

球磨微细化处理绿豆淀粉的结构、理化及 3D 打印特性变化

郎双静¹, 李振江², 武彦春², 王立东^{2,3*}

(1. 黑龙江八一农垦大学生命科学技术学院, 黑龙江大庆 163319)

(2. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319)

(3. 国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江省普通高等学校谷物副产物综合利用重点实验室, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 为研究球磨超微粉碎处理对绿豆淀粉微观结构、理化性质及在 3D 打印食品中应用特性的影响, 该研究以商业绿豆淀粉为原料, 利用行星式球磨机制备超微粉, 采用激光粒度分析仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、粘度仪、流变仪、3D 打印机等分析和制备手段研究经微细化处理后绿豆淀粉颗粒大小及分布、微观形貌、晶体结构、短程有序结构、糊化特性、流变学特性和 3D 打印特性等结构和性质的变化。结果表明: 球磨微细化处理后, 绿豆淀粉粒径先减小后增大, 在 6 h 时粒径较小, 中位径 D_{50} 值为 15.68 μm , 颗粒表面变得粗糙, 形状为扁平状; 淀粉颗粒晶体结构受到破坏, 在 9 h 时结晶度从 33.43% 降低至 13.93%, 淀粉颗粒短程有序结构 $R_{1047/1022}$ 值从 0.82 降低至 0.76。球磨后绿豆淀粉糊化特性和流变学特性发生改变, 黏度和回生值降低, 最终黏度从 2 377.5 cp 降低至 1 481.5 cp, 回生值从 1 008.5 cp 降低至 549 cp, 损耗因子 G' 和 G'' 呈先下降后上升趋势。球磨处理后绿豆淀粉能够有效进行 3D 打印处理, 在 3 h 时模型偏差率为 0.66%, 获得偏差率低、打印精度高的绿豆淀粉样品。该研究为绿豆淀粉的加工及在 3D 打印食品中的应用提供理论参考。

关键词: 球磨; 绿豆淀粉; 微观结构; 理化性质; 3D 打印

文章编号: 1673-9078(2023)08-69-76

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.8.0176

Changes in Structural, Physicochemical, and 3D Printing Properties of Mung Bean Starch after Ball Milling

LANG Shuangjing¹, LI Zhenjiang², WU Yanchun², WANG Lidong^{2,3*}

(1.College of Life Science and Technology, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

(2.College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

(3.Department of National Coarse Cereals Engineering Research Center, Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Grain by-Products in Colleges and Universities of Heilongjiang Province, Daqing 163319, China)

Abstract: The effects of ball milling and ultrafine grinding on the microstructure, physicochemical properties, and application characteristics of mung bean starch used in 3D printing of food were investigated. Commercial mung bean starch was used as the raw material, and ultrafine powder was prepared by planetary ball milling. The particle size and distribution, microscopic morphology, crystal structure, short-range ordered structure, gelatinization and rheological properties, and 3D printing characteristics of mung bean starch before and after ultrafine grinding were studied using laser particle size analyzer, scanning electron microscope, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrometer, viscometer, rheometer, and 3D printer.

引文格式:

郎双静, 李振江, 武彦春, 等. 球磨微细化处理绿豆淀粉的结构、理化及 3D 打印特性变化[J]. 现代食品科技, 2023, 39(8): 69-76

LANG Shuangjing, LI Zhenjiang, WU Yanchun, et al. Changes in structural, physicochemical, and 3D printing properties of mung bean starch after ball milling [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(8): 69-76

收稿日期: 2023-02-19

基金项目: 黑龙江省百千万工程重大科技专项 (2021ZX12B06); 中央引导地方科技发展专项 (DQKJJYD0001); 黑龙江八一农垦大学研究生创新科研项目 (YJSCX2022-Y49)

作者简介: 郎双静 (1980-), 女, 硕士研究生, 实验师, 研究方向: 农产品精细化加工, E-mail: 52667531@qq.com

通讯作者: 王立东 (1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 淀粉资源的深度加工与利用及谷物健康食品的研究与开发, E-mail: wanglidong-521@163.com

The results showed that the particle size of mung bean starch first decreased, and then increased, after ball milling. The particle size was small at 6 h, and the median diameter (D_{50}) was 15.68 μm . The sample surface was rough and flat. The crystal structure of the starch granules was destroyed, and the crystallinity and $R_{1047/1022}$ value of short-range ordered structure of the starch granules decreased from 33.43% to 13.93% at 9 h and from 0.82 to 0.76, respectively. After ball milling, the gelatinization and rheological properties of the mung bean starch were modified, and the viscosity and retrogradation value decreased from 2 377.5 cp to 1 481.5 cp and from 1 008.5 cp to 549 cp, respectively. The loss factors G' and G'' first decreased and then increased. After ball milling, mung bean starch powder can be effectively used in 3D printing. At 3 h, the model deviation rate was 0.66%, and mung bean starch samples with low deviation rate and high printing accuracy were obtained. The study provides a theoretical basis for processing mung bean starch and its application in 3D printed food products.

Key words: ball milling; mung bean starch; microstructure; physicochemical; 3D printing

热挤压 3D 打印 (Hot Extrusion 3D Printing) 技术是一种利用计算机辅助模拟, 3D 打印机逐层打印, 堆叠构建模型的加工技术^[1,2]。该技术具有节约成本、减少材料浪费、可构建复杂模型和营养定制化等优点, 广泛应用于航空航天、汽车、医药和食品等领域^[3,4]。

淀粉是植物中含量最高的多糖类物质, 也是人体摄入碳水化合物的主要来源^[5]。淀粉原料为典型的非牛顿流体物质, 一定温度下具有较好的剪切稀化现象, 是一种良好的 3D 打印材料, 常被用于 3D 打印食品中^[4,6]。Zeng 等^[7]以玉米淀粉和大米淀粉为原料, 研究其流变学特性和 3D 打印特性变化, 发现大米淀粉具有更高的机械强度, 更适合应用进行 3D 打印产品中。受制于天然淀粉特性限制, 许多淀粉 3D 打印应用时存在一定缺陷, 需采用一定手段对其进行改性处理, 以提高淀粉的打印特性。Maniglia 等^[8]研究采用干热方法对小麦淀粉进行处理, 并对其 3D 打印特性进行研究, 获得改性后的小麦淀粉具有较好的打印特性。

绿豆是工业生产中重要的淀粉来源, 其淀粉含量达 54.73%~57.99%^[9,10]。绿豆淀粉中直链淀粉含量较高, 具有结晶度高、溶解性差, 易老化等特点, 使其在工业应用中受到限制, 尤其在 3D 打印食品加工中常出现断条和拖丝现象^[11], 产品打印质量较差, 需对其进行一定改性处理。

球磨超微粉碎是一种利用研磨介质在高速旋转的冲击作用以及研磨介质与研磨罐内壁摩擦、撞击等作用对物料进行粉碎处理, 该方法具有操作简单、效率高、环境污染小等优点, 广泛应用于淀粉改性中^[12-14]。研究表明, 球磨处理可显著破坏淀粉的晶体结构, 使淀粉黏度下降^[12,15]。因此, 本研究以商业绿豆淀粉为原料, 探究球磨超微粉碎处理时间对绿豆淀粉微观结构、理化性质和 3D 打印特性影响, 以期对绿豆淀粉的加工利用及在 3D 打印食品中的应用提供理论依据和技术参考。

1 材料与方

1.1 材料与试剂

绿豆淀粉购买于衡水福桥淀粉有限公司; 溴化钾 (光谱纯) 购买于上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

FOODBOT-S2 食品 3D 打印机, 杭州时印有限公司; QM-ISP2 型行星式球磨机, 南京大学仪器厂; Mastersizer 2000 激光粒径分析仪, 英国 Malvern 公司; D8 ADVANCE X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; Mars 60 旋转流变仪, 德国 HAAKE 公司; RVA4500 快速黏度分析仪, 瑞典 Perten 公司; Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 微细化绿豆淀粉的制备

利用行星式球磨机对绿豆淀粉微细化处理, 研磨条件: 球料比 3:1 (m/m), 研磨介质 $\phi 5:\phi 10$ (粒径分别为 5 mm、10 mm 的研磨球) 质量比为 4:1, 转速 455 r/min, 研磨时间分别为 3、6 和 9 h, 制备得到损伤程度不同的绿豆微细化淀粉。

1.3.2 颗粒大小及分布测定

采用激光粒度分布仪器测定淀粉粒度, 测定方法参照王立东等^[16]方法并稍作调整: 蒸馏水为分散剂, 设定遮光率为 10%, 超声处理 5 min, 电脑检测结果。

1.3.3 绿豆淀粉微观形貌观察

取适量绿豆淀粉, 均匀放置于涂有导电胶操作台上, 喷金处理后放置于扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 下, 选择不同放大倍数观察样品。

1.3.4 绿豆淀粉晶体结构测定

参照 Liu 等^[17]的方法并进行适当修改: 样品室温下放置 24 h, 利用 X-射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD) 分析, 测定条件为: 铜靶电压 40 kV, 以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率测定, 收集衍射角 2θ 为 $5^\circ\sim 50^\circ$ 的数据。

1.3.5 绿豆淀粉红外光谱结构测定

利用傅里叶红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 分析淀粉短程有序结构。参照 Chi 等^[18]方法并稍作修改。准确称取 2 mg 淀粉和 200 mg 溴化钾, 于研钵中混合均匀并压片处理。以空气为参比背景, 光谱扫描范围 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率 2 cm^{-1} 。使用 Omnic 软件分析并对数据进行傅里叶去卷积处理, 设置半峰宽 19 cm^{-1} , 增强为 1.9, 计算 1 047 cm^{-1} 和 1 022 cm^{-1} 的强度比 ($R_{1047/1022}$), 以此评价淀粉的短程有序结构。

1.3.8 糊化特性测定

准确称取 2.5 g 淀粉和 25 mL 蒸馏水装入铝盒中, 搅拌均匀后装入快速黏度分析仪中进行测试。测试程序为: 初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 10.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 95 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2.5 min, 然后以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 4 min。搅拌桨在最初 10 s 以 960 r/min 进行搅拌, 其后保持 160 r/min 至测试结束。

1.3.9 流变学特性测定

流变学特性测定参照 Liu 等^[19]和 Cui 等^[20]的方法并适当修改: 配置质量浓度为 5% 的淀粉溶液于 90 $^{\circ}\text{C}$ 糊化 30 min, 冷却至室温, 制得淀粉凝胶, 将凝胶置于流变仪上, 选用 45 mm 平板, 将凝胶置于底板上并去除多余样品, 设置平板间距为 1 000 μm , 设定温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 测试前样品稳定 5 min。

静态流变: 设定剪切速率为 0.1~100 s^{-1} , 记录剪切速率与黏度的变化。

动态流变: 设定应变为 1%, 设定频率为 0~20 Hz, 记录样品的储能模量和损耗模量, 并按公式 (1) 计算损耗因子。

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1)$$

式中:

G' ——为样品的储能模量, Pa;

G'' ——为样品的损耗模量, Pa;

$\tan \delta$ ——为损耗因子。

1.3.10 3D 打印特性测定

(1) 3D 打印材料的制备

配置 15% (m/m) 质量分数淀粉溶液, 90 $^{\circ}\text{C}$ 糊化 30 min, 将样品置于料筒, 冷却至室温备用。

(2) 3D 打印处理

选用 0.8 mm 塑料喷头, 打印温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 单层高度 0.8 mm, 喷头移动速度 20 mm/s, 填充密度 20% (m/m), 底层和顶部两层填充密度 100% (m/m), 打印模型采用 3Ds Max 软件建立边长 24 mm 的正方体。

(3) 打印精度测定

采用游标卡尺测定打印样品的长 (L)、宽 (D) 和高 (H), 按公式 (2) 计算长度偏差率, 并按公式 (3) 计算整体偏差率。

$$L^*(\%) = \frac{|L - L_B|}{L_B} \quad (2)$$

$$M = \frac{L^* + D^* + H^*}{3} \quad (3)$$

式中:

L^* ——打印产品长度偏差率, %;

L ——打印产品长度, mm;

L_B ——模型长度, mm;

D^* ——打印产品宽度偏差率, %;

H^* ——打印产品高度偏差率, %;

M ——模型偏差率, %。

1.4 数据分析

采用 Origin 2021 软件制图, SPSS 26 软件进行方差分析, 实验数据均使用 (平均值 $\pm$ 标准差) 表示, $P < 0.05$ 表示差异显著。试验结果均为三次测量平均值, 结果以平均数 $\pm$ 标准差表示。

2 结果分析

2.1 球磨处理对绿豆淀粉颗粒大小及分布影响

表 1 球磨处理对绿豆淀粉粒径参数、结晶度和 $R_{1047/1022}$ 的影响

Table 1 Effect of ball milling treatment on particle size parameters, crystallinity and $R_{1047/1022}$ of mung bean starch

时间/h	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	相对结晶度/%	$R_{1047/1022}$
0	8.64 $\pm$ 0.01 ^d	18.82 $\pm$ 0.03 ^b	35.33 $\pm$ 0.30 ^a	33.43 $\pm$ 1.43 ^a	0.82 $\pm$ 0.015 ^a
3	8.54 $\pm$ 0.01 ^c	17.77 $\pm$ 0.03 ^c	33.45 $\pm$ 0.20 ^b	26.95 $\pm$ 1.19 ^b	0.80 $\pm$ 0.002 ^b
6	7.17 $\pm$ 0.01 ^b	15.68 $\pm$ 0.04 ^d	29.35 $\pm$ 0.16 ^c	18.05 $\pm$ 3.54 ^c	0.78 $\pm$ 0.014 ^c
9	9.57 $\pm$ 0.01 ^a	19.33 $\pm$ 0.02 ^a	35.71 $\pm$ 0.07 ^a	13.93 $\pm$ 1.89 ^d	0.76 $\pm$ 0.008 ^d

注: 同列右肩不同的小写字母表示具有显著性差异 ($P < 0.05$)。

绿豆淀粉粒径大小如表 1 所示,随着研磨时间的延长,淀粉粒径大小呈先减小后增大趋势变化,在 6 h 时粒径较小,中位径 D_{50} 为 $15.68\ \mu\text{m}$, D_{10} 和 D_{90} 分布为 $7.17\ \mu\text{m}$ 和 $29.35\ \mu\text{m}$ 。其原因是绿豆淀粉经球磨研磨,受到摩擦、撞击等机械力作用,颗粒结构受到破坏,粒径减小;随着粉碎时间延长,微细化的粉体颗粒由于比表面积的增加和表面自由能的增加,出现了颗粒团聚现象,导致颗粒变大^[21]。球磨处理前后粒度分布变化曲线如图 1 所示,可以看出,粉碎前后绿豆淀粉粒度分布均呈双峰分布,为大粒度峰和小粒度峰。但球磨处理后,大粒度特征峰产生左移趋势,小粒度峰出现右移趋势,其原因是颗粒团聚导致小粒度出现右移现象。王立东等^[22]研究了球磨处理绿豆淀粉颗粒大小变化,得到研磨 6 h 时绿豆淀粉的粒度增大,原因是其球磨比、球磨转数等研磨条件及原料来源与本研究存在差别,导致不同时间获得产品粒度变化趋势不同。但本研究随着时间的延长粒径增大的现象与王立东等研究的结果一致。

2.2 球磨处理对绿豆淀粉微观结构影响

由图 2 可知,天然绿豆淀粉多呈卵形或多边形结

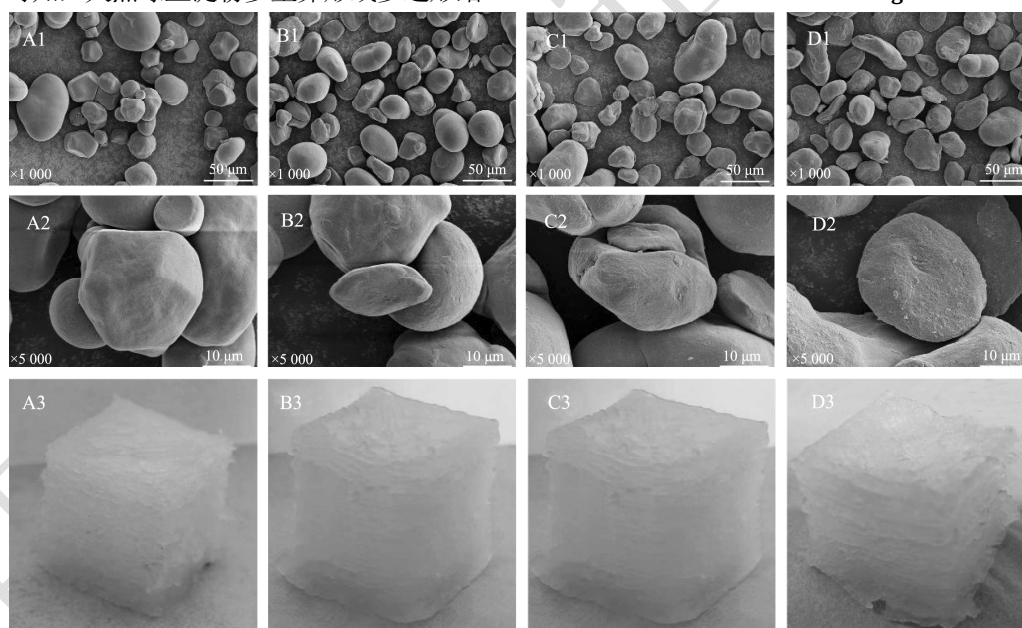


图 2 球磨处理对绿豆淀粉微观结构及打印特性影响

Fig.2 Effect of ball milling treatment on microstructure and printing properties of mung bean starch

注: A、B、C 和 D 分别为球磨 0、3、6 和 9 h 的淀粉电镜图,数字 1、2、3 分别对应 $\times 1000$ 、 $\times 5000$ 和 3D 打印样品图。

2.3 球磨处理对绿豆淀粉晶体结构影响

不同研磨时间绿豆淀粉 XRD 谱图由图 3 所示,可知原淀粉和球磨处理后淀粉均在 15.5° 、 17.0° 、 18.0° 和 23.5° 处有较强特征衍射峰,属“A”型淀粉^[23]。随着球磨粉碎时间的延长,特征峰位置没有发生改变,

表面光滑。经球磨处理后,淀粉颗粒形态变得不规则,表面变得粗糙,并出现裂纹。随着研磨时间的增加,颗粒呈扁平状结构,颗粒表面裂纹减少。其原因是淀粉颗粒在球磨 0~6 h 时间范围内,研磨球的摩擦、碰撞、冲击和剪切作用使得淀粉颗粒出现脆性断裂,淀粉颗粒大小逐渐减小,此时淀粉颗粒形貌表面出现相对较大裂纹。随着球磨时间延长至 9 h,淀粉研磨过程产生的细小颗粒出现团聚现象,吸附在大颗粒表面,淀粉颗粒大小逐渐增大,此时淀粉颗粒表面相对光滑。

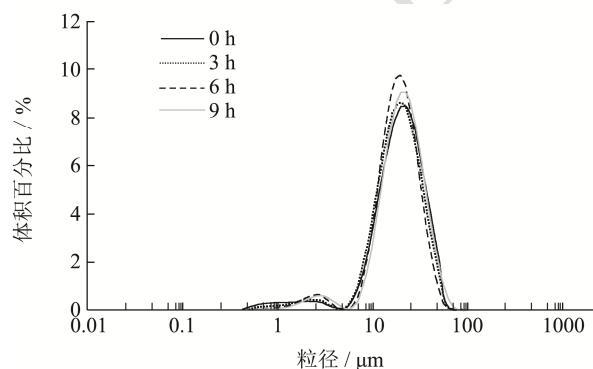


图 1 球磨处理对绿豆淀粉粒径分布的影响

Fig.1 Effect of ball milling treatment on the particle size distribution of mung bean starch

但衍射强度随时间延长逐渐减小,说明球磨处理破坏了绿豆淀粉晶体结构。通过 MDI Jade 6 软件进行分峰拟合,并计算结晶度可知,结晶度从原淀粉的 33.43% 分别降低至 26.95%、18.05% 和 13.93%。其原因可能是球磨产生的机械力破坏了绿豆淀粉中的氢键,分解了淀粉中双螺旋结构的结晶排列,使结晶结构被破

坏^[24]。豁银强等^[25]采用高能球磨研究处理时间对大米淀粉的影响,获得随球磨时间增加,淀粉结晶区被破坏,处理时间达到 120 min 时,大米淀粉衍射峰强度较弱,表明淀粉的结晶区几乎完全被破坏,从研究结果与本研究一致。

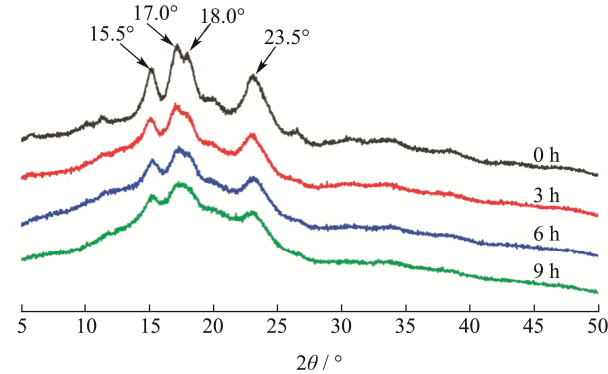


图3 不同研磨时间绿豆淀粉 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of mung bean starch at different ball milling times

2.4 球磨处理对绿豆淀粉短程有序结构影响

绿豆淀粉分子结构变化可通过 FT-IR 图谱吸收峰位置变化来判断。由图 4a 可知,各吸收峰位置没有明显变化,且无新吸收峰产生,表明球磨处理并没有在绿豆淀粉中形成新的化学键或官能团。根据 Ma 等^[26]研究发现,淀粉在 1 047 cm⁻¹ 和 1 022 cm⁻¹ 处分别对淀

粉分子有序结构和无定形结构敏感,因此可以利用 1 047/1 022 cm⁻¹ ($R_{1047/1022}$) 用于对淀粉的短程有序结构进行表征。图 4b 为去卷积图,利用 Omnic 9.2 软件计算 1 047 cm⁻¹ 和 1 022 cm⁻¹ 处的吸光度,由表 1 可知,随着球磨时间的延长, $R_{1047/1022}$ 的值从 0.82 下降至 0.76,说明球磨产生的机械力对淀粉分子链间或分子内氢键产生了破坏,破坏了淀粉分子双螺旋结构,淀粉短程有序结构被破坏^[27,28]。此结果与 Soe 等^[29]研究结果一致,其得到了球磨处理主要破坏了淀粉颗粒中结晶区域的氢键的结论。

2.5 球磨处理对绿豆淀粉糊化特性影响

淀粉糊化是淀粉颗粒在水中加热,淀粉分子氢键被打开,结晶结构被破坏,淀粉溶解在水中,使溶液黏度增加^[30]。由表 2 可知,球磨处理后,绿豆淀粉峰值黏度、谷值黏度、崩解值、最终黏度和回生值均随着球磨时间的延长呈显著下降趋势。这表明球磨处理破坏了淀粉的结晶结构,提高了淀粉颗粒的持水性和膨胀度,同时产生了部分损伤淀粉,损伤淀粉与天然淀粉相比具有更低的黏度^[21,31],从而使黏度值下降。回生值从 1 008.50 cp 下降至 549.00 cp,下降了 45.56%,表明球磨处理后的淀粉抗老化能力提高,可抑制淀粉的短期回生。

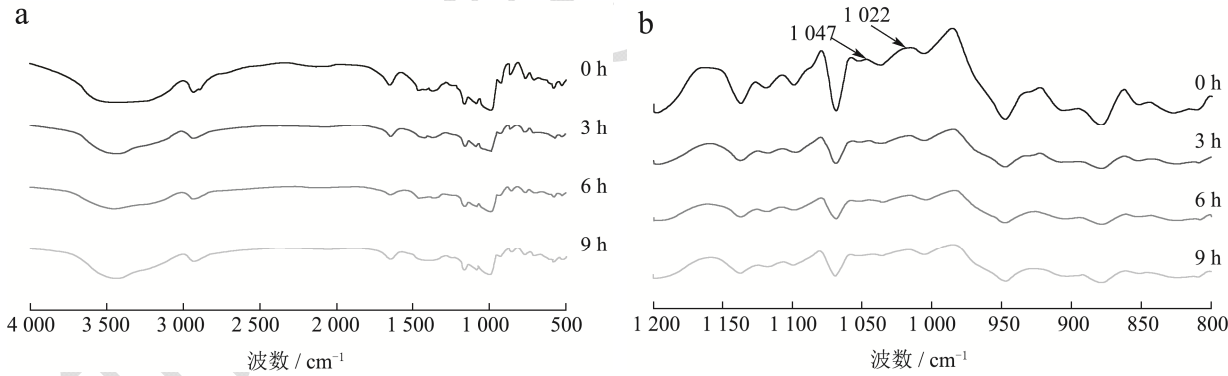


图4 不同球磨时间绿豆淀粉 FT-IR 谱图

Fig.4 FT-IR spectra of mung bean starch at different ball milling times

注: a 为绿豆淀粉的 FT-IR 图谱; b 为 1 200~800 cm⁻¹ 的去卷积处理图谱。

表 2 不同球磨时间绿豆淀粉的糊化特性参数

Table 2 Paste characteristics parameters of mung bean starch at different ball milling times

时间/h	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/℃
0	1 647.00±26.87 ^a	1 369.00±14.14 ^a	278.00±12.73 ^a	2 377.50±3.41 ^a	1 008.50±16.26 ^a	5.50±0.042 ^b	78.68±0.46 ^a
3	1 506.00±2.83 ^b	1 249.00±56.57 ^b	257.00±13.74 ^b	2 097.00±4.24 ^b	848.00±12.33 ^b	5.60±0.00 ^a	78.30±0.07 ^a
6	1 389.50±2.12 ^c	1 067.50±64.35 ^c	266.50±16.26 ^c	1 833.00±6.23 ^c	759.50±6.36 ^c	5.52±0.014 ^b	76.30±0.07 ^b
9	1 155.00±28.28 ^d	932.50±27.58 ^d	227.50±7.78 ^d	1 481.50±4.55 ^d	549.00±16.97 ^d	5.47±0 ^b	78.63±0.6 ^a

注: 同列右肩不同的小写字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$)。

2.6 球磨处理对绿豆淀粉 3D 打印特性影响

适用于 3D 打印的原料应具有适当剪切稀化能力,使其能够从喷嘴中挤出,同时应具有一定自支撑能力,使原料可以足够支撑所打印形状^[32]。3D 打印样品如图 2 所示,原淀粉和球磨处理 9 h 淀粉在打印过程中产生较多断条,打印产品质量不佳;而球磨处理 3 h 和 6 h 的淀粉打印产品外观良好,断条较少。打印产品模型偏差率如表 3 所示,可以看出,球磨处理 3 h 的淀粉打印精度最高,模型偏差率仅为 0.66%。

表 3 球磨处理对绿豆淀粉 3D 打印精度的影响

Table 3 Effect of ball milling treatment on 3D printing accuracy of mung bean starch

时间/h	L*/%	D*/%	H*/%	模型偏差率/%
0	1.18±0.06 ^b	0.93±0.10 ^b	1.49±0.15 ^b	1.20±0.09 ^b
3	0.57±0.06 ^a	0.53±0.06 ^a	0.89±0.02 ^a	0.66±0.30 ^a
6	1.34±0.04 ^c	1.61±0.03	1.46±0.11 ^b	1.47±0.44 ^c
9	1.15±0.13 ^b	1.03±0.10 ^b	1.37±0.04 ^c	1.18±0.11 ^b

注: 同列右肩不同的小写字母表示具有显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.7 球磨处理对绿豆淀粉流变学特性影响

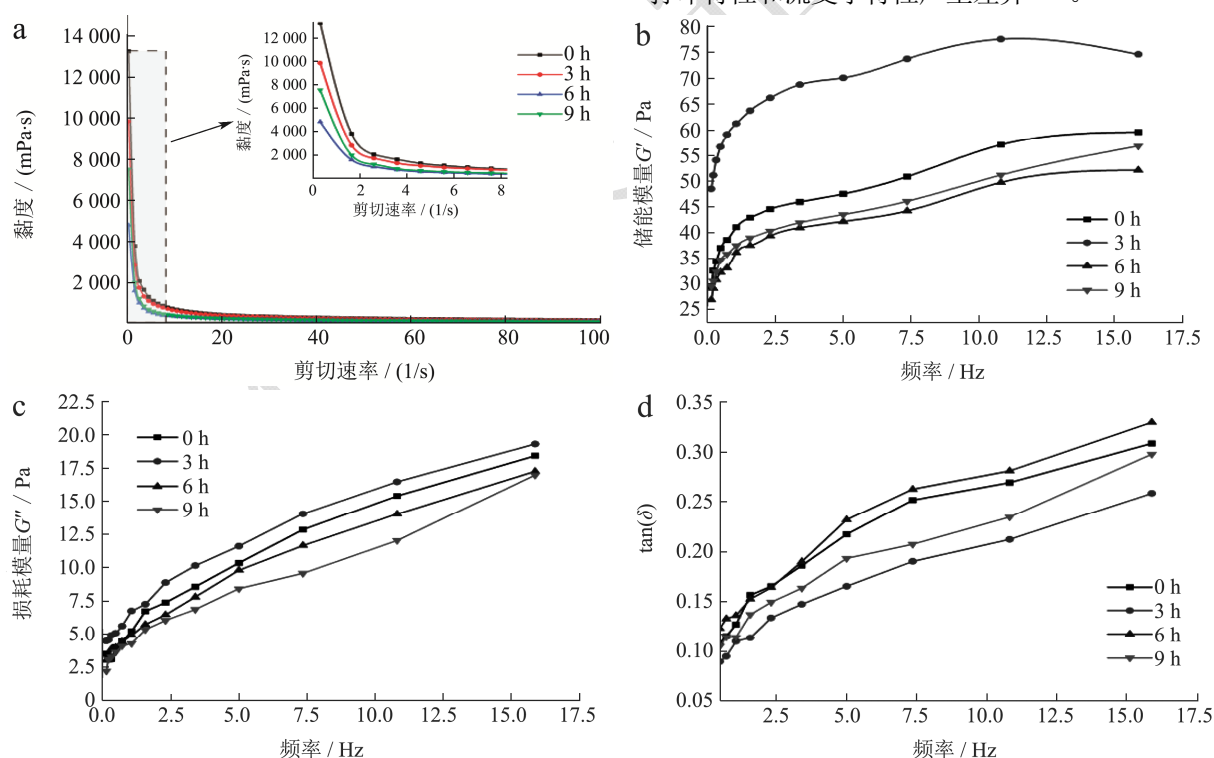


图 5 球磨处理后绿豆淀粉的流变特性

Fig.5 Rheological properties of mung bean starch after ball milling treatment

3 结论

(1) 球磨研磨改变了绿豆淀粉颗粒粒径大小和粒度分布, 颗粒 D_{50} 值随研磨时间的延长先减小后增大,

由图 5a 可知, 溶液黏度随剪切速率升高而逐渐降低, 表明淀粉是一种典型非牛顿流体, 具有剪切稀化现象^[33]。淀粉凝胶经球磨处理后黏度呈先降低后升高趋势, 且在 6 h 达到最低, 这是由于吸水膨胀, 淀粉分子交联形成凝胶态。当剪切应力作用增大时, 互交联结构体系被拉直, 物理交联点破坏速率超过重构速率, 导致粘度下降, 出现剪切稀化现象。强烈的机械力明显破坏了淀粉颗粒结构, 对流体的粘性阻力降低, 导致粘度下降。

在图 5b、c 和 d 可知, G' 始终大于 G'' , $\tan(\delta)$ 始终小于 1, 在剪切实验中表现出以弹性为主的性质, 并表现出类固体行为, 因此适合进行 3D 打印^[34]。随着球磨时延长, G' 和 G'' 呈现出先升高后降低的趋势, 且在 3 h 达到最高。 $\tan(\delta)$ 越大表明淀粉体系的粘性越大, 高 $\tan(\delta)$ 有利于打印后形状保持, 但过高 $\tan(\delta)$ 会使凝胶体系挤出困难, 产生断条^[4]。由图 5d 可知, 绿豆淀粉经过球磨处理后, 淀粉黏性降低, 弹性升高, 且在 3 h 时黏性最低, 这与模型偏差率结果一致。可能是球磨处理会使体系中直链淀粉含量增加, 支链淀粉含量降低, 使凝胶体系的黏性下降, 因此导致淀粉打印特性和流变学特性产生差异^[4,35]。

6 h 时粒径最小, D_{50} 为从 18.82 μm 降低至 17.68 μm 。

(2) 球磨研磨破坏了绿豆淀粉的微观结构, 颗粒由表面光滑多边形变成表面粗糙片状结构, 结晶结构和短程有序结构受到破坏, 结晶度从 33.43% 降低至

13.93%, $R_{1047/1022}$ 从 0.82 降低至 0.76, 球磨破坏了绿豆淀粉结晶区的氢键结构。

(3)球磨研磨改变了绿豆淀粉的糊化特性和流变学特性, 球磨后绿豆淀粉具有更低的黏度和回生值, 最终黏度从 2 377.5 cp 降低至 1 481.5 cp, 回生值从 1 008.5cp 降低至 549 cp。同时, 球磨绿豆淀粉的 G' 和 G'' 出现显著变化, $\tan\delta$ 在球磨 3 h 处最低。

(4)经球磨研磨预处理获得的绿豆微细化淀粉能够有效进行 3D 打印处理, 获得打印精度较高的样品, 且在球磨 3 h 处打印偏差最低, 偏差值为 0.66%。本研究为绿豆淀粉的加工及在 3D 打印食品中的应用提供理论参考。

参考文献

- [1] 董若洋,陈革,杨庆余.不同胶体对马铃薯淀粉基材料 3D 打印特性的影响[J].食品科学技术学报,2022,40(1):44-52.
- [2] 周莎莎,杨晓溪,李翠平,等.添加剂在食品 3D 打印中的应用现状[J].食品工业科技,2023,44(6):1-14.
- [3] Zhang J, Li Y, Cai Y, et al. Hot extrusion 3D printing technologies based on starchy food: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 294: 2-12.
- [4] 王晶,冯思敏,余佳浩,等.直链淀粉含量对淀粉基凝胶 3D 打印适应性的影响[J].食品与发酵工业,2016,37(17):76-83.
- [5] 代香临,郑启航,胡楠楠,等.超声辅助酶改性典型晶型淀粉的结构及消化特性[J].中国食品学报,2016,37(17):76-83.
- [6] Chen Y, McClements D J, Peng X, et al. Starch as edible ink in 3D printing for food applications: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 23: 1-16.
- [7] Zeng X, Chen H, Chen L, et al. Insights into the relationship between structure and rheological properties of starch gels in hot-extrusion 3D printing [J]. Food Chemistry, 2020, 342: 128362.
- [8] Bianca C M, Lima D C, Maris C L, et al. Dry heating treatment: A potential tool to improve the wheat starch properties for 3D food printing application [J]. Food Research International, 2020, 137: 109731.
- [9] Shen H, Guo Y, Zhao J, et al. The multi-scale structure and physicochemical properties of mung bean starch modified by ultrasound combined with plasma treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 821-831.
- [10] Onjira R, Pasawadee P, Kanith A T, et al. Development of non-water soluble, ductile mung bean starch based edible film with oxygen barrier and heat sealability [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 748-756.
- [11] Guo C, Zhang M, Devahastin S. 3D extrusion-based printability evaluation of selected cereal grains by computational fluid dynamic simulation [J]. Journal of Food Engineering, 2020, 286: 110113.
- [12] 杜涓,寇福斌,刘芳兰,等.球磨处理对藜麦淀粉结构和特性的影响[J].中国粮油学报,2022,37(3):46-51.
- [13] 陈林林,宋佳琪,李伟,等.非热加工技术对淀粉结构特性影响的研究进展[J].食品科学,2016,37(17):76-83.
- [14] 曹英,夏文,王飞,等.物理改性对淀粉特性影响的研究进展[J].食品工业科技,2019,40(21):315-319.
- [15] 王立东,刘婷婷,寇芳.球磨处理对豌豆淀粉结构及理化性质的影响[J].高分子通报,2016,11:69-76.
- [16] 王立东,侯越,刘诗琳,等.气流超微粉碎对玉米淀粉微观结构及老化特性影响[J].食品科学,2020,41(1):86-93.
- [17] Tian Y L, Ying M, Shi F Y, et al. The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2011, 12(4): 586-593.
- [18] Chengdeng C, Xiaoxi L, Ping L, et al. Dry heating and annealing treatment synergistically modulate starch structure and digestibility [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 554-561.
- [19] Dan L, Zhi L, Ziwei F, et al. Effect of soybean soluble polysaccharide on the pasting, gels, and rheological properties of kudzu and lotus starches [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 443-452.
- [20] Cui Y, Li C, Guo Y, et al. Rheological & 3D printing properties of potato starch composite gels [J]. Journal of Food Engineering, 2022, 313: 110756.
- [21] 杜涓,寇福斌,刘芳兰,等.球磨处理对藜麦淀粉结构和特性的影响[J].中国粮油学报,2022,37(3):46-51.
- [22] 王立东,刘婷婷,张丽达,等.机械活化处理对绿豆淀粉理化性质的影响[J].中国酿造,2016,35(8):137-141.
- [23] 王立东,刘婷婷,寇芳,等.球磨研磨对绿豆淀粉颗粒结构及性质的影响[J].中国食品添加剂,2016,7:167-173.
- [24] Liu C, Jiang Y, Liu J, 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.
- [25] 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.
- [26] Yongshuai M, Dan X, Shangyuan S, et al. Effect of superheated steam treatment on the structural and digestible properties of wheat flour [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106362.
- [27] 王宏伟,丁江涛,张艳艳,等.湿热处理对薏米淀粉聚集态结

- 构及糊化特性的影响[J].食品科学,2020,41(17):111-117.
- [28] 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.
- [29] May T S, Padungkwan C, Thaned P, et al. Thai glutinous rice starch modified by ball milling and its application as a mucoadhesive polymer [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115812.
- [30] Wang L D, Li X Q, Yu S B, et al. Understanding the changes in particle size, structure, and functional properties of waxy maize starch after jet-milling treatments [J]. Food Process Engineering, 2021, 44(5): e13670.
- [31] Xiaoyan T, Binjia Z, Ling C, et al. Effect of planetary ball-milling on multi-scale structures and pasting properties of waxy and high-amylose cornstarches [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2015, 30: 198-207.
- [32] Zhenbin L, Min Z, Bhesh B, et al. Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing [J]. Journal of Food Engineering, 2018, 220: 76-82.
- [33] Zheng L, Ren A, Liu R, et al. Effect of sodium chloride solution on quality of 3D-printed samples molded using wheat starch gel [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 123: 107197.
- [34] Zhang M, Vora A, Han W, et al. Dual-responsive hydrogels for direct-write 3D printing [J]. Macromolecules, 2015, 48(18): 6482-6488.
- [35] Liqin L, Xingye A, Hao Z, et al. Ball milling pretreatment facilitating α -amylase hydrolysis for production of starch-based bio-latex with high performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242(15): 116384.