉结构和理化特性的影响, 本研究以高粱淀粉为研究对象, 分析不同冷冻球磨时间处理对高粱淀粉粒径分布、微观结构、晶体结构、有序结构、热力学特性和流变学特性的变化。结果表明: 随着球磨时间的增加, 高粱淀粉颗粒被破坏, 粒径减小; 淀粉颗粒的相对结晶度由 17.86% 降至 2.91%, 拉曼光谱 480 cm^{-1} 处的半峰宽度由 16.37 增加至 19.99, 红外吸收峰比值 $R_{1047/1022}$ 由 0.81 下降到 0.75, 短程有序性降低; 在水合性质方面, 高粱淀粉吸水指数显著增加, 从 0.75 g/g 增加到 4.81 g/g。淀粉的峰值黏度和回落值分别从 3 163.00、1 767.33 cp 降至 430 cp 和 842 cp, 淀粉的糊化参数下降, 热焓值 ΔH 从 9.82 J/g 下降到 0.22 J/g。冷冻球磨处理后淀粉的偏光特性逐渐消失, 储能模量与损耗模量均降低。综上所述, 冷冻球磨处理改善了高粱淀粉的糊化特性和稳定性, 该研究结果为冷冻球磨高粱淀粉的实际应用提供了理论依据。

关键词: 高粱淀粉; 冷冻球磨处理; 淀粉结构; 理化性质

文章编号: 1673-9078(2025)09-148-157

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.9.0718

Analysis of Physicochemical Properties of Sorghum Starch before and after Cryogenic Ball Milling Treatment

WU Zongjun, ZHAO Zhongyun, XU Hui, HAN Shengjun, HAO Zongwei, DU Yiqun, XIAO Yaqing, LIU Yingnan,
LIU Kang, WANG Yongquan, LI Shiyi, ZHENG Mingming, ZHOU Yibin*, YU Zhenyu*

(College of Food and Nutrition, Anhui Agricultural University, Key Laboratory of Jianghuai Agricultural Product Fine Processing and Resource Utilization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Anhui Engineering Research Center for High Value Utilization of Characteristic Agricultural Products, National Key Laboratory for Tea Plant Germplasm Innovation and Resource Utilization, Hefei 230036, China)

Abstract: In order to explore the impact of cryogenic ball milling treatment on the structure and physicochemical properties of sorghum starch, this research took sorghum starch as the research object, on the changes in particle size distribution, microstructure, crystal structure, ordered structure, thermodynamic properties, and rheological characteristics of

引文格式:

吴宗俊,赵忠云,徐慧,等.冷冻球磨处理前后高粱淀粉理化特性分析[J].现代食品科技,2025,41(9):148-157.

WU Zongjun, ZHAO Zhongyun, XU Hui, et al. Analysis of physicochemical properties of sorghum starch before and after cryogenic ball milling treatment [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(9): 148-157.

收稿日期: 2024-05-24; 修回日期: 2024-08-22; 接受日期: 2024-08-29

基金项目: 安徽省高等学校科学研究重点项目(2024AH050479); 安徽农业大学稳定与人才引进项目(rc352008); 安徽省重点研究与开发计划项目(2023n06020038; 2023n06020039); 茶树种质创新与资源利用全国重点实验室开发基金项目(NKLT0F20240123)

作者简介: 吴宗俊(2000-), 男, 硕士生, 研究方向: 食品化学、农产品精深加工, E-mail: 1648784727@qq.com

通讯作者: 余振宇(1992-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品化学、农产品精深加工, E-mail: yuzhenyuHF@163.com; 共同通讯作者: 周裔彬(1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学、农产品精深加工, E-mail: zhouyibin@ahau.edu.cn

sorghum starch subjected to cryogenic ball milling for different time periods were analyzed. The results showed that with the increase of milling time, the sorghum starch granule was disrupted and the particle size decreased; The relative crystallinity of starch granule decreased from 17.86% to 2.91%, the half-peak width of the band at 480 cm^{-1} in the Raman spectrum increased from 16.37 to 19.99, and the ratio of the infrared absorption peaks $R_{1047/1022}$ decreased from 0.81 to 0.75, indicating a decrease in short-range molecular order. Regarding the hydration properties, the water absorption index of sorghum starch notably increased from 0.75 g/g to 4.81 g/g. The peak viscosity and setback values of starch decreased from 3 163.00 cp and 1 767.33 cp to 430 cp and 842 cp, respectively. The gelatinization parameter of starch exhibited a decrease, with the enthalpy value ΔH decreasing from 9.82 to 0.22 J/g. Following the cryogenic ball milling treatment, the birefringent characteristics of starch gradually diminished then disappeared, and both the storage modulus and loss modulus decreased. The results of this research provide a theoretical foundation for the practical application of cryogenically ball-milled sorghum starch.

Key words: sorghum starch; frozen ball milling treatment; starch structure; physical and chemical properties

高粱, 也被称为蜀黍, 是当今世界上一种重要的杂粮作物, 我国的高粱种植地主要分布华北和华东地区。高粱籽粒主要由淀粉、蛋白质、脂肪和矿物质等营养成分组成, 同时其内部含有多种酚酸和缩合单宁, 如原儿茶酸、阿魏酸、香豆酸等^[1,2], 在人体中可以有效抑制小肠内淀粉酶的活性, 对预防糖尿病等慢性疾病起到重要作用^[3]。食品行业中高粱主要用于酿酒、酿醋、制糖及饲料^[4]。高粱籽粒中含量最高的成分是淀粉, 质量分数在 60%~80%^[5]。相比于其他谷物类淀粉, 高粱淀粉具有抗消化性、回生性、凝胶特性等多种功能性质, 高粱淀粉不同的特性差异使其在食品工业和其他化工产业被广泛应用^[6,7]。近些年由于高粱淀粉较高的营养价值, 常作为其他谷物淀粉的替代品应用于食品工业中。

球磨是利用淀粉颗粒间产生的摩擦、冲击、挤压和剪切力等机械力作用, 改变淀粉颗粒多尺度结构和理化性质的物理加工手段^[8]。此法绿色环保且简单, 可作为一种开发深加工淀粉的有效方法^[9]。国内外关于球磨加工在淀粉领域内的研究越来越多, Han 等^[10]研究表明玉米淀粉通过球磨改性时, 冻融脱水收缩程度大幅度提高。Chen 等^[11]发现球磨处理后的藜麦淀粉的油吸收比增加, 吸水性有所改善。Liu 等^[12]对糯米淀粉和糯玉米淀粉进行球磨, 发现球磨破坏了淀粉的结晶结构和双螺旋有序排列, 这些特性使其可能在食品系统中用作稳定剂、添加剂、保湿剂和增稠剂。此外, Lu 等^[13]发现球磨提高了高直链玉米淀粉稳定 Pickering 乳液的能力。而冷冻球磨则是利用液氮降低球磨过程产生的热量, 减少热量对淀粉结构造成的负面影响。郝宗围等^[14]利用冷冻球磨处理糯米淀粉 80 min 后发现淀

粉结构破坏严重, 颗粒间形成较大的团聚, 随着冷冻球磨时间增加, 吸水指数由 2.15 g/g 上升至 7.31 g/g。并且结构的破坏促进了淀粉酶的作用, 增强了糯米淀粉的消化性。冷冻球磨的低温加工的特性似乎更适用于淀粉的改性。

基于此, 该文采用冷冻球磨工艺对高粱淀粉进行改性处理, 在不同冷冻球磨处理时间下观察高粱淀粉理化及流变特性的变化。并深入分析冷冻球磨工艺对高粱淀粉结构、理化性质和流变特性的影响机理, 研究结果对冷冻球磨技术在高粱淀粉精深加工中的技术应用和产品开发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

高粱, 购于锦州市荣强杂粮有限公司; 溴化钾(分析纯), 上海阿拉丁生化科技有限公司; 氢氧化钠(分析纯), 国药集团有限公司。

1.2 仪器与设备

YDQM-60 型液氮冷冻行星球磨机, 长沙米淇仪器设备有限公司; kormes SY-06 破碎机, 佛山福腾宝电器有限公司; 马尔文 2000 型激光粒度仪, 英国 Malvern 公司; Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司; BHS-2 偏光显微镜, 日本 Olympus 公司; S-4800 冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立 Hitachi 公司; D/max X-射线衍射仪, 日本理学电机; RVA-TecMaster 型快速黏度分析仪, 美国 Perkin Elme 公司; DSC 8000 差示扫描量热仪, 美国 Perkin Elme 公司; 激光共聚焦显微拉曼光谱, 英国 Renishaw 公司; DHR-1 旋转流变仪, 美国 TA 仪器公司。

1.3 实验方法

1.3.1 高粱淀粉的提取

取 500 g 高粱籽粒放入 1 000 mL 质量分数 2% 的氢氧化钠溶液中常温浸泡 24 h, 将浸泡过的高粱籽粒打浆, 用自来水多次冲洗, 至水中无法洗出明显颜色, 待室温静置 3 h 后弃上清液, 在 4 500 r/min 下离心 15 min, 除去上层的黄色粘稠液体和暗黄色固体物质, 保存下层白色固体沉淀, 反复水洗沉淀 3 次, 白色沉淀置于托盘中, 在 40 °C 烘箱中干燥, 粉碎后通过 100 目筛即可得到高粱淀粉。

1.3.2 高粱淀粉冷冻球磨处理

将 50 g 高粱淀粉放入仪器罐中, 调整转速为 500 r/min, 间隔 5 min 调换旋转方向, 并暂停 1 min, 将冷冻球磨时间分别设定为 20、40、60、80 min, 以没有处理的高粱淀粉为对照。

1.3.3 高粱淀粉的形态结构测定

1.3.3.1 颗粒形态的观察

使用面签挑取少量样品, 均匀地涂覆在双面胶上, 放入表面处理机中喷金处理 30 s。载物台取出后置于扫描电子显微镜下在 1 000 和 5 000 放大倍数下观察淀粉颗粒。

1.3.3.2 XRD图谱的测定

根据 Ahmad 等^[15]的设计思路, 通过 X-射线衍射法 (XRD), 判断高粱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, 扫描速率设置为 4 °/min, 扫描范围设置为 5°~40° 得到 XRD 图。按照刘敏等^[16]的方法计算样品的结晶度, 并通过 Origin 2021 软件拟合得到。

1.3.3.3 淀粉粒径分布的测定

采用激光粒度分析仪测定高粱淀粉的颗粒大小, 测量模式为手动测量, 选择淀粉为颗粒名称, 分散剂为水, 分析模型选择通用模型, 调节泵速为 2 500 r/min, 用滴管将震荡均匀的质量分数为 1% 的淀粉乳悬浮于纯水中, 直到遮光率在 10°~17° 内, 进行测样, 每组测完均用纯水对仪器管道进行清洗。

1.3.3.4 傅里叶红外光谱图的测定

根据 Lv 等^[17]的方法, 并作适当修改。将淀粉样品与溴化钾粉末以 1:100 (*m/m*) 的比例混合, 置于研钵中研磨后使用压片机压片, 压力大小为

20 MPa。扫描波数范围为 4 000~500 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描 64 次。将获得的所有光谱进行去卷积, 去卷积的波数范围设置在 1 200~800 cm^{-1} , 采用强度比为 1 047 cm^{-1} 和 1 022 cm^{-1} 、995 cm^{-1} ($R_{1047/1022}$) ($R_{1022/995}$) 的比值评估其淀粉的短程有序结构。

1.3.3.5 拉曼光谱图的测定

根据 Wang 等^[18]的方法, 测定样品的拉曼光谱。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, 并保持样品于激光光束垂直。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 3 200~100 cm^{-1} , 扫描次数 3 次。

1.3.4 高粱淀粉特性的测定

1.3.4.1 吸水指数 (WAI) 测定

取 50 mL 离心管, 加入 0.1 g 高粱淀粉, 并记录各梯度样品与离心管的总质量。向离心管内加入 20 mL 蒸馏水, 在常温下充分搅拌 20 min, 放入高速离心机中, 转速设置为 4 000 r/min, 离心处理 10 min。完成后倒出离心管中的上清液, 称取剩余沉淀和离心管的总质量。

$$W = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

W ——吸水指数, %;

m_1 ——所用高粱淀粉质量, g;

m_2 ——样品与离心管的总质量, g;

m_3 ——剩余沉淀和离心管的总质量, g。

1.3.4.2 糊化特性的测定

先称取 3.0 g 高粱淀粉于 RVA 专用铝盒当中, 再向其中加入 25 mL 蒸馏水, 搅拌混合后置于快速黏度分析仪中。样品在仪器中以 50 °C 的温度保持 1 min, 再通过 12 °C/min 的升温速率加热至 95 °C 后保持 3 min, 之后再以 12 °C/min 的降温速率冷却至 50 °C, 保持 2 min。绘制 RVA 图谱并记录样品的峰值粘度, 终值粘度, 谷值粘度, 沉降值和回落值的变化。

1.3.4.3 热力学性质和热焓值的测定

精准称取 2 mg 的淀粉样品, 移入 DSC 专用铝制固体坩埚中, 并在容器密封前与蒸馏水 (1:3, *m/V*) 混合, 将坩埚密封并在 4 °C 下放置 24 h 以达到完全平衡。在氮气为保护气条件下, 以 10 °C/min 的加热速率对淀粉进行扫描, 扫描温度设置为 30~110 °C, 使用仪器软件获得糊化温度和热焓值 ΔH 。

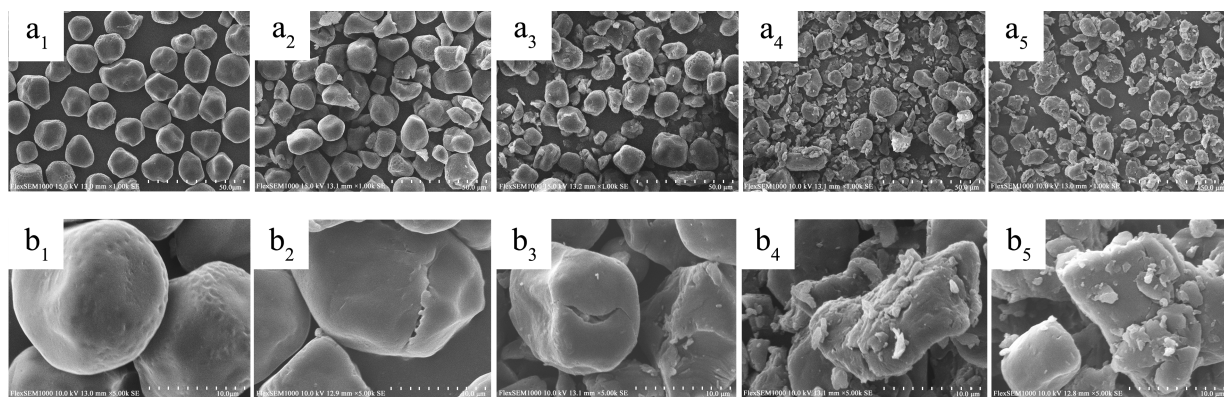


图 1 不同冷冻球磨时间处理高粱淀粉的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy images of sorghum starch treated with different ball milling times

注: (a) 1 000 $\times$; (b) 5 000 $\times$, 下标 1~5 分别为球磨时间 0、20、40、60、80 min 图像。

1.3.4.4 偏光特性测定

称取适量淀粉样品配置成 1% 的悬浮液, 在偏光显微镜下进行观察, 记录并分析各梯度下淀粉颗粒的偏光特性。

1.3.4.5 流变学特性的测定

实验参数根据 Cabrera 等^[19]的方案进行适当调整。称取 3 g 淀粉在烧杯中并加入 25 mL 纯水, 置于 95 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中搅拌 20 min, 待样品充分糊化后冷却至室温, 取少量样品均匀涂抹在感应板上, 通过旋转流变仪来测定冷冻球磨后高粱淀粉的流变学特性。选择流变运行程序为, 温度: 25 $^{\circ}\text{C}$, 频率: 0.1~10 Hz, 应变: 2%。选择 40 mm 的平板夹具, 在振荡模式下记录淀粉样品的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'')。

1.4 统计分析

实验数据利用 Origin 2021 软件绘图。所得数据均至少取三次以上重复实验数据的平均值, 采用 SPSS 26.0 中的单因素检验进行数据的显著性分析, 采用最小显著差异法, 结果表示为平均值 $\pm$ 标准差。 $P < 0.05$ 表示差异显著性。

2 结果与分析

2.1 冷冻球磨对高粱淀粉形态结构的影响

2.1.1 冷冻球磨对高粱淀粉微观结构的影响

通过扫描电子显微镜观察不同冷冻球磨时间处理的高粱淀粉的表观形态。由图 1 可知, 高粱淀粉颗粒主要以无规则多边形为主。大部分淀粉颗粒表面平整光滑, 部分颗粒表面有凹陷。随着冷冻球磨处理时间的增加, 淀粉表面产生裂痕, 甚至出现破

损。在冷冻球磨处理 40 min 后, 淀粉颗粒表面可观察到明显的裂缝和凹槽, 这种变化可能是在冷冻球磨过程中, 淀粉颗粒与研磨球、罐壁发生摩擦、碰撞、撞击、剪切等产生的冲击力造成的^[20]。在冷冻球磨处理 80 min 后部分淀粉颗粒产生团聚。董弘旭^[21]在研究不同冷冻球磨处理时间对小麦淀粉的影响中发现, 随着小麦淀粉的冷冻球磨时间从 0 min 增加到 180 min, 淀粉颗粒发生破裂, 表面变得粗糙, 出现大量小尺寸颗粒, 同时部分小颗粒淀粉发生团聚。

2.1.2 冷冻球磨对高粱淀粉粒径分布的影响

来自不同谷物的淀粉颗粒有其独特的形状和大小, 不同尺寸淀粉颗粒的糊化、回落和酶解性质存在差异^[22]。从图 2 中可以看出, 高粱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 2~35 μm 的范围内之间, 粒度分布均匀, 并且随着冷冻球磨时间的增加, 粒径分布逐渐左移。由表 1 可知, 冷冻球磨时间增加到 80 min 时, $D(0.1)$ 、 $D(0.5)$ 、 $D(4,3)$ 降低至 5.814、15.304、16.699 μm , 表明冷冻球磨处理对高粱淀粉的破坏程度逐渐增大, 淀粉粒径显著降低; 冷冻球磨作用促使高粱淀粉颗粒发生解离与分散, 从而导致高粱淀粉粒径降低, 这与扫描电镜观察的结果相一致。Luciana 等^[23]的研究中也表明冷冻球磨处理会破坏淀粉颗粒, 并产生更小尺寸的颗粒, 淀粉粒径大幅度收敛。而冷冻球磨处理时间从 60 min 增加到 80 min 时, $D(4,3)$ 、 $D(3,2)$ 等值增加, 其原因可能是冷冻球磨 80 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, 小颗粒间发生粘连, 产生了团聚效应, 从而导致平均粒径升高^[13]。

表 1 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的粒径参数 (μm)

Table 1 Grain size parameters of sorghum starch at different ball milling times					
处理时间/min	D (4,3)	D (3,2)	D (0.1)	D (0.5)	D (0.9)
0	23.80±3.76 ^a	18.14±0.49 ^a	12.46±0.37 ^a	18.68±0.08 ^a	29.26±1.01 ^{ab}
20	18.36±0.01 ^{bc}	9.63±0.01 ^c	11.61±0.01 ^b	18.51±0.01 ^a	26.35±0.03 ^b
40	18.20±0.01 ^{bc}	9.17±0.00 ^{cd}	11.21±0.02 ^c	18.42±0.01 ^a	26.23±0.01 ^b
60	15.25±0.45 ^c	8.82±0.11 ^d	4.87±0.01 ^c	14.13±0.35 ^c	27.06±1.09 ^b
80	21.34±4.73 ^{ab}	10.29±0.37 ^b	6.04±0.20 ^d	15.56±0.55 ^b	31.81±4.19 ^a

注：表中 D(4,3)、D(3,2) 代表的是样品颗粒的面积平均直径，同一列数据右肩不同字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$)，下表同。

表 2 不同冷冻球磨时间对高粱淀粉相对结晶度、 $R_{1047/1022}$ 、 $R_{1022/995}$ 、FWHM、热力学特性的影响

Table 2 Effects of different ball milling times on the relative crystallinity, $R_{1047/1022}$, $R_{1022/995}$, FWHM and thermodynamic properties of sorghum starch								
处理时间/min	相对结晶/%	$R_{1047/1022}$	$R_{1022/995}$	FWHM at 480 cm ⁻¹	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
0	17.86±0.01 ^a	0.81±0.01 ^a	0.81±0.07 ^c	16.37±0.13 ^c	65.25±0.94 ^a	70.54±0.11 ^a	80.42±1.35 ^a	9.82±0.86 ^a
20	14.96±0.01 ^b	0.79±0.00 ^b	0.88±0.01 ^d	16.76±0.15 ^c	63.85±0.33 ^a	70.50±0.02 ^a	79.71±4.75 ^a	6.24±0.87 ^b
40	8.46±0.01 ^c	0.77±0.01 ^c	1.07±0.001 ^c	18.58±0.24 ^b	63.79±1.01 ^a	68.66±0.06 ^a	78.55±2.46 ^{ab}	2.61±0.41 ^c
60	6.66±0.00 ^d	0.76±0.00 ^{cd}	1.17±0.03 ^b	18.94±0.29 ^b	64.79±1.92 ^a	69.06±0.46 ^a	73.64±1.36 ^b	0.37±0.16 ^d
80	2.91±0.01 ^e	0.75±0.02 ^d	1.24±0.01 ^a	19.99±0.35 ^a	47.80±3.08 ^b	51.46±3.47 ^b	55.96±2.01 ^c	0.22±0.11 ^d

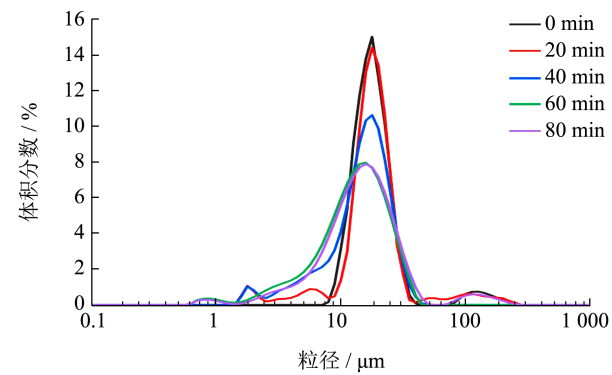


图 2 不同冷冻球磨时间的高粱淀粉粒径分布图
Fig.2 Grain size distribution of sorghum starch at different ball milling times

2.1.3 冷冻球磨对高粱淀粉X-衍射图谱的影响

不同品种的淀粉在 XRD 图谱上呈现出不同的类型，主要有 A 型，B 型和 C 型三种类型^[24]。图 3 为冷冻球磨处理对高粱淀粉 XRD 图谱的影响。如图所示，天然高粱淀粉和冷冻球磨处理后的淀粉均在 15.3°、17.2°、18.2° 和 23° 处具有强衍射峰，表现出典型的 A 型淀粉特征，说明冷冻球磨处理淀粉未发生晶型的改变。从表 2 中可以看出，淀粉的衍射峰强度随着冷冻球磨时间的增加而减弱，淀粉的结晶度由 17.86% 分别降至 14.96%、8.46%、6.66% 和 2.91%，表明高粱淀粉晶体结构受损以及淀粉颗粒

粒中无定型结构的增加。在 Mayumi 等^[24]对冷冻球磨马铃薯淀粉的改性研究中发现，随着冷冻球磨处理时间的增加，马铃薯淀粉的主要衍射峰的衍射强度逐渐减少甚至消失。这可能是由于冷冻球磨处理引起淀粉颗粒有序结构的不可逆扭曲并产生无定形相，淀粉分子内的糖苷键以及淀粉结晶区域内的氢键在机械力的作用下断裂或解离。

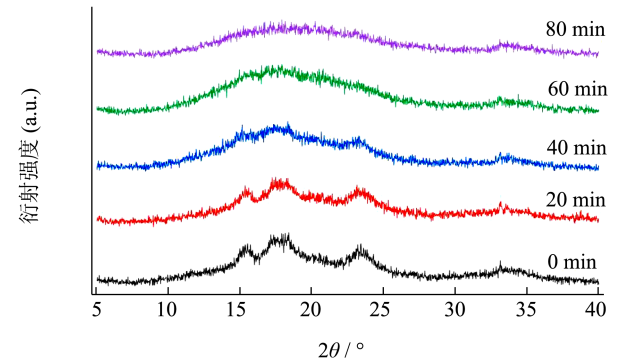


图 3 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of sorghum starch at different ball milling times

2.1.4 冷冻球磨对高粱淀粉红外光谱的影响

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 可以用于检测淀粉的短程有序结构。图 4 是高粱淀粉经冷冻球磨处理前后的红外光谱图。如图 4 所示，所有样品均没有新

峰的出现和特征峰位置的改变,说明不同冷冻球磨时间处理并没有使淀粉分子的化学性质发生改变。研究发现,淀粉在 $1\,047$ 、 $1\,022$ 和 995 cm^{-1} 处的红外吸收峰与淀粉中的晶体结构有联系,吸收峰强度下降表明直链淀粉和支链淀粉的有序和无定形区域比例发生改变,淀粉双螺旋结构和晶体构象被破坏。因此 $1\,047/1\,022\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,022/995\text{ cm}^{-1}$ 处吸光度的比值可以用于表征淀粉的短程有序性与双螺旋含量的变化^[25]。由表2可知,天然高粱淀粉的 $R_{1047/1022}$ 和 $R_{1022/995}$ 的比值均为0.81。随着冷冻球磨时间的增加, $R_{1022/995}$ 上升到1.24, $R_{1047/1022}$ 下降到0.75。表明冷冻球磨处理破坏了淀粉的双螺旋结构,排列紧密的晶体结构因此变得疏松,短程有序性下降,这一结果与XRD图谱分析结果相一致。Soe等^[26]在冷冻球磨处理泰国糯米淀粉的研究也有类似结果,冷冻球磨处理导致淀粉颗粒中有序结构的不可逆变形并产生更多的无定形相,这导致处理过的淀粉颗粒的无序程度增加。

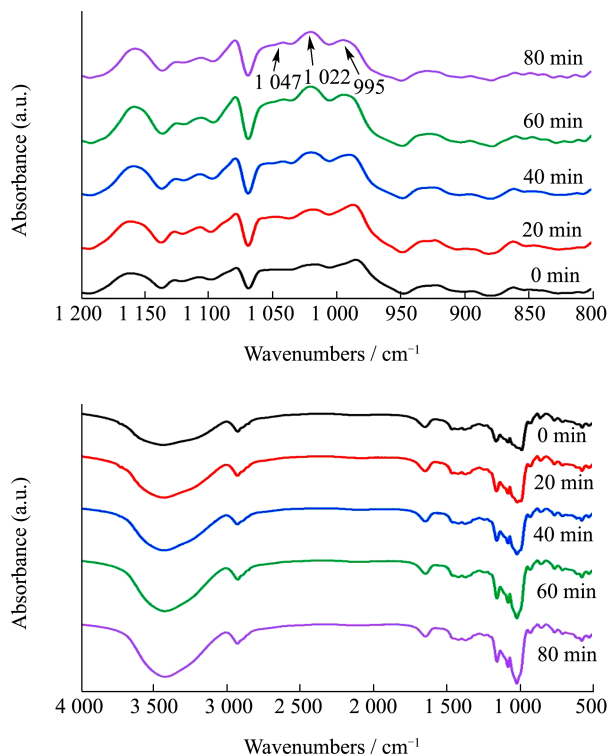


图4 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of sorghum starch with different ball milling times

2.1.5 冷冻球磨对高粱淀粉拉曼光谱的影响

拉曼光谱可以用于检测淀粉短程有序结构的变化。在光谱图中, $1\,200\sim1\,500\text{ cm}^{-1}$ 区域的特征峰主要显示出 $-\text{CH}$ 的形变振动,而 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 对称

伸缩的特征峰在 950 cm^{-1} 和 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间。拉曼光谱中间波段 480 cm^{-1} 处的碳骨架振动与其半峰宽(FWHM)有很强的正相关性,FWHM可以衡量淀粉的短程有序性^[27]。研究发现,FWHM越小,淀粉的晶体结构越紧密从而有序性越高^[28]。如图5所示,随着冷冻球磨时间的延长,光谱图中并没有出现新的特征峰或是峰的位移,表明冷冻球磨处理并没有使淀粉产生新的官能团或化学键。如表2所示,原淀粉在 480 cm^{-1} 处的FWHM为16.37,当冷冻球磨处理80 min之后,FWHM增加至19.99,表明高粱淀粉的晶体结构在冷冻球磨处理过程中发生改变,分子有序性下降。这主要是由于淀粉分子内的糖苷键以及淀粉结晶区域内的氢键在机械力的作用下断裂或解离,这与红外光谱的结果相一致。

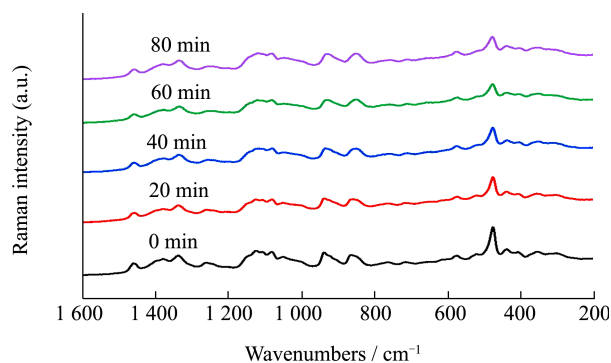


图5 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of sorghum starch with different ball milling times

2.2 冷冻球磨对高粱淀粉特性的影响

2.2.1 冷冻球磨对高粱淀粉吸水指数的影响

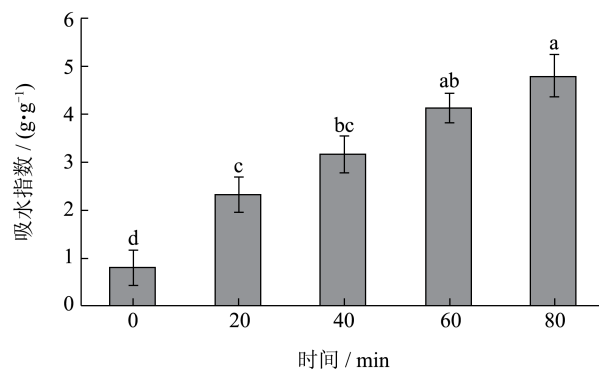


图6 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的吸水指数

Fig.6 Water absorption index of sorghum starch at different ball milling times

注: 图中不同字母表示不同样品之间差异显著 ($P<0.05$)。

吸水指数(WAI)是离心后剩余沉淀吸收水分的能力,在一定程度上反映了淀粉颗粒与水分子的

结合程度。图 6 是不同冷冻球磨时间高粱淀粉的吸水指数。由图可知，高粱淀粉的吸水指数随着冷冻球磨时间的增加而上升。原高粱淀粉吸水指数是 0.75 g/g，冷冻球磨处理 80 min 后吸水指数上升到 4.81 g/g。分析原因可能是在机械力的作用下，淀粉颗粒遭到破坏，表面变得粗糙，出现大量空隙和孔洞，水分子结合面积增大。同时冷冻球磨过程中的淀粉颗粒间的挤压碰撞使分子内氢键断裂导致内部羟基暴露，羟基易与水分子发生缔合，促使水结合能力提高^[29]。

2.2.2 冷冻球磨对高粱淀粉糊化特性的影响

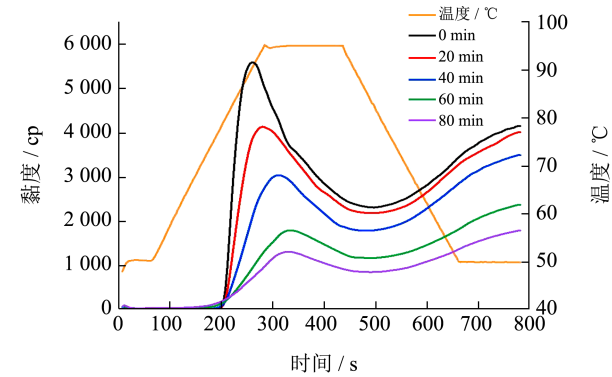


图 7 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的 RVA 糊化特性图
Fig.7 RVA gelatinization characteristics of sorghum starch with different ball milling times

图 7 是淀粉的糊化特性曲线。高粱淀粉所有糊化曲线均呈现出下降的情况。峰值黏度是淀粉颗粒膨胀到最大程度时达到的最大粘度。由表 3 的数据可知，当冷冻球磨处理 80 min 后，高粱淀粉的峰值黏度由 5 433.67 cp 下降到 1 235.33 cp，糊化温度由 78.32 °C 下降到 70.13 °C。峰值黏度的降低可能是由于高粱淀粉多尺度结构在冷冻球磨过程中发生破坏，淀粉颗粒完整度降低。通常破损淀粉相比于天然淀粉具有更低的糊化温度，糊化完全时的黏度也更低。因此，随着淀粉损伤程度的增加，糊化温度和糊化黏度都逐渐下降，Sun 等^[30]在冷冻球磨糯性玉米淀粉的过程中，随着球磨时间的增大，淀粉的糊化特性显著降低。沉降值代表淀粉糊的热稳定性，反应了淀粉在加热过程中的稳定性和抗剪切能力，回落值代表淀粉冷糊的稳定性，在一定程度反应淀粉的抗老化能力。冷冻球磨处理后高粱淀粉的沉降值和回落值分别由 3 163.00、1 767.33 cp 减小至 430 cp 和 842 cp，说明冷冻球磨后高粱淀粉的热糊稳定性和冷糊稳定性均优于原淀粉。由此可知，

冷冻球磨高粱淀粉的黏度低于原淀粉，更适合应用在高浓低黏的体系中。

2.2.3 冷冻球磨对高粱淀粉热力学特性的影响

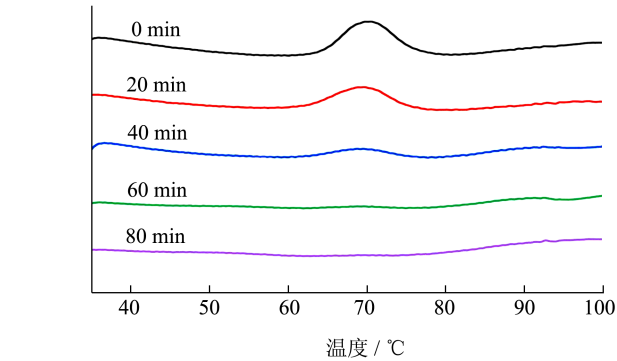


图 8 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的热力学特性图
Fig.8 Thermodynamic characteristics of sorghum starch with different ball milling times

DSC 通常被用于检测淀粉的热力学性质。升温期间淀粉糊化温度的变化可以反映晶体的热稳定性。随着温度的上升，淀粉颗粒的无定形区与水分子形成结晶结构，这一结构在一定的温度范围内会呈现出吸热熔融峰。研究表明，冷冻球磨会破坏淀粉的晶体结构，从而使淀粉在加热过程中易于糊化。如图 8 所示，随着冷冻球磨时间的增加，高粱淀粉的吸收峰的位置向左偏移，此结果也证明了高粱淀粉糊化温度的降低^[31]。由表 2 可知，随着冷冻球磨时间的增加，高粱淀粉的 T_o 、 T_p 、 T_c 从原淀粉的 65.25、70.54、80.42 °C 下降到球磨 80 min 时的 47.80、51.46、55.96 °C。热焓值 ΔH 从 9.82 J/g 下降到 0.22 J/g。糊化温度的降低可能是由于球磨处理过程中破坏了淀粉的原始分子结构，使得糖苷键断裂，淀粉分子的双螺旋结构发生解体，因此降低了淀粉糊化所需要的能量。在 Tan 等^[32]对球磨处理对玉米淀粉的研究中也发现延长球磨时间会导致玉米淀粉超分子结构被破坏，热稳定性下降，糊化参数和热焓值降低。

冷冻球磨时间的增加降低了热焓值，表明高粱淀粉糊化所需要的能量减少。这是由于冷冻球磨破坏了淀粉分子内和分子间的氢键，造成了颗粒的解体，淀粉分子之间的相互作用力下降，因此，需要破坏淀粉分子结构所需的能量减少。DSC 实验结果与 FT-IR 和显微镜结果相佐证，表明淀粉晶体结构被影响，这使得淀粉的糊化更容易发生。

表 3 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的RVA糊化特性参数

Table 3 RVA gelatinization characteristics parameters of sorghum starch with different ball milling times							
处理时间/min	峰值粘度/cP	谷值粘度/cP	沉降值/cP	终值粘度/cP	回落值/cP	峰值时间/cP	糊化温度/℃
0	5 433.67 ± 136.83 ^a	2 270.67 ± 48.22 ^a	3 163.00 ± 111.66 ^a	4 038.00 ± 114.00 ^a	1 767.33 ± 103.74 ^a	4.27 ± 0.07 ^d	78.32 ± 0.08 ^a
20	4 051.00 ± 117.44 ^b	2 175.67 ± 31.09 ^a	1 875.33 ± 87.83 ^b	3 904.33 ± 110.26 ^a	1 728.67 ± 85.70 ^a	4.65 ± 0.06 ^c	78.27 ± 0.04 ^a
40	3 004.33 ± 182.14 ^c	1 769.67 ± 90.29 ^b	1 234.67 ± 92.12 ^c	3 497.00 ± 103.01 ^b	1 727.33 ± 26.58 ^a	5.18 ± 0.51 ^b	77.72 ± 0.04 ^a
60	1 889.33 ± 84.91 ^d	1 199.67 ± 30.86 ^c	689.67 ± 59.53 ^d	2 485.33 ± 95.02 ^c	1 285.67 ± 77.69 ^b	5.51 ± 0.90 ^a	76.93 ± 0.03 ^a
80	1 235.33 ± 108.31 ^e	791.67 ± 95.30 ^d	443.67 ± 14.01 ^e	1 685.00 ± 141.36 ^d	893.33 ± 46.32 ^c	5.47 ± 14.08 ^a	70.13 ± 0.00 ^a

2.2.4 冷冻球磨对高粱淀粉偏光特性的影响

图 9 是 高 粱 淀 粉 经 冷 冻 球 磨 处 理 前 后 的 偏 振 光 十 字 图。如 图 所 示，天 然 淀 粉 颗 粒 在 偏 振 光 下 显 示 出 典 型 的 马 耳 他 十 字 图 案，这 是 由 于 淀 粉 的 结 晶 和 非 晶 区 域 显 示 出 的 密 度 和 折 射 率 的 差 异 所 致。研 究 表 明，淀 粉 颗 粒 双 折 射 性 的 强 度 与 淀 粉 的 结 晶 度 有 关^[33]。冷 冻 球 磨 时 间 由 20 min 增 加 至 80 min，部 分 淀 粉 颗 粒 的 马 耳 他 十 字 图 案 逐 渐 模 糊 甚 至 消 失，这 表 明 一 定 的 冷 冻 球 磨 处 理 对 高 粱 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 结 构 一 致。

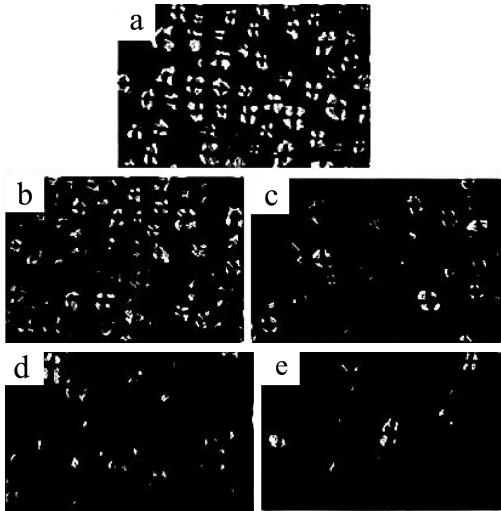


图 9 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的偏光十字图
Fig.9 Polarized cross plot of sorghum starch with different ball milling times

注：a 为 0 min，b 为 20 min，c 为 40 min，d 为 60 min，e 为 80 min。

2.2.5 冷冻球磨对高粱淀粉动态流变特性的影响

动态黏弹性是糊状物类弱凝胶体系的重要指标^[34]。主要记录的数据为储能模量 (G')，损耗模量 (G'')。图 10 为不同冷冻球磨时间高粱淀粉的储能模量和损耗模量变化曲线。由图可以看出， G' 和 G''

均随着频率的增大而增大，且 G' 大于 G'' ，因此高粱淀粉凝胶呈现弱凝胶行为。在相同的频率下，各样品的 G' 、 G'' 随着冷冻球磨时间的增加而减小，一方面可能是由于冷冻球磨处理使高粱淀粉的晶体结构破坏，淀粉结晶区遭到破坏，使淀粉的抗剪切能力降低。冷冻球磨过程中的剪切力对淀粉颗粒破坏，流体层内抗剪切作用减小，高粱淀粉凝胶的黏度降低，另一方面，冷冻球磨破坏了高粱淀粉的短程有序性，使高粱淀粉凝胶的黏度降低。

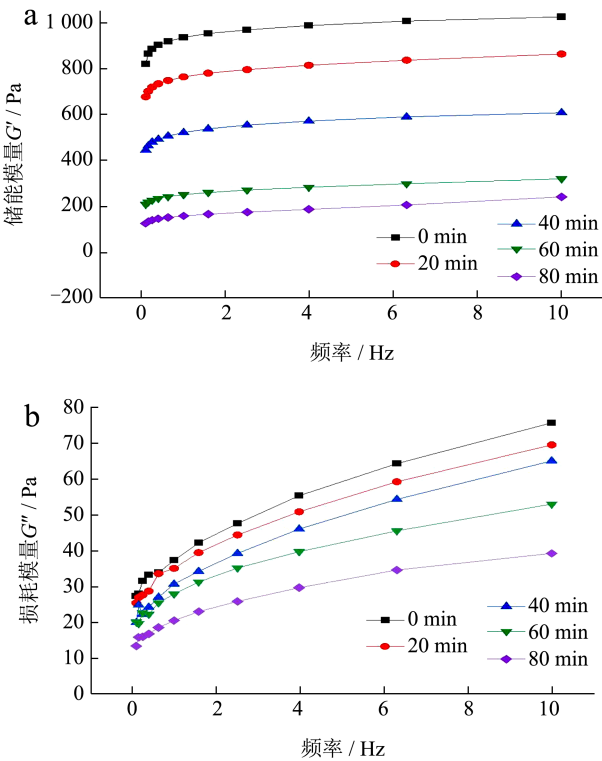


图 10 不同冷冻球磨时间高粱淀粉的储能模量和损耗模量变化曲线
Fig.10 Changes in storage modulus and loss modulus of sorghum starch at different ball milling times

3 结论

高粱淀粉经冷冻球磨处理后，其多尺度结构和

理化性质发生了显著变化。研究表明,随着冷冻球磨时间的延长,淀粉颗粒表面破裂并观察到明显的裂隙。冷冻球磨处理破坏了淀粉的短程有序结构,淀粉的相对结晶度由 17.86% 降至 2.91%,拉曼光谱 480 cm^{-1} 处的 FWHM 由 16.37 增加至 19.99。淀粉的吸水指数由 0.75 g/g 增大至 4.81 g/g,偏光特性消失。淀粉的终值黏度和回落值均下降, ΔH 由 9.82 J/g 降低到 0.22 J/g,表明冷冻球磨处理破坏了淀粉颗粒的稳定性,糊化度增加。综上所述,冷冻球磨处理有利于促进高粱淀粉的糊化并削弱了淀粉的老化能力,使其适合应用在高浓低黏体系中。同时冷冻球磨处理导致高粱淀粉颗粒结构被破坏,内部基团暴露,可以使其更易与其他客体分子相互复合,具有生产功能型淀粉食品的应用潜质。因此,冷冻球磨能作为高粱淀粉物理改性的一种有效方法,为开发特定功能的淀粉食品和高浓低黏性食品提供参考。

参考文献

- [1] YAN S, LI Z, WANG B, et al. Correlation analysis on physicochemical and structural properties of sorghum starch [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 9: 1101868.
- [2] AUDREY L G, JOSEPH M A. Sorghum polyphenols and other bioactive components as functional and health promoting food ingredients [J]. *Journal of Cereal Science*, 2018, 84: 112-124.
- [3] JUNCAI T, BENU A, MARGARET A B, et al. Interactions between sorghum starch and mushroom polysaccharides and their effects on starch gelatinization and digestion [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 139: 108504.
- [4] 高菲,李欣,刘紫薇,等.4种高粱淀粉理化性质的比较分析[J].*中国粮油学报*,2023,38(1):71-79.
- [5] LI T, HUANG J R, YU J, et al. Effects of soaking glutinous sorghum grains on physicochemical properties of starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 276(1): 131522.
- [6] HUANG Y, TIAN L, YANG Q, et al. Nitrogenous fertilizer levels affect the physicochemical properties of sorghum starch [J]. *Foods*, 2022, 11(22): 3690.
- [7] HIRA A, TAHIRA M A, ABID H. Native and modified Sorghum starches as wall materials in microencapsulation of nutmeg oleoresin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 700-709.
- [8] CAVALLINI C M, FRANCO C M L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch [J]. *Starch-Starke*, 2010, 62(5): 236-245.
- [9] 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.
- [10] 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*, Singapore, 2022, 104: 103439.
- [11] CHEN Y, HAN X, CHEN D L, et al. Dry ball-milled quinoa starch as a pickering emulsifier: preparation, microstructures, hydrophobic properties and emulsifying properties [J]. *Foods*, 2024, 13: 431.
- [12] 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.
- [13] LU X, LIU H S, HUANG Q R. Fabrication and characterization of resistant starch stabilized Pickering emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 103: 105703.
- [14] 郝宗围,余振宇,胡尧,等.冷冻球磨处理对糯米淀粉结构、特性及消化性的影响[J].*食品科学*,2023,44(11):39-47.
- [15] AHMAD M, GANI A, MASOODI F A, et al. Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151(15): 85-91.
- [16] 刘敏,邢倩,柯胜,等.脱支玉米淀粉-壳聚糖复合物的制备及结构表征[J].*中国食品学报*,2024,24(2):169-178.
- [17] LV Y Z, ZHANG L M, LI M G, 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.
- [18] 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.
- [19] A.H. C R, E. M S, G M M, et al. Structural changes in popped sorghum starch and their impact on the rheological behavior [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186: 686-694.
- [20] SAVITA S, KAVITA T, RAJAN S, et al. Molecular morphology & interactions, functional properties, rheology and *in vitro* digestibility of ultrasonically modified pearl millet and sorghum starches [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253(7): 127476.
- [21] 董弘旭.球磨处理对小麦淀粉特性及面条品质的影响[D].郑州:河南工业大学,2021
- [22] FENG C, SHENGMIN L, LU W, et al. Modified porous

- starch for enhanced properties: Synthesis, characterization and applications [J]. Food Chemistry, 2023, 415: 135765.
- [23] LUCIANA C G, MARIA A L, MARCELA P, et al. Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 155-163.
- [24] MAYUMI A, TOMOAKI H, MANABU W, et al. Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled potato starch [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104: 43-48.
- [25] ASLIHAN Y, NURCAN T. Effect of ultrasound-microwave and microwave-ultrasound treatment on physicochemical properties of corn starch [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 98: 106516.
- [26] 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.
- [27] 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, 2006, 68(1): 35-128.
- [28] ZHANG Z, ZHAO S, XIONG S. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(2): 341-348.
- [29] 薛健翼,陈玮,贾才华,等.球磨微细化研磨对发芽糙米粉物性特征的影响[J].中国粮油学报,2021,36(7):26-32.
- [30] SUN C Y, HU Y Q, ZHU Z J, et al. Starch nanoparticles with predictable size prepared by alternate treatments of ball milling and ultrasonication [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 272(2): 132862.
- [31] 刘璐.非淀粉多糖对淀粉消化性的影响及其作用机制[D].天津:天津科技大学,2018.
- [32] 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.
- [33] WANG S, WANG J, 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.
- [34] TAN I, FLANAGAN B M, HALLEY P J, et al. A method for estimating the nature and relative proportions of amorphous, single, and double-helical components in starch granules by ^{13}C CP/MAS NMR [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(3): 885-891.