臭氧处理对糯米品质的影响及其机理

庄　坤，丁文平*，徐远阳，黄雄伟，宋莹莹，万方云
（武汉轻工大学，谷物资源开发实验室，湖北 武汉　430023）

摘　要：采用质量浓度为5 mg/L的臭氧作为氧化剂，对糯米整米通气氧化后制作水磨糯米粉并且提取相对应的糯米淀粉。通过实验发现氧化后糯米粉及对应提取的糯米淀粉随着臭氧处理时间的增长糊化黏度呈增大趋势，但热糊稳定性和抗老化性有略许减弱，蒸煮特性未发生较大变化。羧基含量随着氧化时间的增长而增大，而羰基含量随着氧化时间的增长呈先增后减的趋势。通过红外光谱分析发现臭氧将糯米淀粉中葡萄糖单元上C2、C3和C6的羟基先氧化为羰基，随着氧化作用的加强羰基被氧化成为羧基，但由于是对于糯米的氧化处理，因此在反应中会生成部分酰胺，同时葡萄糖环中的C—O—C未发生断裂。

关键词：臭氧；糯米；淀粉；黏度；羧基；羰基

Effect and Mechanism of Ozone Treatment on the Quality of Glutinous

ZHUANG Kun, DING Wen-ping*, XU Yuan-yang, HUANG Xiong-wei, SONG Ying-ying, WAN Fang-yun
(Grain Resources and Development Laboratory, Wuhan Polytechnic University, Wuhan　430023, China)

Abstract: In this study, 5 mg/L ozone was used as an oxidant to treat glutinous rice. After ozone treatment, glutinous rice flour was produced and corresponding starch was prepared. Results showed that the pasting viscosity of oxidized glutinous rice flour and corresponding starch was increased with increasing ozone treatment time, whereas the hot paste stability and aging resistance were slightly weakened but the cook properties did not show an obvious change. As the oxidation time prolonged, the carboxyl content was increased. Moreover, the carbonyl content initially increased and then decreased with increasing oxidation time. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis revealed that hydroxyl group was firstly oxidized to carbonyl groups at C2, C3 and C6 in glucose units of starch, and then carboxyl groups, but at the same time the C—O—C linkages were not broken.

Key words: ozone; glutinous rice; starch; viscosity; carboxyl groups; carbonyl groups
中图分类号：TS255.3　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630(2014)01-0089-04
doi:10.7506/spkx1002-6630-201401017

由于臭氧对谷物淀粉、蛋白和油脂等主要成分的含量影响微弱[1]，因此目前多被用于杀虫和灭菌等熏蒸研究[2]。但臭氧本身是一种纯天然的氧化剂，其半衰期短，氧化能力强且不需要催化剂，相比较于常见的次氯酸钠、过氧化氢和高锰酸钾[3]等氧化剂生产方便且无工业生产残留，所以采用臭氧加工对于食品本身更为安全，对环境影响更为环保。

糯米其实也是大米的一种，既可以用来包粽子，也很适合来煮粥。糯米是一种营养价值很高的谷物，含有蛋白质、脂肪、糖类、钙、磷、铁、VB_1、VB_2、烟酸及淀粉等，营养丰富[4]。米食品可以提供较为富足的热能，每100 g营养素可以提供1 456 676 kJ的热量。因为钙含量高，所以糯米有很好的补骨健齿的作用，初春时吃些糯米会起到御寒、滋补的效果，糯米有收涩作用，对尿频、盗汗有较好的食疗效果。糯米是一种温和的滋补品，具有补虚、补血、健脾暖胃、止汗等作用，适用于脾胃虚寒所致的反胃、食欲减少、泄泻和气虚引起的汗虚、气短无力、腹坠胀等症状。对食欲不佳、腹胀腹泻也有一定缓解作用[5]。

汤圆是深受我国人民喜爱的传统米制品，是目前中国速冻行业的重要产品之一[6-7]，但由于糯米粉本身不如富含湿面筋的小麦粉一样拥有良好的韧性，所以在工业化速冻生产与贮藏时，汤圆会出现口感下降、表皮龟裂等现象，从而影响汤圆品质[8]。本研究采用臭氧对糯米

收稿日期：2012-10-15
基金项目：河南省糯米及其制品工程技术研究中心项目（102102113104）；武汉工业学院研究生创新基金项目（2011CX011）
作者简介：庄坤（1987—），男，硕士研究生，研究方向为糯米及糯米粉改性机理与技术。E-mail：zhuangkunzk@163.com
*通信作者：丁文平（1971—），男，教授，博士，研究方向为谷物淀粉加工机理与技术。E-mail：dingwp@163.com

直接干处理，达到轻度氧化作用来改变糯米粉的理化特性，进而用于臭氧改性糯米在速冻汤圆生产中的研究，对工业化生产速冻汤圆的品质研究具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

越南籼糯由河南黄国粮业股份有限公司提供。

臭氧 臭氧发生器自制；其他化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

RVA Super-3快速黏度检测仪 澳大利亚Newport Scientific有限公司；DZG-6050型真空干燥箱 上海森信实验仪器有限公司；DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司；90-Z型定时恒温磁力搅拌器 上海沪西分析仪器厂有限公司；SK-CFG-1C三康臭氧发生器 济南三康环保科技有限公司；DELTA 320 pH计 梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；NEXUS 670傅里叶红外光谱仪 美国尼高力仪器公司；GZX-9070 MBE数显鼓风干燥箱 上海博迅实业有限公司医疗设备厂；LXJ-Ⅱ离心机 上海医用分析仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 原料的制备

用臭氧发生器自制质量浓度为5 mg/L的臭氧在密闭的空间内对越南籼糯进行持续通气处理0、15、30、45、60 min这5个时间梯度，再将处理后的糯米进行水磨制粉，工艺如下：糯米→水洗→浸泡→磨浆→抽滤→热风烘干→粉碎→过筛（120 目）。

1.3.2 淀粉的制备

采用暮鸿雁等[9]研究的高纯度糯米淀粉分离方法，对臭氧处理5个时间梯度的糯米粉分别提取淀粉，所得样品碾磨过120目筛备用。

1.3.3 水分含量测定

按GB/T5009.3—2003《食品中水分的测定》方法执行。

1.3.4 羧基含量测定[10-12]

取样品1.5000 g移入250 mL烧杯中，加入25 mL 0.1 mol/L的盐酸，搅拌并放置30 min，加入500 mL双蒸水在3 000 r/min离心15 min去上清液，反复离心洗涤直至上清液中无氯离子存在（用0.1 mol/L硝酸银检验），将洗好的样品移入500 mL烧杯中，加入300 mL双蒸水盖上保鲜膜，在沸水浴中加热并搅拌30 min使其完全糊化；加入酚酞指示剂，趁热用标定好的0.1000 mol/L氢氧化钠溶液进行滴定，记录所用氢氧化钠的体积，原糯米粉为空白样。实验平行3次。

$$羧基含量/\% = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.045}{m \times (1 - C)} \times 100 \quad (1)$$

式中：V_1为氢氧化钠滴定样品所耗体积/mL；V_2为氢氧化钠滴定空白所耗体积/mL；c为标定氢氧化钠溶液浓度/（mol/L）；C为样品水分含量/%；m为样品质量/g；0.045为羧基分子质量除以1 000。

1.3.5 羰基含量测定[13-14]

取样品2.000 0 g移入250 mL的烧杯中，加入100 mL蒸馏水，搅拌，在沸水浴中加热30 min使之完全糊化，冷却至40 ℃，调pH 3.2，精确的加入20 mL羟胺试剂，于40 ℃水中恒温4 h。用标定好的0.100 0 mol/L盐酸快速滴定到pH 3.2。记录消耗盐酸标定液的体积，原糯米粉为空白样。实验平行3次。

$$羰基含量/\% = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.028}{m \times (1 - C)} \times 100 \quad (2)$$

式中：V_1为盐酸滴定样品所耗体积/mL；V_2为盐酸滴定空白所耗体积/mL；c为标定盐酸溶液浓度/（mol/L）；C为样品水分含量/%；m为样品质量/g；0.028为羰基分子质量除以1 000。

羟胺试剂的配制：将12.5 g分析纯羟胺盐酸盐溶于蒸馏水中，加入0.5 mol/L NaOH溶液50 mL，用蒸馏水稀释到250 mL（此试剂不稳定，超过2 d应重配）。

1.3.6 糯米粉黏度测定

糯米粉黏度热力学特性使用快速黏度分析仪（rapid visco analyser，RVA），检测参数[15]如表1所示。实验平行2次。

表1 RVA测试参数

Table 1 RVA parameters

时间/min	类别	设定值
0.0	温度	50 ℃
0.0	转速	960 r/min
0.2	转速	160 r/min
1.0	温度	50 ℃
4.7	温度	95 ℃
7.2	温度	95 ℃
11.0	温度	50 ℃
13.0	测试结束	

1.3.7 糯米粉的红外光谱表征

以空气为空白背景，采用1%的KBr压片法检测：每种样品称取2 mg，再称取200 mg的KBr混匀在45 ℃真空干燥，干燥好的样品于玛瑙研钵中碾磨成粉后压片检测。

1.4 统计分析

对快速黏度分析实验采用2次数据的$\bar{x} \pm s$。羧基含量及羰基含量实验结果取测定3次数据的$\bar{x} \pm s$，用Excel软件作图。

2 结果与分析

2.1 糯米粉及糯米淀粉的黏度变化

表 2 糯米粉的黏度变化（n=2）

Table 2 Viscosity changes of glutinous rice flour (n = 2)

臭氧处理时间/min	峰值黏度/（mPa·s）	最低黏度/（mPa·s）	衰减值/（mPa·s）	最终黏度/（mPa·s）	回升值/（mPa·s）	起始糊化时间/min	起始糊化温度/℃
0	2662.5±33.5	924.0±14.0	1738.5±19.5	1250.5±31.5	326.5±17.5	3.77±0.03	71.82±0.38
15	2757.5±72.5	1013.0±19.0	1744.5±53.5	1381.5±31.5	368.5±12.5	3.77±0.03	71.43±0.02
30	3033.5±6.5	1131.5±1.5	1902.0±5.0	1494.5±1.5	362.0±3.0	3.80±0.00	72.30±0.35
45	3240.5±10.5	1253.5±0.5	1987.0±11.0	1649.0±9.0	395.5±8.5	3.87±0.00	72.28±0.42
60	3378.0±9.0	1210.0±17.0	2168.0±8.0	1626.0±12.0	416.0±5.0	3.90±0.03	72.25±0.45

由表2可知，糯米粉的峰值黏度、最低黏度和最终黏度都随着臭氧处理时间的延长而增大，这说明臭氧的氧化作用可以增强糯米粉的黏糯性，从而可以在一定程度上增强速冻汤圆的黏弹性和咀嚼韧性[16]；而起始糊化时间和起始糊化温度变化不大，这一方面说明臭氧对糯米内部淀粉分子的主体结构影响不大[17]，另一方面说明了臭氧氧化方法对速冻汤圆的蒸煮特性不会产生较大影响；观察数据发现衰减值和回升值也相应的增大，由于衰减值和回升值分别表示谷物粉热稳定新和老化趋势[18]，由此表明氧化作用在一定程度上使得糯米粉的热稳定性和抗老化性变差，说明臭氧的氧化作用会对速冻汤圆造成易老化及热稳定性变差的负面影响，由此可以看出臭氧臭氧对糯米的氧化时间是一个重点控制因素。

表 3 糯米淀粉的黏度变化（n=2）

Table 3 Viscosity changes of glutinous rice starch (n = 2)

臭氧处理时间/min	峰值黏度/（mPa·s）	最低黏度/（mPa·s）	衰减值/（mPa·s）	最终黏度/（mPa·s）	回升值/（mPa·s）	起始糊化时间/min	起始糊化温度/℃
0	3265.0±7.0	1338.0±9.01.0	1927.0±6.0	2078.0±15.0	740.0±14.0	4.03±0.03	75.23±0.02
15	3329.5±8.5	1170.5±27.5	2159.0±36.0	1863.5±0.5	693.0±27.0	4.07±0.00	75.20±0.05
30	3427.0±18.0	1261.0±120.0	2166.0±138.0	1863.5±38.5	602.5±158.5	4.07±0.00	75.10±0.00
45	3483.5±20.5	1146.0±3.0	2337.5±923.5	1946.5±8.5	800.5±11.5	4.03 ±0.03	74.75±0.45
60	3546.0±35.0	1180.5±48.5	2365.5±90.5	1957.5±90.5	777.0±42.0	4.03±0.03	74.80±0.40

由表3可知，糯米淀粉的黏度变化与糯米粉的黏度变化规律基本一致，由此可以看出在臭氧氧化后糯米淀粉是糯米粉黏度变化的主要影响因素，同时也证明了臭氧主要是与淀粉作用，致使糯米的微观结构发生变化，从而对糯米粉的热糊化特性产生影响。这与传统氧化淀粉的热糊化黏度呈下降趋势相反，但罗发兴等[19]研究发现，轻度氧化时淀粉的热糊黏度是呈现上升趋势，由此推断可能是因为蛋白与淀粉的结合在一定程度上减弱了臭氧对淀粉的氧化。由于碱法提取对淀粉构象影响较大[20]，所以造成糯米淀粉中最终黏度和最低黏度不规律的原因可能是在提取糯米淀粉时弱碱与糯米淀粉中某些官能团发生化学反应造成的。因此就臭氧干处理中黏度上升机理、轻度氧化界限的测定和碱提淀粉时哪些官能团发生变化还需进一步研究。

2.2 糯米粉羧基和羰基的含量

通过对臭氧处理后糯米的检测发现羧基和羰基含量发生变化，由表4可知，随着臭氧处理时间的增长，糯米粉和糯米淀粉的羧基含量都相对应的增加，该结果与代养勇等[11]研究结果一致，说明在臭氧像其他氧化剂一样作用于淀粉分子中葡萄糖单元上的羧基，且随着氧化时间的延长羟基被持续氧化成羧基，同时证明了氧化作用引起黏度变化的主要对象是淀粉；而糯米淀粉中羧基含量比糯米粉的羧基含量小，可能是因为采用弱碱提取法，且糯米淀粉需调至中性，因此可能在一定程度上与糯米淀粉被氧化端的羧酸和羧酸盐产生反应，从而降低了糯米淀粉的羧基含量；糯米粉羰基含量随着处理时间的增加呈先增后减的趋势，鉴于王秋华等[21]研究在淀粉被氧化的过程中羰基具有向羧基转化的趋势，由此推断氧化初期糯米淀粉中羟基被同时氧化成羰基和羧基，随着氧化作用的增强进大部分羰基转化为羧基。

表 4 糯米粉和糯米淀粉羧基及羰基的含量变化（n=2）

Table 4 Changes in carboxyl and carbonyl contents in glutinous rice flour and starch (n = 2)

臭氧处理时间/min	糯米粉羧基含量/%	糯米淀粉羧基含量/%	糯米粉羰基含量/%
0	0.1991±0.0059	0.0420±0.0044	0.0298±0.0006
15	0.2434±0.0074	0.0570±0.0005	0.0307±0.0003
30	0.2824±0.0027	0.0660±0.0012	0.0304±0.0002
45	0.3137±0.0082	0.0770±0.0027	0.0280±0.0007
60	0.3522±0.0174	0.0810±0.0028	0.0269±0.0004

2.3 糯米粉及糯米淀粉氧化度的评定

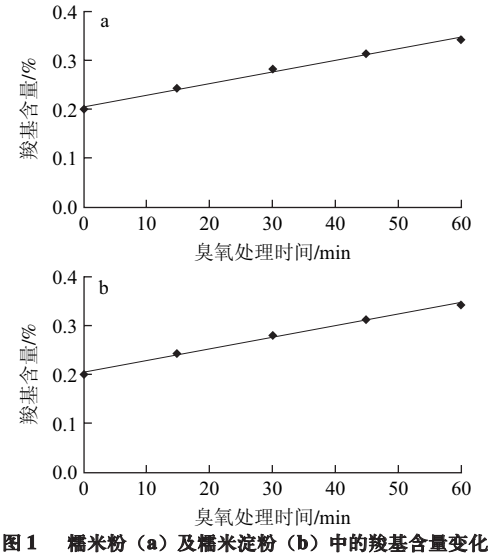
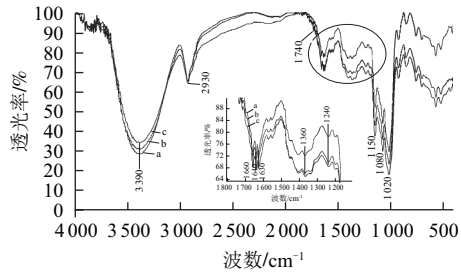


图 1 糯米粉（a）及糯米淀粉（b）中的羧基含量变化

Fig.1 Changes in carboxyl content in glutinous rice flour (a) and starch (b)

由图1可知，将臭氧干处理后糯米粉及糯米淀粉中的羧基含量通过线性拟合后发现糯米粉的氧化度与处理时间的线性关系为：$y = 0.0023x + 0.2053$，拟合度：$R^2 = 0.9892$；糯米淀粉与处理时间的线性关系为：$y = 0.0007x + 0.045$，拟合度：$R^2 = 0.9670$。进而说明羧基含量可以作为衡量样品氧化度的有效指标。

2.4 糯米粉及糯米淀粉的红外图谱



a. 0 min，b. 30 min，c. 60 min。下同。

图 2 原糯米粉和不同氧化时间段糯米粉红外光谱

Fig.2 IR spectra of native glutinous rice flour and ozonated glutinous rice flour at different times

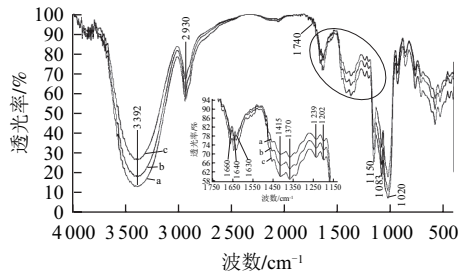


图 3 原糯米淀粉和不同氧化时间段糯米淀粉红外光谱

Fig.3 IR spectra of native glutinous rice starch and ozonated glutinous rice starch at different times

由于5个处理时间段样品的红外图谱会有重叠现象，不利于更好的观察和分析，因此只选择0、30、60 min 3个氧化梯度的样品进行红外分析。通过对糯米粉和糯米淀粉的红外扫描研究糯米在臭氧氧化前后结构的变化，由图2可知，未氧化的原糯米粉的主要结构为：3 390 cm^{-1}处为淀粉中葡萄糖单元中的—OH伸缩振动，2 930 cm^{-1}，930 cm^{-1}处是葡萄糖单元中C—O—C的伸缩振动，1 640 cm^{-1}处为淀粉吸附水中H—O—H的伸缩振动。而氧化之后的糯米粉在3 390 cm^{-1}处—OH的吸收带随着氧化时间的增长逐渐减弱，同时在1 150 cm^{-1}和1 080 cm^{-1}处仲醇羟基和伯醇羟基的伸缩振动也逐渐减弱，由此说明臭氧氧化是作用于C2、C3、C6的羟基（—OH）；而臭氧处理60 min的图谱在1 740 cm^{-1}处较为明显出现了一个小峰值与1 368 cm^{-1}的对称伸缩振动均为羧基特征吸收[21]，说明羟基是被氧化成羧基；另外在1 660 cm^{-1}和1 630 cm^{-1}处出现C＝O的伸缩振动，其中1 630 cm^{-1}是伯酰胺的特征吸收；在930 cm^{-1}处吸收带强度变化未消失说明吡喃葡萄糖中的C—O—C没有发生断裂。综上说明由于在糯米中有蛋白的存在，糯米在臭氧氧化的过程中C2、C3、C6上的羟基先被氧化成酰胺或羰基，随着氧化作用的加强羰基被氧化成为羧基。

通过对比图3中糯米淀粉的红外扫描发现图谱基本与糯米粉一致，再次证明了臭氧主要氧化作用于淀粉，从而对糯米的黏度品质产生影响。

3 结 论

3.1 RVA实验结果表明，臭氧氧化增加了速冻汤圆黏弹性和咀嚼韧性，且蒸煮特性未发生较大变化，同时也造成速冻汤圆热糊稳定性和抗老化性变差的负面影响。

3.2 对羧基和羰基含量的测定发现，羧基含量随着氧化时间的增长而增加，羰基含量随着氧化时间的增长呈先增后减的趋势。另外通过红外图谱解析发现臭氧是将淀粉中葡萄糖单元上C2、C3、C6的羟基先氧化为羰基，但由于是对于糯米的干处理，因此在反应中会生成部分酰胺，随着氧化作用的加强羰基被氧化成为羧基，同时葡萄糖环中的C—O—C未发生断裂。

3.3 通过对比糯米粉及其提取淀粉的综合检测来看，淀粉是臭氧对糯米氧化作用的主体，同时对糯米的热糊黏度变化起主导作用，而羧基含量可以作为衡量样品氧化度的有效指标。

参考文献：

[1] TIWARI B K, BRENNAN C S, CURRAN T, et al. Application of ozone in grain processing[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51: 248-255.

[2] 施国伟, 黄志宏, 许昌其. 臭氧储粮灭菌杀虫技术研究[J]. 粮食储藏, 2004(4): 20-22.

[3] 姜文勇, 赵春山. 氧化淀粉分子量分布对其性能的影响[J]. 应用化工, 2006, 35(4): 342-345.

[4] 周兴伍, 詹兵. 我国糯米粉行业的现状及糯米粉国家标准制订的思路[J]. 粮食与饲料工业, 2009(4): 1-4.

[5] KIM S W, KIM D S, KIM B Y, et al. Physicochemical properties of waxy rice, waxy rice flour and waxy rice starch during steeping[J]. J Appl Biol Chemistry, 2008, 6: 277-284.

[6] 祝美云, 赵晓芳. 速冻汤圆质量问题产生的原因及其对策[J]. 食品工程, 2008(2): 124-125.

[7] 杨留枝, 郭好薇. 马铃薯氧化淀粉对速冻汤圆食用品质的影响[J]. 粮油加工, 2007: 24-26.

[8] 张国治, 姚艾东. 影响速冻汤圆品质因素的研究[J]. 河南工业大学学报, 2006(6): 50-52.

[9] 慕鸿雁, 杜延兵, 赵梅, 等. 高纯度糯米淀粉的分离工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(1): 91-94.

[10] 陈潇晶, 程芳琴. 氧化淀粉羧基含量的分析方法研究[J]. 山西化工, 2010(10): 30-33.

[11] 代养勇, 董海洲. 双氧水干法氧化对淀粉羧基含量和黏度的影响[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(6): 25-29.

[12] KUNRUEDEE S, NITI T, KLANARONGL S. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite and peroxide-oxide cassava starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 446-453.

[13] 陈慧, 冯国涛. 氧化淀粉的理化性质和结构表征[J]. 皮革化工, 2005(12): 22-28.

[14] 杨松. 马铃薯氧化淀粉胶黏剂制备研究[J]. 安徽农业科学, 2011(4): 8603-8608.

[15] ANAND H J, KING J M. Using ozonation and amino acids to change pasting properties of rice starch[J]. Journal of Food Chemistry, 2011(3): 278-283.

[16] 张国治. 糯米粉的品质分析及速冻汤圆品质改良[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2006, 12(2): 39-44.

[17] SANDHU H P S, MANTHEY F A, SIMSEK S. Ozone gas affects physical and chemical properties of wheat starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 7: 1-8.

[18] 程科, 陈季旺. 大米淀粉物化特性与糊化曲线的相关性研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(6): 4-11.

[19] 罗发兴, 扶雄, 黄强, 等. 次氯酸钠轻度氧化淀粉的性质及交联机理[J]. 华南理工大学学报, 2006, 34(8): 79-83.

[20] 卢鑫, 张晖, 姚惠源. 不同提取方法对粳米淀粉结构的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 102-108.

[21] 王秋华, 徐学纯. 新型水溶性深度氧化玉米淀粉的制备及氧化机理[J]. 吉林大学学报, 2007, 45(3): 471-476.

[22] 贾春晓. 现代仪器分析技术及其在食品中的应用[M]. 2版. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.