

冷冻球磨处理时间对糯米淀粉- β -葡聚糖复合物理化性质和消化性的影响

余振宇, 郝宗围, 张强, 胡尧, 韩嵘峻, 肖亚庆, 刘英男, 刘抗, 郑明明, 周裔彬*

(安徽农业大学茶与食品科技学院 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 食品加工研究院 茶树生物学与资源利用国家重点实验室
合肥 230036)

摘要 以糯米淀粉(WRS)和燕麦- β -葡聚糖为原料(OBG),探究不同冷冻球磨处理时间制备的糯米淀粉- β -葡聚糖复合物的理化性质和消化性的影响,采用扫描电子显微镜、红外光谱仪、流变仪等仪器和模拟体外消化的方法,对所制备不同处理时间的复合物的理化性质和消化性进行表征和评价。结果表明,随着冷冻球磨时间的延长,其复合物颗粒表面变得粗糙,颗粒形状不规则,出现团聚、结块的现象。红外光谱结果表明:各吸收峰没有明显的变化,未形成新的化学键,冷冻球磨处理使 OBG 通过氢键作用镶嵌或附着与糯米淀粉结合。复合物的相对结晶度从 29.72%降至 8.62%,短程有序性也逐渐下降。同时,复合物的双螺旋结构含量降低,无定形区含量显著增加。随着冷冻球磨时间的延长,其峰值黏度和回生值分别从 931.00,103.33 cP 降至 159.33,41.00 cP,稠度系数 K 、 G' 和 G'' 值均下降,增强了体系的流动性和稳定性。在消化性方面,冷冻球磨制备的复合物比原糯米淀粉消化率低。当球磨时间为 60 min,其复合物的抗性淀粉含量最高,为 35.92%。本研究为淀粉加工和改性提供新的研究方法和技术手段。

关键词 淀粉- β -葡聚糖复合物; 冷冻球磨; 理化性质; 消化性

文章编号 1009-7848(2024)04-0141-10 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.04.014

淀粉作为一种重要的植物能量储存物质,是一种多用途的天然生物聚合物,可以从植物的种子、根和叶中获得^[1]。谷物淀粉通常由直链淀粉和支链淀粉组成。其中,普通淀粉的直链淀粉含量为 20%~30%,支链淀粉含量为 70%~80%^[2]。它作为一种天然的聚合物,拥有诸多显著优势,如成本效益高,生物相容性好,以及生物降解性强,广泛应用于食品配料或工业原料^[3]。然而,淀粉的消化与许多饮食相关疾病的发生有关,一些熟制的淀粉制品中快消化淀粉的含量较高,往往会导致人体血糖快速升高,引发部分疾病。例如糖尿病和肥胖症等^[4]。为解决淀粉制品的上述问题,通常对淀粉进行改性来降低淀粉的消化率。与化学和生物改性方法相比,物理改性因环境污染小、操作简单等优点,近年来受到越来越多学者的关注。冷冻球磨处理技术为常见的物理改性方法。有研究发现^[5]随着

冷冻球磨时间的延长,糯米淀粉因施加的机械力使分子间氢键断裂,分解双螺旋的结晶排列而导致淀粉晶体结构的破坏。目前,冷冻球磨对淀粉及其它物质共球磨的相关研究鲜有报道。

近年来,研究表明非淀粉多糖具有广泛的药理活性,如抗肿瘤、免疫调节、抗氧化和抗炎等作用,已成为科学领域的主要研究热点^[6]。燕麦 β -葡聚糖是一种非淀粉多糖,由 β -D-吡喃葡萄糖基单元组成,它们通过 β -(1 \rightarrow 4) 和 β -(1 \rightarrow 3) 键连接^[7]。它在食品工业中受到越来越多的关注,不仅因为它的增稠或凝胶特性,而且由于它对人体健康具有多重有益作用^[8]。本研究在不同处理时间条件下,通过冷冻球磨处理制得糯米淀粉- β -葡聚糖复合物,探讨经不同冷冻球磨时间处理后,复合物在颗粒形态、结晶结构、螺旋结构、糊化性质和模拟消化性等方面的变化,以期拓展冷冻球磨处理技术在淀粉质食品加工与生产中的应用,为燕麦- β -葡聚糖在低 GI 糯米制品加工中的应用提供理论依据。

收稿日期: 2023-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(32172162);安徽省重点研究与开发计划项目(2023n06020038)

第一作者: 余振宇,男,博士,讲师

通信作者: 周裔彬 E-mail: zhouyibin@ahau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

糯米淀粉(水分为 10.80%,蛋白质为 0.25%,脂肪为 0.08%,灰分为 0.17%,淀粉为 88.70%),由实验室自制;燕麦- β -葡聚糖,广州中康食品有限公司(含量为 80%,分子质量:200 ku);EC 3.2.1.3 黑曲霉 α -葡萄糖苷酶(68.5 ku,300 U/mL),美国 Sigma 公司;EC 3.2.1.1 胰腺 α -淀粉酶(51~54 ku,100 U/mg),上海源叶生物技术有限公司;溴化钾、DNS、醋酸、氢氧化钠、醋酸钠(均为分析纯级),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

YDXQM-4L 行星液氮球磨机,长沙米淇仪器设备有限公司;Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪,赛默飞世科技公司;RVA-TecMaster 型快速黏度分析仪,美国 Perkin Elme 公司;DHR-1 流变仪,美国 TA 仪器公司;VICTOR Nivo 酶标仪,美国 Perkin Elme 公司;D/max X-射线衍射仪,日本理学电机;高场固体核磁共振(^{13}C CP/MAS),中国 Bruker Avance II ;S-4800 冷场发射扫描电子显微镜,日本日立 Hitachi 公司;激光共聚焦显微拉曼光谱,英国 Renishaw 公司。

1.3 方法

1.3.1 冷冻球磨处理制备糯米淀粉- β -葡聚糖复合物 将 50 g 糯米淀粉装入球磨罐中,加入 10% 燕麦- β -葡聚糖(以淀粉干基计),设定转速为 500 r/min,并每隔 10 min 交替旋转方向。为了减少热量的影响,期间一直保持液氮开启,罐内温度保持在-18℃左右,处理时间为 20,40,60,80 min,分别标记为 WRS-10%OBG-20,WRS-10%OBG-40,WRS-10%OBG-60,WRS-10%OBG-80,即可获得不同处理时间的糯米淀粉- β -葡聚糖复合物(以下简称“复合物”),以天然糯米淀粉(WRS)作为对照组。

1.3.2 扫描电子显微镜观察颗粒形状 取少量样品均匀分散在双面胶,喷金 30 s,置于扫描电镜下观察其样品的表观形貌,加速电压为 3 kV,选择 4 000 倍放大观察并拍取照片。

1.3.3 X-射线衍射(XRD)分析 根据王金梦等^[9]的方法,并作适当修改,测定样品的晶型和相对结晶度。测试条件:铜靶电压 30 kV,扫描速率 5°/

min,衍射角范围为 5°~40°。使用 Jade 6.5 软件计算样品的相对结晶度(Relative crystallinity,RC)。计算公式(1):

$$RC = A_c / (A_c + A_a) \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_c ——结晶区域的面积; A_a ——非结晶区域的面积。

1.3.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析 根据周中凯等^[10]的方法,并作适当的修改。准确称取样品 1 mg,将准确称重的样品和无水溴化钾(KBr 与样品质量比为 100:1)研磨在一起。测试条件:测试范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描 64 次。

1.3.5 固体核磁共振(NMR)分析 根据方玲玲等^[11]的方法并稍作修改,固态 ^{13}C 核磁共振试验在配备有双共振 H/XCP-MAS 4 mm 探针的光谱仪上以 100.62 MHz 的 ^{13}C 频率进行,淀粉样品的光谱使用标准的 CP/MAS 技术获得。测试条件:旋转速率 6 kHz。交叉偏振接触时间为 1.2 ms,循环延迟 2 s,采集时间为 25.17 ms。每个光谱至少进行 1 000 次扫描。

1.3.6 糊化特性分析 按照本团队前期研究方法测定样品的糊化特性^[12]。通过供应商的 TCW 软件获得糊化特性参数,如糊化曲线、峰值黏度、谷值黏度、崩解值、最终黏度和回生值。

1.3.7 流变学特性分析 根据李少辉等^[13]的方法并稍作修改,用流变仪测量样品的静态和动态流变特性。将 1.3.6 节糊化后的样品放置在 40 mm 平行板的试验台上,测量流变行为。试验条件:试样间距 1 000 μm ,温度 25℃,应变 0.1%(线性黏弹性区),动态扫描频率范围 0.1~100 rad/s。得到样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')。测定静态流变特性,测量表观黏度随剪切速率从 0.01 s^{-1} 增加到 100 s^{-1} 的变化,按照公式(2)进行拟合。

$$\tau = K\gamma^n \quad (2)$$

式中, τ ——剪切应力,Pa; K ——稠度, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$; n ——流动特性; γ ——剪切速率,1/s。

1.3.8 体外消化试验测定

1.3.8.1 DNS 标准曲线绘制 根据前期研究^[5],将葡萄糖标准溶液稀释至一定比例,摇匀后单独加入 DNS 试剂,制得葡萄糖标准溶液。使用酶标仪在波长 540 nm 处测量吸光度,并以葡萄糖浓度(x)为横坐标,以吸光度值(y)为纵坐标绘制标准

曲线, 得到回归方程 $y = 0.7147x + 0.0409$, $R^2 = 0.9993$ 。

1.3.8.2 体外淀粉消化率的测定 根据 Englyst 等^[14]测定其体外消化的方法, 并稍作修改。具体方法参考前期研究^[12]。根据以下公式计算 RDS、SDS 和 RS 的含量。

$$\text{RDS}(\%) = [(G_{20} - G_0) \times 0.9] / M \times 100 \quad (3)$$

$$\text{SDS}(\%) = [(G_{120} - G_{20}) \times 0.9] / M \times 100 \quad (4)$$

$$\text{RS}(\%) = (1 - \text{RDS} - \text{SDS}) \times 100 \quad (5)$$

式中, G_0 ——未水解时的葡萄糖量, 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;
0.9——指葡萄糖和淀粉的转换系数; M ——总淀粉干基的质量, mg。

1.4 数据处理与分析

所有试验重复 3 次, 结果均表示为“平均值 \pm 标准差”。使用 Statistix 8.0 软件分析数据, 图表均

使用 Origin 2021 绘制。不同字母标记的数据表明差异有统计学意义 ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 颗粒形态分析

如图 1 所示, 原糯米淀粉和不同冷冻球磨时间的糯米淀粉- β -葡聚糖复合物 (OBG/WRS = 1/10, m/m) 的 SEM 图像。由图可知, 天然糯米淀粉呈现多面体形状, 棱角比较明显, 无裂纹和孔隙。随着处理时间从 20 min 增加到 80 min, 淀粉颗粒受损, 受损的淀粉颗粒和 OBG 逐渐聚集成团块状。淀粉颗粒形态的变化可能是由于冷冻球磨过程中, 摩擦和冲击力作用的影响^[15]。当冷冻球磨时间为 80 min 时, 从图中观察到淀粉颗粒结块, 这表明糯米淀粉存在部分糊化的现象。因此, 在 OBG 存在的情况下, 冷冻球磨处理会使糯米淀粉颗粒形态发生改变。

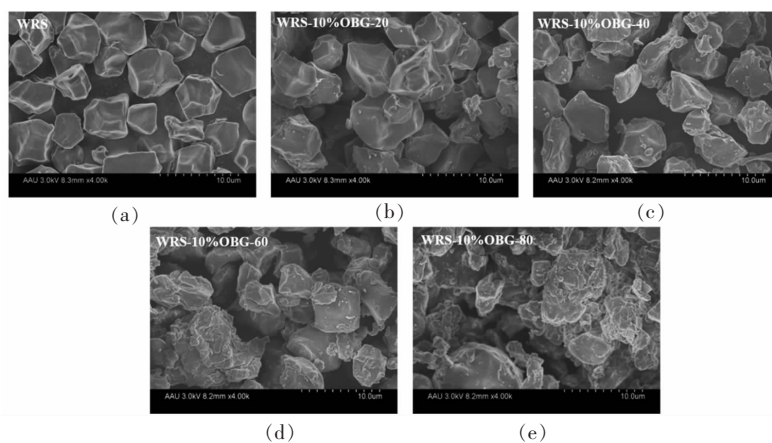


图 1 不同冷冻球磨时间处理复合物电镜图

Fig.1 Electron micrographs of complexes treated with different freeze ball milling times

2.2 XRD 分析

如图 2 所示, 天然糯米淀粉和不同冷冻球磨时间处理的复合物的 XRD 图谱。由图可知, 天然糯米淀粉的结构属于典型的 A 型淀粉, 在衍射角 2θ 为 15.5° , 17.0° , 18.0° , 23.5° 时有较强的衍射峰。随着冷冻球磨时间的延长, 各衍射峰的位置几乎不发生改变, 而衍射峰的强度逐渐减弱甚至消失。从表 1 可知, 随着冷冻球磨时间从 20 min 增加到 80 min, 糯米淀粉的结晶度从 34.80% 下降到 8.62%。上述结果表明冷冻球磨处理导致淀粉的

结晶区被破坏。而 OBG 显示出非晶体结构 (图 2a), 推测在 OBG 存在下, 冷冻球磨会加速淀粉的结晶结构向无定形结构转变。这一结果与 Lv 等^[16]的球磨处理茶多酚和马铃薯淀粉理化性质及消化率的结果相一致。根据之前的研究发现^[9], 在冷冻球磨过程中, 施加的机械力, 导致淀粉晶体的相对结晶度显著下降。同时, 淀粉结晶度的降低, 会导致淀粉分子中更多的氢键暴露, 这为客体分子 (葡聚糖) 与淀粉之间的相互作用提供了更多的作用位点。

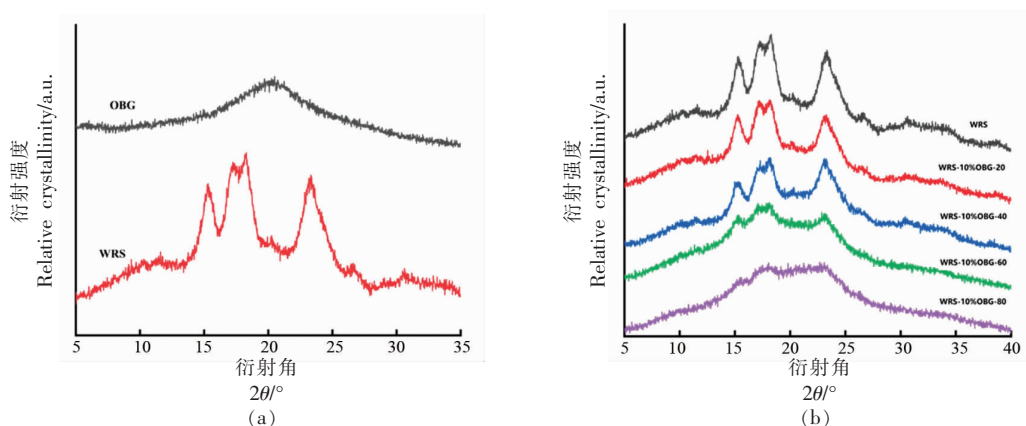


图2 不同冷冻球磨时间处理的复合物 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD diffraction patterns of complexes treated with different freeze ball milling times

表1 不同冷冻球磨时间处理的复合物的结晶度、 $R_{1047/1022}$ 和静态流变拟合参数
Table 1 Crystallinity, $R_{1047/1022}$ and static rheological fitting parameters of the complexes treated with different freeze ball milling times

样品	结晶度/%	$R_{1047/1022}$	$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^a$	n	R^2
WRS	34.80 ± 0.56^a	0.685 ± 0.000^a	5.947 ± 0.388^a	0.553 ± 0.016^{bc}	0.992675
WRS-10%OBG-20	29.72 ± 1.32^b	0.671 ± 0.004^a	4.644 ± 0.345^b	0.475 ± 0.019^c	0.98459
WRS-10%OBG-40	25.90 ± 0.37^c	0.653 ± 0.002^b	3.913 ± 0.264^c	0.497 ± 0.017^d	0.988992
WRS-10%OBG-60	19.12 ± 1.54^d	0.651 ± 0.007^b	1.970 ± 0.100^d	0.586 ± 0.013^b	0.996325
WRS-10%OBG-80	8.62 ± 0.38^e	0.610 ± 0.009^c	1.008 ± 0.033^e	0.653 ± 0.008^a	0.998919

注:同列不同字母表示不同样品之间差异显著($P < 0.05$)。

2.3 FT-IR 分析

糯米淀粉与不同冷冻球磨时间处理的复合物的红外光谱如图3所示。由图可知,原糯米淀粉的红外图谱中 3385 cm^{-1} 处的宽峰是分子间 O-H 键的伸缩振动, 2929 cm^{-1} 处表示 $-\text{CH}_2-$ 的非对称吸

收峰, $930, 1023, 1081 \text{ cm}^{-1}$ 处有峰值,这些峰值表示 C-O-H 的振动收缩吸收峰。通过比较不同冷冻球磨时间样品的谱图,发现其各吸收峰没有明显的变化,没有发现有新的吸收峰产生,主要还是通过氢键作用形成淀粉- β -葡聚糖复合物。另外,淀

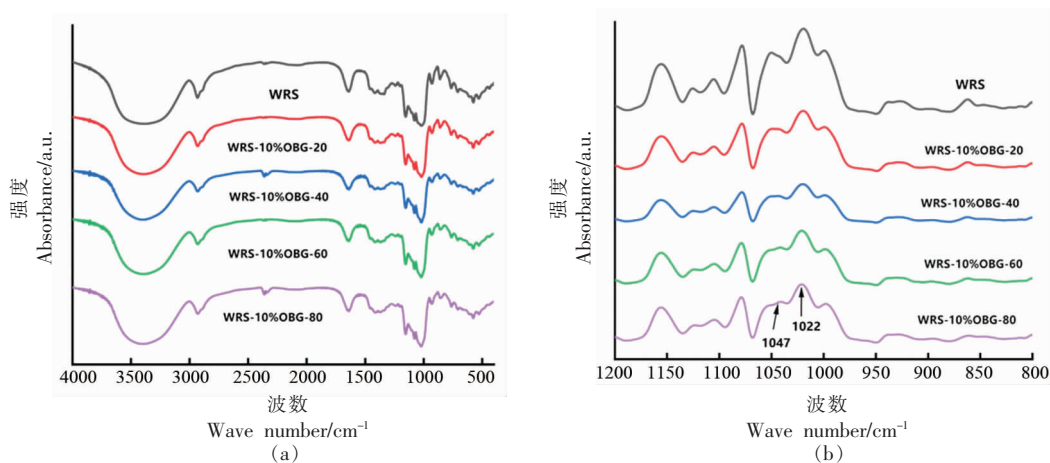


图3 不同冷冻球磨时间处理的复合物 FT-IR 图谱

Fig.3 FT-IR spectra of the complexes treated with different freeze ball milling times

粉在 $3\ 700\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处形成的宽峰,是大分子物质间常见的羟基缔合所产生的特征峰。在添加 OBG 后,冷冻球磨组样品的波谱带 $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 处 O-H 拉伸峰变宽,说明淀粉和 OBG 间存在着氢键相互作用^[17]。从表 1 分析可知, $R_{1047/1022}$ 值从 0.685 下降到 0.610。这可能是由于冷冻球磨会破坏淀粉颗粒的晶体结构,淀粉分子中的氢键断裂,增加淀粉链中羟基暴露的数量,有利于二者的相互作用。这与 XRD 的结果吻合,即淀粉颗粒中高度有序的晶体结构被冷冻球磨处理破坏。因此,氢键可能是淀粉和 OBG 相互作用的原因。

2.4 糊化特性分析

图 4 为不同处理时间的样品 RVA 曲线。从图中得出,各曲线趋势大致相同,各曲线均有下降趋势且越来越不明显。为了解该复合物在加热和冷却过程中糊化特性的变化,表 2 显示了该复合物在不同冷冻球磨时间下的糊化参数。由表 2 可知,糊化温度从 $71.10\ ^\circ\text{C}$ 下降到 $68.93\ ^\circ\text{C}$,主要是由于冷冻球磨引起淀粉多尺度结构破坏,从而降低了淀粉颗粒的热稳定性^[18]。另外,糊化特征参数(峰值黏度、谷值黏度和崩解值等),随着冷冻球磨时

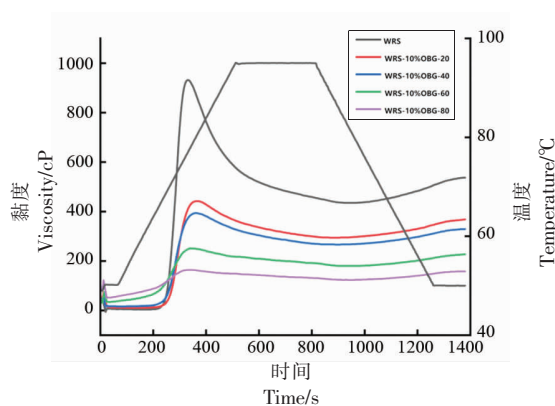


图 4 不同冷冻球磨时间处理的复合物 RVA 曲线

Fig.4 RVA curves of the complexes treated with different freeze ball milling times

间的延长,糊化特征参数均呈下降趋势。其中,峰值黏度从 $931.00\ \text{cP}$ 下降到 $159.33\ \text{cP}$ 。这可能是由于在处理过程中,淀粉和 OBG 发生聚合,两者结合更加紧密,导致淀粉-OBG 复合物难以吸水膨胀,黏度降低,这与 SEM 观察的结果一致。Ji 等^[19]研究发现山药淀粉糊化曲线随着羧甲基壳聚糖的增加呈下降趋势。

表 2 不同冷冻球磨时间处理的复合物 RVA 特征参数

Table 2 Characteristic parameters of RVA of complexes treated with different freeze ball milling times

样品	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	糊化温度/ $^\circ\text{C}$
WRS	931.00 ± 6.56^a	442.67 ± 6.81^a	488.33 ± 9.02^a	546.00 ± 8.19^a	103.33 ± 1.53^a	5.55 ± 0.04^c	69.25 ± 0.22^c
WRS-10% OBG-20	451.33 ± 10.69^b	451.33 ± 10.69^b	152.33 ± 4.51^b	373.00 ± 7.00^b	74.00 ± 1.00^b	6.02 ± 0.04^a	71.10 ± 0.00^a
WRS-10% OBG-40	401.00 ± 10.44^c	270.00 ± 5.29^c	131.00 ± 5.20^c	332.67 ± 6.35^c	62.67 ± 1.53^c	6.05 ± 0.04^a	70.80 ± 0.22^{ab}
WRS-10% OBG-60	245.67 ± 9.24^d	175.67 ± 7.51^d	70.00 ± 1.73^d	223.33 ± 6.35^d	47.67 ± 1.15^d	5.71 ± 0.08^b	69.68 ± 0.88^{bc}
WRS-10% OBG-80	159.33 ± 4.04^e	122.33 ± 1.15^e	37.00 ± 3.61^e	163.33 ± 6.11^e	41.00 ± 6.00^d	5.60 ± 0.07^{bc}	68.93 ± 0.08^c

注:同列不同字母表示不同样品之间差异显著($P < 0.05$)。

2.5 螺旋结构分析

^{13}C CP/MAS NMR 是研究淀粉螺旋构象的常用技术之一,包括其单螺旋、双螺旋结构^[20]。从图 5 可知,各样品之间的光谱图相似,而强度有显著变化。目前的研究表明,碳核区域 C1 对淀粉螺旋构象的变化最敏感,可以作为指纹区域来确定淀粉

的多晶型形式,并且在 C1 和 C4 区域中,大约 $103\ \text{ppm}$ 和 $82\ \text{ppm}$ 处的共振峰可以作为敏感指标淀粉中无定形成分的变化^[21]。C1 区峰强度反映了淀粉双螺旋结构的变化,由图可知,随着处理时间的延长,C1 区的双峰结构逐渐消失,晶体结构越来越被破坏,糯米淀粉的双螺旋部分逐渐减少,这可

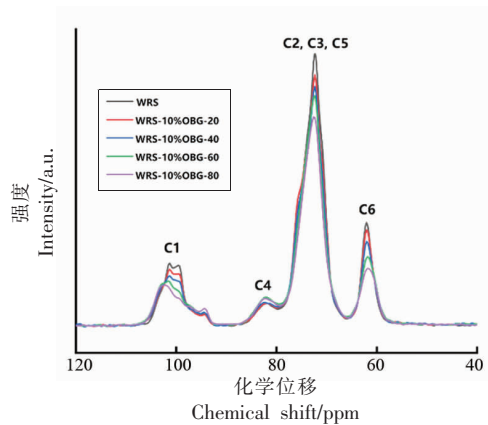


图5 不同冷冻球磨时间处理的复合物¹³C CP/MAS NMR 光谱

Fig.5 NMR spectra of complexes ¹³C CP/MAS treated with different freeze ball milling times

能是由于冷冻球磨使淀粉链断裂导致部分分子链变短,不易形成稳定的双螺旋^[22]。此外,C4区(80~84 ppm)的峰面积与非晶结构含量成正比,随着处理时间的延长,无定形淀粉的百分比含量显著增加^[23]。这说明冷冻球磨破坏了淀粉内部的分子间

氢键,这与 Liu 等^[18]的研究结果相一致。C2、C3 和 C5 区(70~79 ppm)代表无定形的直链淀粉,它受直链淀粉的簇状结构影响,与振动峰的强度成反比。在冷冻球磨处理过程中,OBG 与淀粉分子结合,形成复合物,使无定形直链淀粉略有减少。此外,晶体结构断裂,造成团簇结构约束能力减弱,使得 C2、C3、C5 区的振动强度明显下降^[24]。

2.6 流变特性分析

2.6.1 稳定剪切流变特性 当 OBG 的添加量为 10%,随着冷冻球磨时间的延长,淀粉-OBG 复合物的表观黏度显著下降(图 6c)。表 1 为 Power Low 模型拟合的参数结果,各样品的流动行为指数(n)均远低于 1。这种现象说明其具有假塑性流体的特性^[25]。在从 1 s^{-1} 到 100 s^{-1} 的剪切速率范围内,淀粉-OBG 复合物的表观黏度随着冷冻球磨时间的延长而降低。时间越长,其表观黏度越低,这是因为冷冻球磨过程中,施加的机械力使氢键断裂,导致淀粉晶体结构的破坏,导致这种现象的出现^[18]。如表 1 所示,随着处理时间的延长, K 值

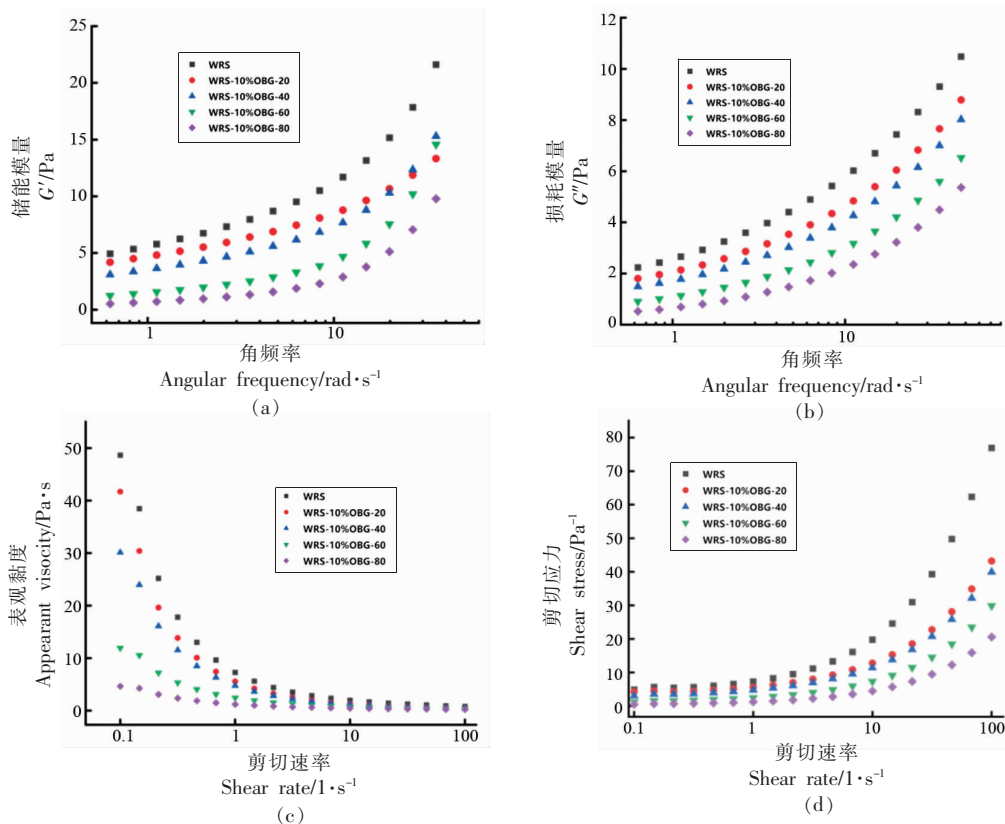


图6 不同冷冻球磨时间处理的复合物动态、静态流变图

Fig.6 Dynamic and static rheology diagrams of the complexes treated with different freeze ball milling times

逐渐降低。该结果表明冷冻球磨处理可以降低复合物的黏度并使其更具流动性,所需的剪切应力越小,进一步证明冷冻球磨处理可以降低糊化淀粉-OBG 复合物的凝固度,降低其黏度。这与 RVA 测试的结果一致。

2.6.2 动态黏弹性分析 图 6a 和 6b 为糯米淀粉和不同冷冻球磨时间处理的复合物的动态流变测量结果。 G' 和 G'' 的值分别代表样品的弹性和黏性成分, $\tan\theta$ 代表黏性与弹性的比值^[26]。动态流变分析过程中,随着频率的升高,所有样品的 G' 、 G'' 大小逐渐增大,且 G'' 的值远低于 G' 。另外,与对照组相比, G' 、 G'' 随着冷冻球磨处理时间的延长而逐渐减小。这可能由于淀粉与 OBG 相互作用,OBG 和浸出的直链淀粉的相互作用,直链淀粉本身之间的反应减少了,导致淀粉分子链(尤其是直链淀粉)的再聚集延迟,导致淀粉-OBG 复合物的黏弹性降低。

2.7 体外消化分析

表 3 为不同冷冻球磨时间处理的复合物功能性淀粉的含量,由表可知,原淀粉的 RDS 含量为 64.60%, SDS 含量为 17.36%, RS 含量为 18.04%。

表 3 不同冷冻球磨时间处理的复合物功能性淀粉的含量

Table 3 Content of functional starch of the complexes treated with different freeze ball milling times

样品	RDS/%	SDS/%	RS/%
WRS	64.60 ± 0.05 ^a	17.36 ± 0.13 ^e	18.04 ± 0.15 ^d
WRS-10%OBG-20	55.42 ± 0.00 ^b	21.09 ± 0.38 ^b	23.50 ± 0.38 ^c
WRS-10%OBG-40	40.65 ± 0.12 ^c	23.60 ± 0.14 ^a	35.75 ± 0.25 ^a
WRS-10%OBG-60	46.99 ± 0.00 ^d	17.09 ± 0.15 ^e	35.92 ± 0.15 ^a
WRS-10%OBG-80	53.42 ± 0.16 ^c	14.02 ± 0.49 ^d	32.56 ± 0.63 ^b

注:同列不同字母表示不同样品之间差异显著($P < 0.05$)。

3 结论

本研究利用冷冻球磨处理技术制备糯米淀粉- β -葡聚糖复合物,探讨冷冻球磨处理时间对复合物的微观结构、结晶结构、短程有序性和消化性等方面的影响。结果表明,随着冷冻球磨时间的延长,所制备的复合物由于 OBG 的附着使颗粒表面变得粗糙,出现团聚现象。红外光谱结果表明,各个吸收峰没有明显变化,它们之间没有形成共价键。冷冻球磨处理使 OBG 通过氢键作用镶嵌或附着与糯米淀粉相结合,而复合物的晶体结构受到破坏,相对结晶度从 34.80% 下降到 8.62%。当处

理时间为 20~40 min 时,复合物的 RDS 含量显著下降,从 64.60% 下降到 40.65%, SDS、RS 含量增加,分别增加到 23.60%, 35.75%。这表明 OBG 可以降低糯米淀粉的消化率,调节血糖反应水平。这可能是由于 OBG 与糯米淀粉在冷冻球磨处理过程中相互作用,形成空间位阻,阻碍消化酶与底物的接触,酶水解淀粉程度降低,从而促进 SDS 和 RS 的增加^[27]。另一方面,氢键介导的糯米淀粉和 OBG 络合会促进致密基质淀粉的形成,这与 SEM 观察结果相一致,这将抑制消化酶对淀粉的水解。因此,淀粉表现出较慢的消化特性^[28]。另有研究表明,OBG 会使 α -淀粉酶的活性降低,导致其消化率降低^[29]。值得注意的是,当冷冻球磨时间超过 60 min 时, RDS 含量上升到 53.42%, RS 含量从 35.92% 下降到 32.56%, 出现了消化性增加的趋势。这主要是由于长时间的冷冻球磨处理会导致淀粉颗粒表面破裂,使其结构被破坏,这增加了 α -淀粉酶进入淀粉分子内部的机会,促进糯米淀粉的消化性。此时,冷冻球磨的机械力为主要作用。这与周中凯等^[10]的研究结果相一致。

理时间达到 80 min 时,复合物的衍射特征峰几乎全部消失,短程有序性和双螺旋结构含量也逐渐下降,无定形区含量随着冷冻球磨时间的延长而增加。通过冷冻球磨工艺处理,OBG 与糯米淀粉相互作用,复合物在糊化过程中的颗粒膨胀受到限制,其峰值黏度和回生值分别从 931.00, 159.33 cP 下降到 103.33, 41.00 cP,稠度系数 K 、 G' 和 G'' 均下降,增强了体系的流动性和稳定性。在消化性方面,冷冻球磨制备的复合物比原糯米淀粉消化率低。当冷冻球磨时间为 60 min,该复合物抗性淀粉含量最高,含量为 35.92%。因此,本研究为开发

消化缓慢、血糖反应水平低的功能性淀粉提供技术支持,对于燕麦- β -葡聚糖在低GI糯米制品加工与生产中的应用具有重要指导意义。

参 考 文 献

- [1] LL A, XA A, HAO Z A, 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.
- [2] 任顺成, 陈佳乐, 陶华. 多酚对淀粉慢消化作用及其生物利用率研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(3): 133-140.
REN S C, CHEN J L, TAO H. Research progress on the effect of polyphenols on slow digestion of starch and its bio-availability[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2022, 43(3): 133-140.
- [3] LIU J, LIU Q, YANG Y, et al. Effects of whey protein on the *in vitro* digestibility and physicochemical properties of potato starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 1744-1751.
- [4] LEHMANN U, ROBIN F. Slowly digestible starch - its structure and health implications: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(7): 346-355.
- [5] 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.
HAO Z W, YU Z Y, HU Y, et al. Effects of freezing ball milling on the structure, characteristics and digestibility of glutinous rice starch[J]. Food Science, 2023, 44(11): 39-47.
- [6] CHEN S, QIN L, CHEN T, et al. Modification of starch by polysaccharides in pasting, rheology, texture and *in vitro* digestion: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 207: 81-89.
- [7] 张宇. 燕麦 β -葡聚糖对淀粉消化吸收和血糖的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
ZHANG Y. Effect of oat β -glucan on starch digestion and absorption and blood glucose[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [8] ZHANG J, ZHANG M L, WANG C, et al. Effects of high hydrostatic pressure on microstructure, physicochemical properties and *in vitro* digestibility of oat starch/ β -glucan mixtures[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021, 57(4): 1888-1901.
- [9] 王金梦, 张思维, 赵康云, 等. 不同品种木薯淀粉理化和结构性质的比较[J]. 食品工业科技, 2023, 44(2): 115-122.
WANG J M, ZHANG S W, ZHAO K Y, et al. Comparison of physicochemical and structural properties of different varieties of cassava starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(2): 115-122.
- [10] 周中凯, 许倩倩, 孔静. 蜡质玉米淀粉和灵芝多糖混合球磨复合物理化性质的研究[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(10): 86-90.
ZHOU Z K, XU Q Q, KONG J. Physicochemical properties of mixed ball-milled complexes of waxy corn starch and *Ganoderma lucidum* polysaccharides[J]. Grain and Fats, 2020, 33(10): 86-90.
- [11] 方玲玲, 杜先锋. 利用 ^{13}C CP/MAS测定葛根淀粉晶体结构[J]. 安徽农业大学学报, 2017, 44(5): 749-755.
FANG L L, DU X F. Determination of crystal structure of kudzu starch using ^{13}C CP/MAS[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2017, 44(5): 749-755.
- [12] 郝宗围, 余振宇, 王宇, 等. 冷冻球磨制备糯米淀粉- β -葡聚糖复合物的理化、流变学特性及体外消化率的研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(8): 138-147.
HAO Z W, YU Z Y, WANG Y, et al. Physicochemical, rheological properties and *in vitro* digestibility of waxy rice starch- β -glucan complexes prepared by freezing ball milling[J]. Chinese Journal of Cereals and Oils, 2023, 38(8): 138-147.
- [13] 李少辉, 生庆海, 赵巍, 等. 不同粒径小米粉对面团流变特性及馒头质构特性的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 98-106.
LI S H, SHENG Q H, ZHAO W, et al. Effects of different particle sizes of millet flour on the rheological properties of dough and textural properties of steamed bread[J]. Food Science, 2022, 43(16): 98-106.

- [14] ENGLYST H N, KINGMAN S M, CUMMINGS J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions[J]. *Eur J Clin Nutr*, 1992, 46(Suppl 2): S33-S50.
- [15] ZHANG Z M, ZHAO S M, XIONG S B. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(2): 341-348.
- [16] LV Y Z, ZHANG L M, LI M N, 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.
- [17] 张晶, 张美莉. β -葡聚糖对燕麦淀粉凝胶特性及老化的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(8): 91-101. ZHANG J, ZHANG M L. Effects of β -glucan on gel properties and aging of oat starch[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(8): 91-101.
- [18] 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]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 168: 205-214.
- [19] JI X Y, LUO Y, SHEN M Y, et al. Effects of carboxymethyl chitosan on physicochemical, rheological properties and *in vitro* digestibility of yam starch[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 192: 537-545.
- [20] WANG J Y, JIANG X F, GUO Z B, et al. Insights into the multi-scale structural properties and digestibility of lotus seed starch-chlorogenic acid complexes prepared by microwave irradiation[J]. *Food Chemistry*, 2021, 361: 130171.
- [21] ZHEN M, BOYE J I. Research advances on structural characterization of resistant starch and its structure-physiological function relationship: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2016, 58(2): 1059-1083.
- [22] GIDLEY M J, BULPIN P V. Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: Minimum chain-length requirement for the formation of double helices[J]. *Carbohydrate Research*, 1987, 161(2): 291-300.
- [23] YANG Q Y, QI L, LUO Z G, et al. Effect of microwave irradiation on internal molecular structure and physical properties of waxy maize starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 69: 473-482.
- [24] JIANG X F, WANG J Y, OU Y J, et al. Effect of chlorogenic acid on the structural properties and digestibility of lotus seed starch during microwave gelatinization[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 191: 474-482.
- [25] KONG X R, ZHU Z Y, ZHANG X J, et al. Effects of cordyceps polysaccharides on pasting properties and *in vitro* starch digestibility of wheat starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 105604.
- [26] LIU C M, ZHANG H B, CHEN R Y, et al. Effects of creeping fig seed polysaccharide on pasting, rheological, textural properties and *in vitro* digestibility of potato starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106810.
- [27] MARTÍNEZ-BUSTOS F, LÓPEZ-SOTO M, SAN MARTÍN-MARTÍNEZ E, et al. Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz)[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(4): 1212-1220.
- [28] CHAI Y M, WANG M Z, ZHANG G Y. Interaction between amylose and tea polyphenols modulates the postprandial glycemic response to high-amylose maize starch[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(36): 8608-8615.
- [29] 吴佳, 谢笔钧. 燕麦 β -葡聚糖对 α -淀粉酶的体外作用[J]. *营养学报*, 2011, 33(6): 612-615. WU J, XIE B J. *In vitro* effects of oat β -glucan on α -amylase[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2011, 33(6): 612-615.

Effect of Freezing Ball Milling Treatment Time on the Physicochemical Properties and Digestibility of Waxy Rice Starch- β -glucan Complexes

Yu Zhenyu, Hao Zongwei, Zhang Qiang, Hu Yao, Han Shengjun, Xiao Yaqing, Liu Yingnan, Liu Kang, Zheng Mingming, Zhou Yibin*

(Key Laboratory of 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, Food Processing Research Institute, State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, College of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract In this paper, the physicochemical properties and digestibility of waxy rice starch (WRS) and oat- β -glucan (OBG) complexes prepared at different freezing ball milling times were investigated, and the physical and chemical properties and digestibility of the complexes prepared at different processing times were characterized and evaluated by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, rheometry and simulated *in vitro* digestion. The results showed that with the increase of the freezing ball milling time, the surface of the complex particles became rougher and the shape of the particles became more irregular, with agglomeration and agglomeration. The infrared spectral results showed no significant changes in the individual absorption peaks and no new chemical bonds were formed. The freezing ball milling treatment caused the OBG to mosaic or attach to waxy rice starch through hydrogen bonding, and the relative crystallinity of the complex decreased from 29.72% to 8.62%, and the short-range orderliness also decreased gradually. At the same time, the content of the double helical structure of the complex decreased and the content of the amorphous region increased significantly. The peak viscosity and regeneration values decreased from 931.00, 103.33 cP to 159.33, 41.00 cP, respectively, with the increase of freezing ball milling time, and the values of consistency coefficients K , G' and G'' decreased, enhancing the fluidity and stability of the system. In terms of digestibility, the complexes prepared by freezing ball milling were less digestible than the native waxy rice starch. When the ball milling time was 60 min, the maximum resistant starch content of their complexes reached 35.92%. This study provides new research methods and technical tools for starch processing and modification.

Keywords starch- β -glucan complexes; freezing ball milling; physicochemical properties; digestibility