

高能球磨对橡子淀粉多尺度结构及功能特性的调控

王礼婷¹, 吴永奇¹, 赵超越¹, 吴绪伟¹, 汤尚文^{1,2}, 闫毅³, 余智丽³, 于博^{1,2*}

(1. 湖北文理学院食品科学与化学工程学院, 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) (3. 襄阳三珍食品有限公司, 湖北襄阳 441053)

摘要: 橡子淀粉是开发潜力大的天然植物淀粉, 但溶胀性能差、易老化、功能适用性不足等问题限制了其在食品配料领域的应用。为改善橡子淀粉的结构缺陷与功能特性, 本研究采用高能球磨技术改性橡子淀粉, 系统探究高能球磨对橡子淀粉多尺度结构及功能特性的调控机制。结果表明: 高能球磨未改变橡子淀粉分子骨架, 但会破坏晶体结构与双螺旋有序度, 减小结晶度; 淀粉粒径先减小后上升, 300 r min⁻¹时比表面积最大, 达 942.70 m²kg⁻¹。随强度提升, 溶解度与持水能力持续增强; 中低转速 (300~450 r min⁻¹) 可优化凝胶结构, 降低析水率, 提升冻融稳定性; 高转速 (≥750 r min⁻¹) 造成淀粉结构崩塌, RVA 峰值黏度降至 267.67 cP, 糊化焓大幅衰减, 热稳定性显著劣变。900 r min⁻¹时糊化温度降为 0 °C, 淀粉完全糊化。综上, 高能球磨改性橡子淀粉呈现“适度提质、过度劣化”的非线性调控规律, 基于不同转速改性淀粉的性能差异可实现差异化食品应用, 为橡子淀粉功能性配料的定向制备及高值化应用提供理论基础与技术支持。

关键词: 橡子淀粉; 高能球磨; 晶体结构; 理化性质; 功能特性

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.7.0870

Regulation of Multi-Scale Structure and Functional Properties of Acorn Starch by High-Energy Ball Milling

WANG Liting¹, WU Yongqi¹, ZHAO Chaoyue¹, WU Xuwei¹, TANG Shangwen^{1,2}, YAN Yi³, YU Zhili³, YU Bo^{1,2*}

(1.School of Food Science and Chemical Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

(2.Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Ingredients, Xiangyan 441053, China)

(3.Xiangyang Sanzhen Food Co. Ltd., Xiangyang 441053, China)

Abstract: Acorn starch is a natural botanical starch with great development potential. Nevertheless, its poor swelling capacity, high retrogradation tendency and insufficient functional applicability restrict its utilization as a food ingredient. To ameliorate the structural defects and functional properties of acorn starch, high-energy ball milling was employed to modify acorn starch in this study, and the regulatory mechanism of high-energy ball milling on the multi-scale structure and functional characteristics of acorn starch was systematically investigated. The results revealed that high-energy ball milling did not alter the molecular skeleton of acorn starch, yet it disrupted crystalline structure and double-helical order and reduced crystallinity. The starch particle size decreased initially and then increased; the maximum specific surface area of 942.70 m² kg⁻¹ was achieved at 300 r min⁻¹. As milling intensity increased, solubility and water-holding capacity continuously improved. Moderate and low rotational speeds (300~450 r min⁻¹) optimized gel structure, reduced water separation rate and enhanced freeze-thaw stability. High rotational speeds (≥750 r min⁻¹) induced structural collapse of starch, with the RVA peak viscosity decreasing to 267.67 cP. Meanwhile, gelatinization enthalpy declined sharply and thermal stability deteriorated significantly. Complete gelatinization of starch was observed at 900 r min⁻¹ with gelatinization temperature approaching 0 °C. In summary, high-energy ball milling exerted a nonlinear regulation effect on acorn starch characterized by performance improvement under moderate treatment and property deterioration upon excessive treatment. Modified starches obtained at different rotational speeds can be applied in differentiated food scenarios according to their distinct properties. This work provides theoretical fundamentals and technical support for the targeted preparation and high-value utilization of functional ingredients derived from acorn starch.

Key words: acorn starch; high energy ball milling; crystal structure; physical and chemical properties; functional characteristics

收稿日期: 2026-06-09; 修回日期: 2026-07-27; 接受日期: 2026-07-28

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目 (T201616)

作者简介: 王礼婷 (2002-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 淀粉加工与利用, E-mail: 13990839871@163.com

通讯作者: 于博 (1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 淀粉加工与利用, E-mail: boyudoc@vip.163.com

橡子是我国储量丰富的天然林产资源,来源广泛、绿色天然、成本低廉,是具有开发价值的特色经济原料。其作为一种优质的非谷物淀粉来源,具备区别于玉米、小麦、马铃薯等传统谷物淀粉的独特理化特性与功能优势,在现代食品工业、生物材料及功能性配料领域拥有广阔的应用前景。相较于传统谷物淀粉,天然橡子淀粉拥有低损伤淀粉含量、高凝胶强度、低糊化温度、高抗性淀粉占比等^[1]优良特性,这些特质使其在低温加工、凝胶成型、低升糖食品制备等特定食品加工场景中表现出突出的应用优势。然而,天然橡子淀粉的某些特性如溶胀性能差、易老化等缺陷^[2]限制了其在食品工业中的应用范围。

物理改性因无化学试剂残留、环境友好且可控性强,已成为淀粉品质改良的主流技术方向。球磨改性通过机械力冲击、摩擦与剪切,实现淀粉颗粒细化与晶区解聚^[3],进而改变淀粉颗粒形态、结晶度、相对分子质量和消化性^[4]等结构和性质,实现淀粉功能特性的定向优化。余振宇等^[5]研究发现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。吴宗俊等^[6]研究发现球磨处理促进高粱淀粉的糊化并削弱了其老化能力,同时破坏颗粒结构,使其更易与其他客体分子相互复合。目前,国内外对橡子淀粉的改性方法多为电物理加工^[7,8]、微射流^[9]、超声^[10]等,未有球磨改性橡子淀粉的研究。因此,本文将系统探究高能球磨对橡子淀粉结构特征、理化特性、糊化特性及热力学特性等的影响,阐明机械力作用下橡子淀粉多尺度结构演变规律,为拓宽橡子淀粉在食品及相关领域的应用提供理论依据与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

橡子粉,襄阳三珍食品有限公司提供;花生油,山东香达人食品股份有限公司;无水碳酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;溴化钾(光谱纯),国药集团化学试剂有限公司;30%过氧化氢(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

Emax 高能球磨仪,德国 Retsch 有限责任公司;Rigaku SmartLab SE 型 X-射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;IR2000 傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司;Hitachi Regulus 8100 扫描电子显微镜,日立高新技术公司;LEICA DM2700 PX 型显微成像系统,徕卡显微系统(上海)贸易有限公司;Malvern3000 Ultra 激光粒度仪,英国 Malvern 公司;MS-70 快速水分测定仪,日本 AND 公司;Tech Master 快速黏度分析仪,瑞典 Perten 公司;TDL-60B 离心机,上海安亭科学仪器厂;DSC Q20 型差示量热扫描仪,美国 TA 仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 橡子淀粉制备

橡子淀粉的制备参照高立琼等^[11]方法,再加以改动。橡子粉清水浸泡,每隔 2 h 换水一次(重复 3 次)。加入五倍体积的清水 45 °C 下浸泡 12 h 后,换水继续浸泡 24 h,沉降的淀粉层用两倍体积质量分数为 0.5%的 Na₂CO₃ 溶液浸泡 3 次,浸泡时间依次为 4、6、12 h。再用 5 倍体积质量分数为 1.0%的 H₂O₂,在 pH 值为 7、40 °C 条件下持续搅拌漂白 5 h,然后静置 6 h,沉降淀粉清水浸泡 12 h 后,4 000 r min⁻¹ 离心 10 min,40 °C 烘干至恒重,粉碎后过 100 目钢筛。

1.2.2 球磨处理

参照张余等^[12]方法,并加以改动取。称取 5.00 g 橡子淀粉置于球磨罐中,加入 5 粒大钢珠及 100 g 小钢珠。球磨温度控制在 20~45 °C,转速为 300、450、600、750、900 r min⁻¹,处理时间为 30 min。

1.2.3 红外光谱分析

参考 Matheus 等^[13]方法,称取 1.0 mg 的淀粉样品和 150 mg 不含水的溴化钾粉末,在研钵中快速研磨 5 min,然后进行模片压制。置于红外光谱仪中进行分析,波数范围为 4 000~400 cm⁻¹,扫描次数为 20 次,比较 6 组样品的红外光谱图。

1.2.4 X-射线衍射仪分析

参照 Moraes 等^[14]方法,并加以改动取。采用 X-射线衍射分析。取 100 mg 样品放置在样品台中心位置,并将其用玻璃片涂抹(每次使用后玻璃片需擦拭干净,防止样品污染),使其充满样品台凹槽并且压实,压平。测试参数:铜靶,管电压、电流分别为 40 kV、40 mA,扫描速率为 10 °min⁻¹,扫描范围为 5~60 °。

1.2.5 扫描电子显微镜观察

参照 Rocha 等^[15]方法, 并加以改动取。取 50 mg 橡子淀粉直接粘到导电胶上, 喷金 45 s, 喷金为 10 mA; 形貌拍摄时加速电压为 5 kV, 能谱 mapping 拍摄时加速电压为 20 kV, 探测器为 SE2 二次电子探测器。

1.2.6 偏光结构测定

参照王礼婷等^[9]方法, 配置 10 g L⁻¹ 橡子淀粉粉悬浮液, 制片置于偏光显微镜下观察淀粉的偏光十字。

1.2.7 粒径测定

参照 He 等^[16]方法, 并加以改动取。配置 10 g L⁻¹ 橡子淀粉淀粉悬浮液, 按照仪器提示进行操作。测试参数: 样品折射率为 1.520, 遮光度范围为 10%~15%, 分散剂为纯水, 分散剂折射率为 1.333, 搅拌速度为 2 000~3 000 r min⁻¹, 分析模型为通用。

1.2.8 持水能力测定

参考 Zheng 等^[17]方法, 并加以改动取。离心管中加入 1 g 和 5 mL 水, 搅拌均匀后室温静置 1 h。3 000 r min⁻¹ 离心 15 min, 称取沉淀重量。实验重复 3 次, 取平均值。

$$A = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \quad (1)$$

式中:

A——表示持水能力;

W₁——表示样品质量, g;

W₂——表示沉淀质量, g。

1.2.9 溶解度的测定

参考吴进菊等^[18]方法, 并加以改动取。配制质量浓度为 5% 的淀粉乳, 85 °C 水浴 30 min, 冷却至室温以 3 000 r min⁻¹ 离心 20 min, 上清液于小坩锅中 105 °C 烘干至恒重, 得到被溶解淀粉量 m_1 , 样品质量为 m_0 , 计算其溶解度 B, 实验重复 3 次, 取平均值。

$$B = \left[\frac{m_1}{m_0} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中:

B——表示溶解度, %;

m_1 ——表示被溶解淀粉量, g;

m_0 ——表示样品质量, g。

1.2.10 冻融稳定性测定

参考鲍春铭等^[10]方法, 并加以改动取。配置质量浓度 3% 的淀粉糊, 沸水浴 15 min 后, 取 8 mL 淀粉糊-18 °C 下冷冻 24 h, 室温解冻后, 5 000 r min⁻¹ 离心 15 min, 测得沉淀物质量。分离的上清液与淀粉糊的质量比, 即析水率。

$$C = \frac{(M-m)}{M} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

C——表示析水率, %;

M——表示 8 mL 淀粉糊质量, g;

m——表示沉淀物质量, g。

1.2.11 糊化特性测定

参考 Wang 等^[19]方法, 并加以改动取。用快速水分测定仪 (采用 MS-70 快速快速水分测定仪称取 1 g 淀粉平铺干燥, 在 105 °C 下, 以质量差 ≤ 0.001 g 为恒重终点测定样品水分含量) 测定含水量, 根据每组淀粉的含水率算出所需淀粉的质量及用水量, 将 3.0 g 样品 (以干基计) 与 25 mL 蒸馏水混合, 置于 RVA 4500 型快速粘度计中, 50 °C 持续 1 min, 3.5 min 内升温到 95 °C, 并持续 3 min, 然后在 3.5 min 内降至 50 °C, 并持续 2 min, 记录此过程中样品的粘度变化。

1.2.12 热力学特性测定

参考 Xie 等^[20]方法,采用差示扫描量热法测定橡子淀粉热力学特性。称取 5 mg 橡子淀粉和 10 μL 的纯水压片密封,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置 24 h。测定参数:扫描温度 20~100 $^{\circ}\text{C}$,升温速度 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$,氮气气体流量 50 mL min^{-1} 。

1.3 数据处理

各项测试均重复测定 3 次。采用 Origin Pro 2024 作图并计算各项数据的平均值、标准差和显著性 ($P<0.05$),其中显著性分析使用 Fisher-LSD 法。各测试数据的平均值、标准差及显著性,表示方式采用 $\bar{X}\pm\text{SD}$ (平均值 $\pm$ 标准差)。

2 结果与分析

2.1 高能球磨处理对橡子淀粉分子结构的影响

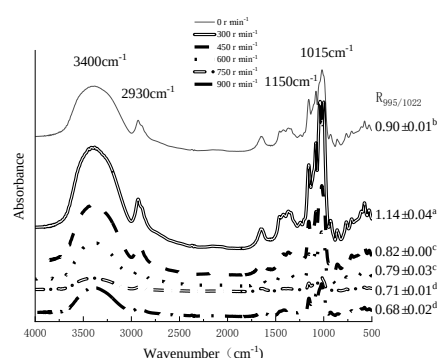


图 1 不同转速处理橡子淀粉的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of Acorn Starch Treated with different rotating speeds

不同高能球磨处理后的橡子淀粉的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知,经不同转速处理的淀粉样品在 3400 cm^{-1} (O-H 伸缩振动)、 2929 cm^{-1} (C-H 伸缩振动) 及 $1000\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C 和 C-O-H 伸缩振动) 处均出现了淀粉的特征吸收峰,且特征基团吸收峰的数量和位置没有表现出明显差异性,没有新的特征峰出现,表明球磨处理并未产生新的化学键和官能团,未改变橡子淀粉分子骨架。汪鑫^[21]发现不同时长球磨处理的青稞淀粉特征基团吸收峰数量和位置没有明显差异,无新的特征峰出现,表明球磨处理,没有产生新的化学键和官能团,没有引起青稞淀粉分子骨架的改变。 $R_{995/1022}$ 代表淀粉的有序结构双螺旋度^[22],球磨处理后的橡子淀粉 $R_{995/1022}$ 呈现先升高再降低趋势,300 r min^{-1} 时比值短暂上升至 1.14,这一方面可能是低强度机械作用在裂解大尺寸淀粉颗粒时破坏了部分不完善的晶体,淀粉颗粒粒径减小,比表面积增加;另一方面,球磨作用增加了淀粉分子链段的暴露,进而在机械作用下局部重排,导致短程有序度与双螺旋度短暂提高。谿银强等^[23]在球磨对大米淀粉影响的研究中也发现球磨处理会增加其短程有序结构含量。随着转速增加,该比值持续降低,到 900 r min^{-1} 时降至 0.68,说明淀粉内部有序结构不断解体,无定形化程度持续增强。

2.2 高能球磨处理对橡子淀粉结晶结构的影响

橡子淀粉根据品种和产地不同,呈现 A 型、B 型和 C 型结构^[1]。高能球磨处理对橡子淀粉 XRD 图谱影响如图 2 所示,对图中所有样品谱图进行比较分析可知,0~450 r min^{-1} 处理的淀粉样品均在 15° 、 17° 、 18° 、 23° 附近出现特征峰,这表明试验所用橡子淀粉为典型的 A 型晶型结构。随转速增加,峰面积减小,结晶度从 19.83% 降至 6.54%,说明橡子淀粉晶体结构不断减弱,非晶结构逐渐增强。当转速超过 600 r min^{-1} 时,衍射峰完全消失,表明橡子淀粉的晶体结构已被完全破坏,Anzai 等^[24]研究发现球磨处理会破坏马铃薯淀粉的晶体结构。淀粉的晶体结构是由支链淀粉的侧链所构成的长程有序双螺旋结构构成的,这些侧链通过相邻葡萄糖残基之间的氢键相互连接^[25],球磨处理后晶体结构的消失,可能是由于长程双螺旋结构不再保持有序状态,或者是因为长程双螺旋结构发生了解旋,与红外分析中 $R_{995/1022}$ 降低相印证。

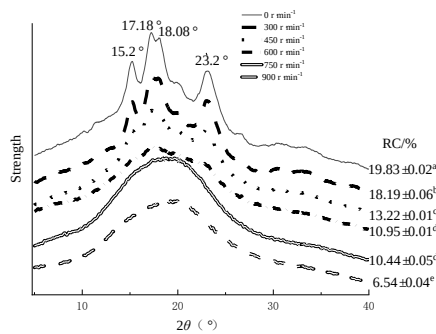


图 2 不同转速处理橡子淀粉的 X-衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of acorn starch treated at different rotating speeds

2.3 高能球磨处理对橡子淀粉颗粒形貌的影响

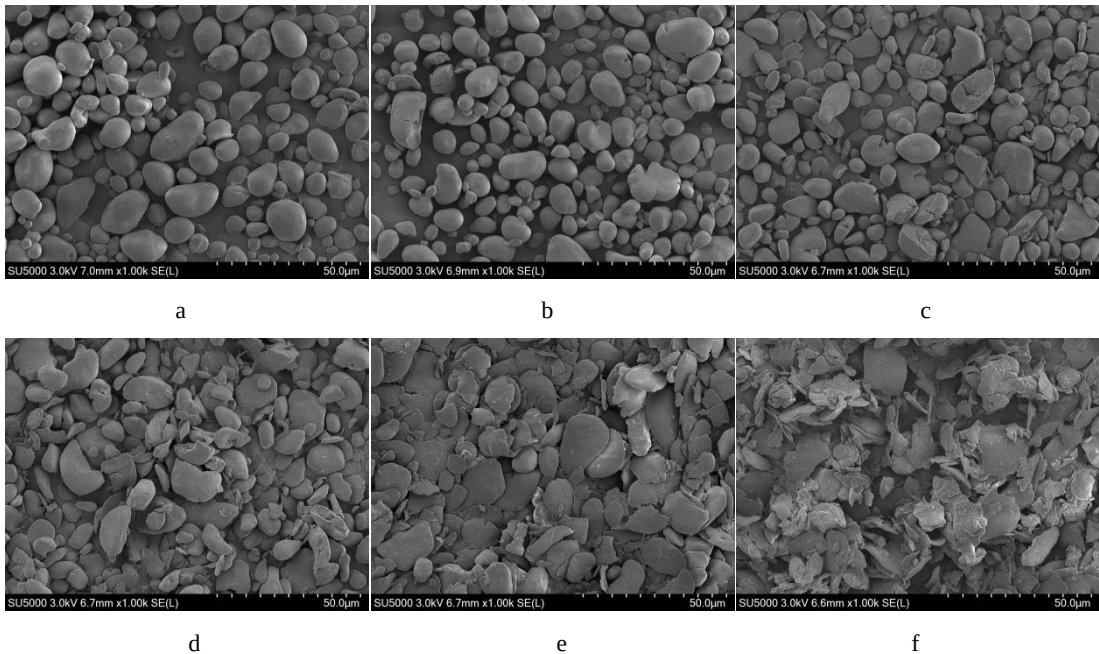


图 3 不同转速处理橡子淀粉扫描电镜图

Fig.3 Scanning electron microscopy of acorn starch treated at different rotating speeds

注：a-橡子淀粉 0 r min⁻¹ 处理组；b-橡子淀粉 300 r min⁻¹ 处理组；c-橡子淀粉 450 r min⁻¹ 处理组；d-橡子淀粉 600 r min⁻¹ 处理组；e-橡子淀粉 750 r min⁻¹ 处理组；f-橡子淀粉 900 r min⁻¹ 处理组。

淀粉颗粒形态学特征存在显著的差异性，不同植物来源与品种的淀粉颗粒呈现球形、椭圆形及多角形等不同形状^[1]。高能球磨处理对橡子淀粉扫描电镜图影响如图 3 所示，0 r min⁻¹ 处理组淀粉颗粒保持完整，呈椭圆形或近圆形，轮廓清晰、表面光滑。随球磨转速提高，淀粉颗粒破碎程度逐渐加剧：300 r min⁻¹ 组颗粒边缘出现轻微破损，整体仍以完整大颗粒为主；450 r min⁻¹ 组完整颗粒数量减少，颗粒破碎明显，表面粗糙度提升；600 r min⁻¹ 组大颗粒基本消失，颗粒显著细化，边界模糊并出现轻微粘连，结构疏松多孔。转速进一步提高至 750 r min⁻¹，颗粒细化更均匀，局部出现弱团聚现象；900 r min⁻¹ 组颗粒极度细碎，无完整颗粒形态，呈现明显团聚块状结构，表面粗糙且孔隙丰富。Soe 等^[26]在研究经球磨处理的泰国糯米淀粉时也发现过度球磨颗粒聚集程度会进一步加剧。整体表明，高能球磨可有效破碎淀粉颗粒、减小粒径并增大比表面积，过高转速易引发颗粒过度团聚。高能球磨可通过破坏橡子淀粉颗粒的完整性，进而影响到橡子淀粉的持水性、冻融稳定性等理化性质。

2.4 高能球磨处理对橡子淀粉偏光十字的影响

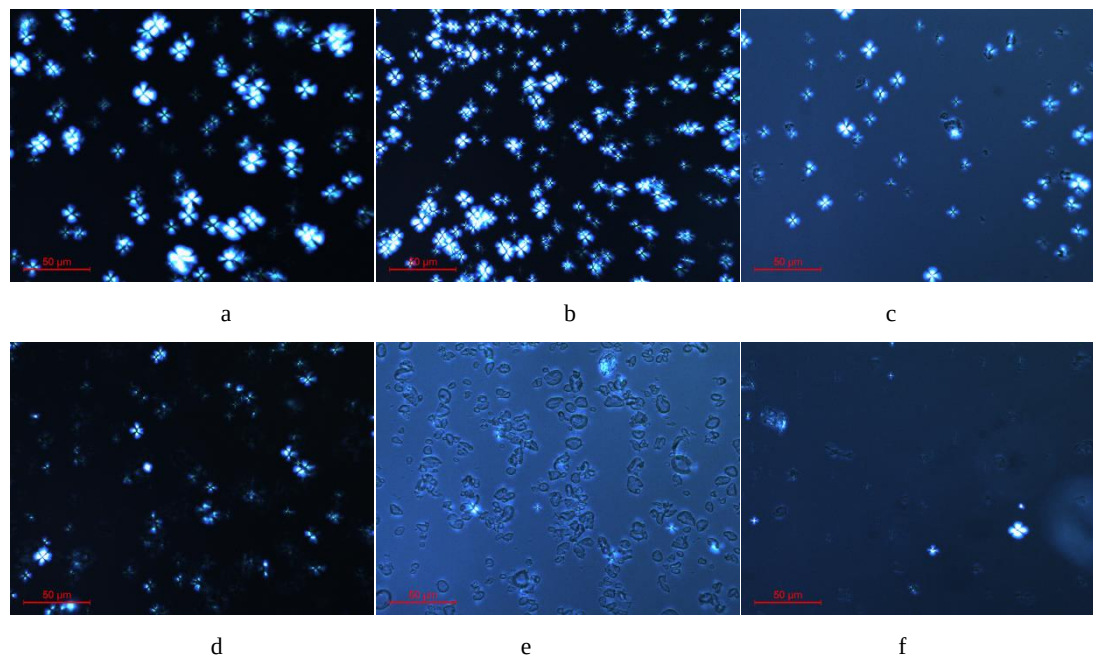


图4 不同转速处理橡子淀粉偏光图谱

Fig.4 Polarized spectrum of Acorn Starch Treated with different rotating speeds

注: a-橡子淀粉 0 r min^{-1} 处理组; b-橡子淀粉 300 r min^{-1} 处理组; c-橡子淀粉 450 r min^{-1} 处理组; d-橡子淀粉 600 r min^{-1} 处理组; e-橡子淀粉 750 r min^{-1} 处理组; f-橡子淀粉 900 r min^{-1} 处理组。

淀粉颗粒由密度和折射率不同的结晶区和非结晶区组成, 2 种结构的差异导致各向异性, 当偏振光通过淀粉颗粒时形成马耳他十字^[27]。高能球磨处理对橡子淀粉偏光图谱影响如图 4 所示, 0 r min^{-1} 时偏光十字较为完整, 结晶结构基本未被破坏; 随转速升高偏光十字逐步模糊、消光, 结晶区呈梯度破坏; 高转速下偏光十字近乎完全消失, 900 r min^{-1} 时结晶结构近乎完全破坏。这表明淀粉颗粒的完整性被破坏, 这与扫描电镜微观形貌、红外分析中 $R_{995/1022}$ 降低、结晶度下降的结果相印证。

2.5 高能球磨处理对橡子淀粉粒径分布的影响

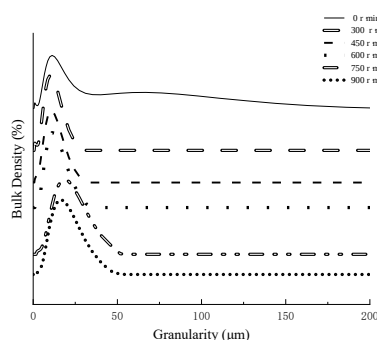


图5 不同转速处理橡子淀粉粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of Acorn Starch Treated with different rotating speeds

高能球磨处理对橡子淀粉粒径分布影响如图 5 所示, 随着转速增加, 淀粉颗粒呈现先破碎、后团聚的变化规律。 300 r min^{-1} 和 450 r min^{-1} 时, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 均显著降低, 说明低强度球磨可通过机械剪切有效破碎淀粉颗粒, 减小颗粒尺寸。当转速继续升高, 粒径逐渐回升, 尤其在 750 r min^{-1} 和 900 r min^{-1} 条件下, 颗粒尺寸大幅上升, D_{50} 大幅回升至 $18.33 \mu\text{m}$, 比表面积显著下降, 表明高强度机械力会导致淀粉熔融、黏连并形成团聚体, 说明机械力过强会使淀粉颗粒从细化转向团聚。处理后的橡子淀粉颗粒体积 D_{43} 、表面积平均粒径 D_{32} 均呈现先降低再升高趋势, 橡子淀粉的比表面积呈先升高再降低趋势, 300 r min^{-1} 时比表面积最大, 达 $942.70 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, 比表面积

的增加将有利于淀粉分子的羟基与更多的水分子结合，从而改善橡子淀粉的持水能力。

表 1 不同转速处理橡子淀粉粒径分布

Table 1 Particle size distribution of Acorn Starch Treated with different rotating speeds						
样品处理转速/(r min ⁻¹)	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm	D _[3,2] /μm	D _[4,3] /μm	比表面积/(m ² kg ⁻¹)
0	5.07±0.02 ^d	13.77±0.06 ^d	71.03±2.07 ^a	8.14±0.05 ^d	26.10±0.62 ^a	701.50±4.01 ^c
300	3.62±0.00 ^f	9.88±0.01 ^f	18.00±0.00 ^f	6.06±0.00 ^f	10.40±0.00 ^f	942.70±0.26 ^a
450	3.88±0.01 ^e	10.20±0.00 ^e	19.00±0.00 ^e	6.98±0.00 ^e	10.90±0.00 ^e	818.87±0.12 ^b
600	5.28±0.01 ^c	11.50±0.00 ^c	21.10±0.10 ^d	8.86±0.02 ^c	12.47±0.06 ^d	644.70±1.23 ^d
750	8.47±0.02 ^a	18.33±0.15 ^a	33.67±0.40 ^b	14.33±0.06 ^a	19.80±0.20 ^b	398.40±2.07 ^f
900	7.98±0.07 ^b	16.57±0.31 ^b	30.77±1.16 ^c	13.63±0.15 ^b	18.13±0.51 ^c	419.30±4.97 ^e

注：同列不同小写字母表示差异显著，*P*<0.05。

2.6 高能球磨处理对橡子淀粉持水能力的影响

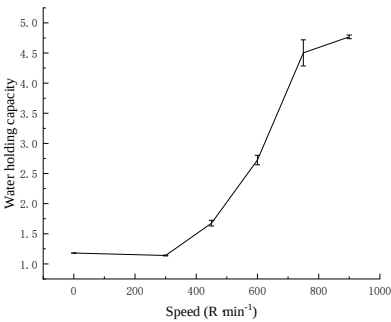


图 6 不同转速处理对橡子淀粉持水能力的影响

Fig.6 Effect of different rotation speed on water holding capacity of acorn starch

高能球磨处理对橡子淀粉持水能力影响如图 6 所示，随转速增加，持水能力呈现先短暂下降再不断上升的趋势。持水能力是指淀粉在特定条件下与水结合的能力，其取决于淀粉的分子结构，如结晶或无定形区域的数量以及颗粒大小的分布。球磨处理破坏淀粉的链结构，使淀粉中的直链淀粉部分暴露出来，形成多个吸水结合位点，从而导致橡子淀粉持水能力升高。且随着转速的增加，持水能力不断上升，900 r min⁻¹时达到 4.77，这是因为高强度的机械力使橡子淀粉失去了高度有序结构和结晶结构，这与 2.2 中橡子淀粉结晶度下降结果相印证。Ahmad 等^[28]发现球磨处理后七叶树、荸荠和莲子淀粉持水能力上升。300 r min⁻¹时持水能力出现短暂下降，可能是由于低强度机械力促进淀粉分子局部重排，双螺旋度提升，淀粉分子中水结合位点减少。

2.7 高能球磨处理对橡子淀粉溶解度的影响

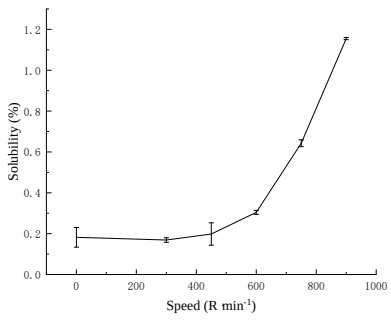


图 7 不同转速处理对橡子淀粉溶解度的影响

Fig.7 Effect of different rotation speed on solubility of acorn starch

高能球磨处理对橡子淀粉溶解度影响如图 7 所示，溶解度变化趋势与持水能力相似，橡子淀粉在球磨处理过程中，受到机械作用力，使淀粉颗粒粒径减小，而比表面积增大，淀粉晶格结构被破坏，水分子更容易进入到淀粉颗粒中，进而增加淀粉溶解度。同时，球磨处理会破坏橡子淀粉分子中的氢键，使其双螺旋结构被分解，增强了水分子和淀粉分子中的游离-OH 间的结合能力，进而导致溶解度增加。Matheus 等^[13]研究发现球磨处理会通过断裂部分支链淀粉以及改变直链淀粉含量，进而增加淀粉溶解度。Fu 和 Waterschoot 等^[29,30]研究发现无定形区和结晶区内淀粉链之间的相互作用程度对淀粉的膨胀能力有着重要影响，球磨处理通过破坏淀粉的晶体结构及淀粉内部有序结构，提升其溶解度。300 r min⁻¹时溶解度略微下降，与此时持水能力下降、R_{995/1022} 上升结果相印证。

2.8 高能球磨处理对橡子淀粉冻融稳定性的影响

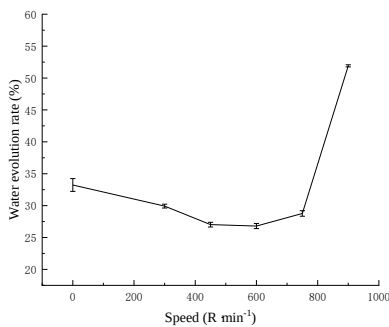


图 8 不同转速处理对橡子淀粉析水率的影响

Fig.8 Effect of different rotation speed on water evolution rate of acorn starch

淀粉的冻融稳定性与其析水率呈负相关关系，析水率越低，冻融稳定性越好^[31]。高能球磨处理对橡子淀粉析水率影响如图 8 所示，随转速增加，析水率呈现先降低再升高趋势。低转速球磨处理，可细化淀粉颗粒，松解结晶结构，使淀粉糊形成更为致密、均匀的凝胶网络，自由水被有效束缚，体系稳定性提高，因此析水率呈现下降趋势，冻融稳定性增强。900 r min⁻¹时析水率急剧升高，可能是由于淀粉结构过度破坏，无法形成稳定的三维网络，导致淀粉在冻融的过程中保水性大幅下降，最终引起析水率由下降转为上升。

2.9 高能球磨处理对橡子淀粉糊化特性的影响

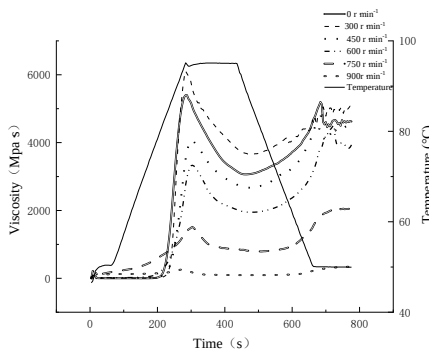


图 9 不同转速处理橡子淀粉黏度曲线

Fig.9 Viscosity curves of Acorn Starch Treated with different rotating speeds

糊化过程包括淀粉颗粒的膨胀、多糖的分泌和淀粉颗粒的破碎^[32]。糊化特性对淀粉类产品的质地和保质期起着决定性作用^[33]，通常用快速黏度分析仪来确定。高能球磨处理对橡子淀粉糊化曲线与糊化特性参数影响分别如图 9 与表 2 所示，随转速增加，橡子淀粉峰值黏度与最终黏度呈降低趋势，900 r min⁻¹ 处理后骤降至 267.67 cP，黏度大幅衰减。黏度的降低与球磨导致的淀粉颗粒过度破碎和分子链断裂有关。颗粒结构的严重破坏和结晶区的丧失，使得淀粉颗粒在加热时无法正常膨胀并形成连续的粘性网络，从而降低了淀粉黏度。随转速增

加,崩解值呈降低趋势,说明淀粉热稳定性增强,抗剪切能力提升。部分转速下橡子淀粉回生值降低,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。球磨处理引起起糊温度降低,可能是淀粉颗粒的结晶区被破坏,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,进而引起橡子淀粉颗粒在较低的温度下发生膨胀及直链淀粉渗出。900 r min⁻¹时起糊温度为 0℃,说明此时淀粉已完全糊化。

表 2 不同转速处理橡子淀粉糊化特性参数

Table 2 Pasting characteristic parameters of Acorn Starch Treated with different rotating speeds							
样品处理转速/(r min ⁻¹)	峰值黏度/cP	谷值黏度/cP	崩解值/cP	最终黏度/cP	回生值/cP	峰值时间/min	起糊温度/℃
0	5 334.67±199.68 ^a	3 077.33±87.39 ^a	2 257.33±125.12 ^a	4 561.00±99.65 ^a	1 483.67±65.27 ^c	4.73±0.00 ^c	80.78±0.03 ^a
300	5 107.67±861.39 ^a	3 251.67±350.39 ^a	1 856.00±511.03 ^b	4 504.00±493.12 ^a	1 252.33±216.82 ^d	4.84±0.10 ^b	83.23±0.03 ^a
450	4 048.00±48.28 ^b	2 659.33±18.50 ^b	1 388.67±36.83 ^c	4 438.00±54.29 ^a	1 778.67±63.00 ^b	5.05±0.04 ^a	82.63±0.98 ^a
600	3 221.33±80.08 ^c	1 848.338±5.50 ^c	1 373.00±14.80 ^c	3 827.33±124.56 ^b	1 979.00±87.71 ^a	5.07±0.00 ^a	76.18±2.05 ^a
750	1 503.67±75.45 ^d	800.67±25.40 ^d	703.00±51.68 ^d	2 101.00±49.49 ^c	1 300.33±41.06 ^{cd}	5.07±0.07 ^a	60.77±1.61 ^b
900	267.67±12.50 ^e	93.67±3.51 ^e	174.00±9.00 ^e	356.67±18.50 ^d	263.00±15.00 ^e	4.55±0.04 ^d	0.00±0.00 ^c

注: 同列不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

2.10 高能球磨处理对橡子淀粉热力学特性的影响

淀粉分子的晶体构造遭到破坏时,会分散在水中形成亲水性胶体溶液,此过程中伴随的能量变化可以通过差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)测量。高能球磨处理对橡子淀粉热力学特性影响如表 3 所示,与未球磨样品相比,300 r min⁻¹和 450 r min⁻¹低中转速球磨处理后,淀粉的糊化起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_c)无显著升高甚至略有下降,而熔融焓(ΔH)显著降低。这表明在较低球磨强度下,机械力主要以破碎淀粉颗粒、破坏原有结晶结构为主,使晶区完整性下降、结晶度降低,淀粉更易受热熔融,因此熔融焓明显减小,而熔融温度变化相对平缓。当球磨转速提高至 600 r min⁻¹和 750 r min⁻¹时,淀粉的 T_0 、 T_p 和 T_c 均显著上升,并随转速升高持续增大,同时 ΔH 进一步大幅降低至极低水平。说明高转速强机械力不仅可彻底破坏淀粉原有结晶,还会促使淀粉分子链发生断裂、解聚与重排,在机械场作用下形成结构更致密、热稳定性更高的新有序区域。此类结构熔融所需温度更高,但整体结晶度大幅下降,因此表现为熔融温度显著升高而熔融焓持续降低。当转速提升至 900 r min⁻¹时, DSC 未呈现出明显的吸热糊化峰,无法获取相应的 T_0 、 T_p 及 T_c ; 该现象可归因于高强度机械处理使淀粉颗粒结构完全崩解,晶区结构近乎完全消失,在 DSC 升温测试前已发生充分的糊化转变,因此未表现出典型的结晶熔融吸热行为,与 RVA 测得的 900 r min⁻¹时起糊温度为 0℃相印证。

表 3 不同转速处理橡子淀粉热力学特性参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Acorn Starch Treated with different rotating speeds				
样品处理转速/(r min ⁻¹)	T_0 /℃	T_p /℃	T_c /℃	ΔH /(J g ⁻¹)
0	65.37±2.18 ^c	75.61±0.46 ^c	85.90±1.41 ^c	12.57±3.07 ^a
300	67.49±0.16 ^c	75.30±0.34 ^c	81.72±0.90 ^{cd}	7.06±1.01 ^b
450	67.29±0.00 ^c	74.06±1.26 ^c	80.92±0.53 ^d	6.30±1.62 ^b
600	83.61±4.84 ^b	99.85±0.60 ^b	105.31±2.41 ^b	1.53±0.65 ^c
750	100.04±7.78 ^a	114.19±1.76 ^a	117.39±3.46 ^a	1.25±0.00 ^c
900	-	-	-	-

注: 同列不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。“-”表示 900 r min⁻¹处理下样品已经完全糊化,无热力学特性具体参数。

3 结论

为改善橡子淀粉的结构缺陷与功能特性,并保留其绿色天然植物资源属性,适配清洁标签食品的应用需求,本文研究了高能球磨对橡子淀粉多尺度结构及功能特性的调控机制。结果表明,梯度高能球磨技术能够调控橡子淀粉结构及其功能特性,靶向改善天然橡子淀粉加工适配性差、应用受限的短板。300 r min⁻¹低转速球磨处理能够在增大淀粉颗粒比表面积的同时,诱导淀粉链局部重排,实现淀粉微结构适度重构与缺陷修复。600 r min⁻¹及以上高转速球磨处理进一步破坏了淀粉结晶结构,无定形态占比增加,颗粒熔融团聚,粒径与比表面积呈先降后

升的变化规律。中低转速球磨改性可改善淀粉凝胶网络结构,降低冻融析水率,提升冻融稳定性,能够有效解决速冻米面、冷冻甜品贮藏过程中析水、硬化、分层等品质问题。高转速强机械作用会破坏凝胶网络,导致冻融稳定性变差,但可使淀粉分子氢键弱化,导致糊化黏度与熔融焓降低。 900 r min^{-1} 超高速处理可实现橡子淀粉完全糊化,淀粉颗粒彻底崩塌,大量亲水基团暴露,分子链无序重组,使得淀粉具备了冷水可溶的优良特性,能够更好地满足速溶食品、即食酱料的加工需求。因此,高能球磨可通过调控机械作用强度实现橡子淀粉的定向改性,制备冻融稳定性更好的橡子淀粉,或者制备低黏速溶型的橡子淀粉,从而拓宽橡子淀粉的高值化应用场景。

参考文献

- [1] CHEN X, YONG Q, JIANG J, et al. Acorn starch as an underutilized resource: A review of its unique properties and applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 328(P2): 147635.
- [2] GU C S, HU F X, GAO S, et al. The physicochemical properties and Pickering emulsifying capacity of acorn starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 239: 124289.
- [3] ALVAREZ E A, VALENCIA M U, RAMIREZ M P, et al. Planetary ball-mill as a versatile tool to controlled potato starch modification to broaden its industrial applications [J]. *Food Research International*, 2020, 140: 109870.
- [4] BANGAR S P, SINGH A, ASHOGBON A O, et al. Ball-Milling: A Sustainable and Green Approach for Starch Modification [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 237: 124069.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] LIANG W, ZHAO W Q, LIU X Y, et al. Understanding how electron beam irradiation doses and frequencies modify the multiscale structure, physicochemical properties, and in vitro digestibility of potato starch [J]. *Food Research International*, 2022, 162: 111947.
- [8] SHEN H S, YU J T, BAI J Q, et al. Electron beam irradiation regulates the structure and functionality of ball-milled corn starch: The related mechanism [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 297: 120016.
- [9] 王礼婷,吴永奇,汤尚文,等.动态高压微射流对橡子淀粉结构与性质的影响[J].*食品与发酵工业*,2026,52(17):253-260.
- [10] 鲍春铭,王攀峰,超声处理对橡子淀粉理化性质的影响[J].*食品研究与开发*,2024,45(6):99-104.
- [11] 高立琼,陈丽冰,杨倩,等.橡子淀粉制备及其理化性质研究[J].*食品科技*,2015,40(4):215-218.
- [12] 张永,陈志宏,刘洋,等.球磨法制备芡实超微粉及其理化功能性质分析[J].*食品与发酵工业*,2024,50(11):241-246.
- [13] MATHEUS B O D, ALBUQUERQUE L A M, SILVA J A D, et al. Effect of Ball-Milling on Starch Crystalline Structure, Gelatinization Temperature, and Rheological Properties: Towards Enhanced Utilization in Thermosensitive Systems [J]. *Foods (Basel, Switzerland)*, 2023, 12(15): 2924.
- [14] MORAES J, ALVES S F, FRANCO L M C. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches [J]. *Starch-Stärke*, 2013, 65(3-4): 200-209.
- [15] THAIS R S, VERENA C A G, JAY-LIN J, et al. Structural characterization of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch and the effect of annealing on its semicrystalline structure [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(8): 4208-4216.
- [16] HE R, DU C, LI S, et al. Structural-functional analysis of modified kudzu starch as a novel instant powder: Role of modified technology [J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 24: 101912.
- [17] ZHENG M, XIAO Y, YANG S, et al. Effects of heat-moisture, autoclaving, and microwave treatments on physicochemical properties of proso millet starch [J]. *Food Science & Nutrition*, 2020, 8(2): 735-743.
- [18] 吴进菊,赵晓丽,熊丽丽,等.超高压微射流对藜麦淀粉结构和特性的影响[J].*中国粮油学报*,2022,37(4):70-75.
- [19] WANG S, COPELAND L. Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(3): 1635-1642.
- [20] XIE H F, GAO J Y, XIONG X Y, et al. Effect of heat-moisture treatment on the physicochemical properties and in vitro digestibility of the starch-guar complex of maize starch with varying amylose content [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 213-221.
- [21] 汪鑫.冷冻球磨/OSA 改性青稞淀粉的制备及结构和性质研究[D].合肥:安徽农业大学,2023.
- [22] 吴晓江,肖婧楠,李麟芳,等.湿热处理对藜麦淀粉流变和体外消化性质及结构的影响[J].*食品工业科技*,2024,45(15):144-151.
- [23] 豁银强,王尧,陈江平,等.高能球磨对大米淀粉物化特性和结构的影响[J].*食品科学*,2020,41(13):89-95.

- [24] ANZAI M, HAGIWARAWARA T, WATANABE M, et al. Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled potato starch [J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 104(1): 43-48.
- [25] CHEN Y, HAN X, CHEN L D, et al. Dry Ball-Milled Quinoa Starch as a Pickering Emulsifier: Preparation, Microstructures, Hydrophobic Properties and Emulsifying Properties [J]. *Foods (Basel, Switzerland)*, 2024, 13(3): 431.
- [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] 黄佳卉,赵雷,朱杰,等.酶解-动态高压微射流制备纳米淀粉及对其结构性质的影响[J].*食品工业科技*,2024,45(8):127-133.
- [28] AHMSD M, GANI A, MASOODI F, 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: 85-91.
- [29] FU Z Q, WANG L J, LI D, et al. Effects of Partial Gelatinization on Structure and Thermal Properties of Corn Starch after Spray Drying [J]. *Carbohydrate Polymers*. 2012, 88, 1319-1325.
- [30] WATERSCHOOT J, GOMAND S V, DELCOUR J A. Impact of Swelling Power and Granule Size on Pasting of Blends of Potato, Waxy Rice and Maize Starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 69-77.
- [31] 涂宗财,余莉,尹月斌,等.动态高压微射流对马铃薯直链淀粉性质和结构的影响[J].*食品与发酵工业*,2014,40(3):46-51.
- [32] 李佩,方坤,黄湘芮,等.球磨淀粉的物化特性及在食品中的应用研究进展[J].*食品工业*,2025,46(6):282-287.
- [33] İBRAHİM P, OMER S T, SAFA K, et al. A modeling approach in the interpretation of starch pasting properties [J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 74: 272-278.