

臭氧处理对食品淀粉结构及加工特性影响研究进展

Research progress on the effects of ozone treatment on the structural and processing characteristics of food starches

夏锐¹ 刘栗君¹ 曹梦玲¹ 赵国华^{1,2} 叶发银^{1,2,3}

XIA Rui¹ LIU Li-jun¹ CAO Meng-ling¹ ZHAO Guo-hua^{1,2} YE Fa-yin^{1,2,3}

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2. 重庆市甘薯工程技术研究中心, 重庆 400715;

3. 西南大学食品科学与工程国家级实验教学示范中心, 重庆 400715)

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Sweet Potato Engineering and Technology Research Center, Chongqing 400715, China;

3. National Demonstration Center for Experimental Food Science and Technology Education,

Southwest University, Chongqing 400715, China)

摘要:文章介绍了臭氧化学性质及处理淀粉的方式,阐述了臭氧在改变淀粉分子结构、颗粒特性和加工特性中的作用以及影响臭氧改性淀粉的因素,同时提出了进一步研究建议。

关键词:淀粉改性;臭氧;理化性质;淀粉结构

Abstract: This review introduces the chemical properties of ozone and the ways of starch ozonation, and then summarizes the effects of ozone treatment on the molecular structure, granular characteristics and processing properties of the starches. The factors effecting the starch ozonation are also reviewed. Further research directions on utilizing ozone reasonably to improve the starch functionalities are also suggested.

Keywords: starch modification; ozone; physicochemical properties; starch structure

臭氧作为一种安全、高效的消毒剂,能有效灭活各类病原菌,在食品工业中得到广泛应用。此外,臭氧处理对

果蔬^[1]、水产^[2]、禽蛋等生鲜食品原料的生化代谢有调节作用,从而有助于提高贮藏品质。除了食品安全控制及贮藏保鲜方面的应用,臭氧能显著影响食品材料的结构组成及加工特性,从而达到提升食品品质的目的^[3]。Uzun等^[4]报道乳清分离蛋白和卵白蛋白经臭氧处理后,起泡性能及泡沫稳定性得到明显提升。Obadi等^[5]发现全谷物粉经臭氧处理后,内源脂肪酶活性降低,酚类物质含量从6.09 mg GAE/g增加到9.53~19.77 mg GAE/g,油脂抗氧化性显著高于未处理组。Zhu等^[6]和Violleau等^[7]也证实了臭氧对原料组分的物性修饰作用可显著改善食品的质构、感官及贮藏品质。

淀粉是常见食品的主要组成成分,同时是重要的食品配料。为了拓展淀粉的使用范围,常常对天然淀粉进行物理的^[8]、化学的^[9]、生物的或复合改性处理。氧化淀粉是改性淀粉的主要品种,具有糊化温度低、糊透明性高、糊黏度低、成膜性好等优点,在工业上的应用十分广泛。目前工业制备氧化淀粉主要采用次氯酸钠、H₂O₂、高锰酸钾等氧化剂^[10]。相比于上述氧化剂,臭氧具有氧化能力强、制取容易且无生产残留等特点。臭氧处理作为一项绿色、节能、高效的淀粉改性技术近年来逐渐受到重视。研究^[11]表明臭氧(5 mg/L)能有效钝化糯米粉中内源性淀粉酶活性,作用于淀粉组分,引起糯米热糊黏度变化;同时臭氧对小麦、玉米、马铃薯、木薯、山药、糯米等来源淀粉处理结果显示,臭氧对淀粉的氧化降解机制极其复杂,当前研究水平未达实用。文章就臭氧处理淀粉研究成果进行综述,为进一步利用臭氧拓展淀粉应用特

基金项目:中央高校基本业务费专项资金(编号:XDJK2019D031, XDJK2019C048);国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:31601401);重庆市基础科学与前沿技术研究专项一般项目(编号:cstc2017jcyjAX0430);重庆市社会事业与民生保障科技创新专项(编号:cstc2015shms-ztxx80006)

作者简介:夏锐,女,西南大学在读本科生。

通信作者:赵国华(1971—),男,西南大学教授,博士。

E-mail: zhaoguohua1971@163.com

叶发银(1983—),男,西南大学副教授,博士。

E-mail: fye@swu.edu.cn

收稿日期:2019-05-25

性的研究提供参考。

1 臭氧化学原理及处理淀粉的方式

1.1 臭氧基本特性

臭氧(O_3)分子质量 47.998 g/mol,熔点 $-192.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,沸点 $-111.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,常温下是一种有特殊臭味的淡蓝色气体^[12]。大气中天然臭氧对人体无害,但吸入过量对人体有害,国际臭氧协会颁布的工作场所限值为 $4.46 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ (接触 10 h),在食品工业中使用臭氧一般认为是安全的^[13]。臭氧具有极强的氧化能力($E^0 = +2.075\text{ V}$),仅次于氟气,但稳定性较差,在水溶液中可自行分解为氧气,20 $^{\circ}\text{C}$ 时纯水中臭氧的半衰期为 20~30 min^[14]。

1.2 臭氧发生及作用淀粉的方式

工业臭氧的发生方式主要为光化学法和电晕放电法^[15]。光化学法采用臭氧灯($\lambda = 185\text{ nm}$)辐射氧气使其分解为氧自由基,随后与氧分子结合并转化为臭氧;电晕放电是在不均匀电场中电击氧气,将其转变为臭氧。目前电晕放电法在食品工业中被广泛采用,对高纯氧气进行电晕放电,可获得 16% 的最大臭氧转化率^[15]。

根据处理腔中的物料形态,可将臭氧处理淀粉方式分为湿法^[16-17]和干法^[18-19]两种。所谓湿法,臭氧以鼓泡方式与水相中悬浮的淀粉颗粒接触,改性过程在溶液中进行[图 1(a)];所谓干法,是将干淀粉装填在柱形容器中,臭氧气流从底部滤板向容器内持续扩散,与淀粉颗粒充分接触,残余气体从容器顶部送出[图 1(b)]。从臭氧复杂的作用机理来看,两种方式改性淀粉的机制和程度是不同的。在干法中气态的臭氧分子利用自身的偶极结构以“加成反应”方式直接作用淀粉,反应具有一定的选择性,且干法条件下臭氧热分解半衰期(20 $^{\circ}\text{C}$, 3 d)远大于相同温度的水相(20 $^{\circ}\text{C}$, 20 min)^[20]。在湿法中臭氧引发的氧化反应非常复杂,仅一部分臭氧直接作用淀粉,大多数臭氧以间接方式作用于淀粉,即降解为 $\cdot\text{OH}$ 等二级氧化产物后再与淀粉作用,氧化速率甚至高于臭氧分子直接氧化反应^[21]。目前关于臭氧处理淀粉的两种方式的系统研究尚未报道,但从工艺角度,干法处理作为一种节水、节能、绿色的方式对工业生产意义重大。

2 臭氧处理对淀粉结构的影响

2.1 对淀粉分子结构的影响

臭氧处理可导致淀粉分子发生氧化、解聚甚至交联。

表 1 总结了淀粉经臭氧作用后淀粉分子结构变化的情况。首先臭氧作用造成淀粉分子中羟基氧化,生成羰基和羧基。羧基含量是衡量淀粉氧化程度的重要指标,羧基含量越高,淀粉氧化程度越大。Chan 等^[18]报道玉米、西米和木薯的淀粉经臭氧处理后,产物的羰基和羧基含量达 0.025%~0.250% 和 0.002%~0.063%。Klein 等^[22]报道木薯淀粉经臭氧处理后羰基和羧基含量分别达到

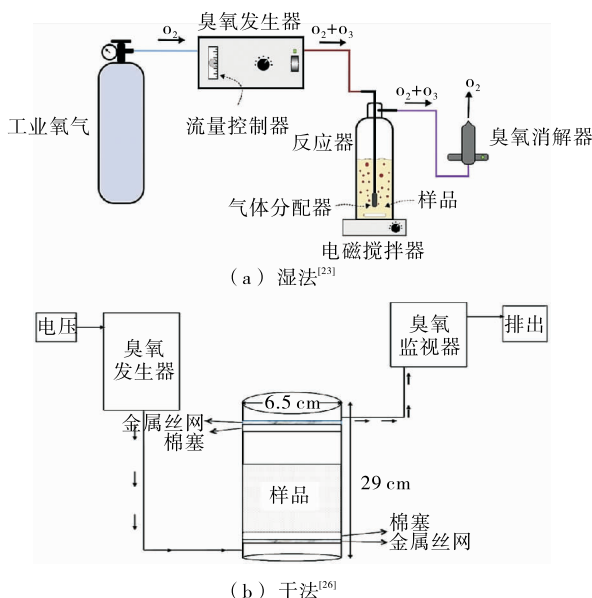


图 1 臭氧处理淀粉的装置示意图

Figure 1 Assembly used for starch ozonation system

0.011% 和 0.028%。虽然该含量远低于采用次氯酸钠或双氧水处理组,但是臭氧处理更加绿色、省时^[28]。其次,随着处理时间增加,淀粉分子链的 α -1,4-糖苷键断裂,淀粉分子解聚^[29-30]。Castanha 等^[16]发现臭氧处理造成马铃薯淀粉中直链淀粉含量降低,直链淀粉和无定型区的支链淀粉分子水解。同时有研究发现高 pH 值下氧化降解的淀粉分子之间会发生交联作用,其原因尚不清楚^[22]。Chan 等^[23]也发现这种交联作用存在于臭氧改性木薯淀粉中,改性使木薯淀粉 M_w 和 M_n 分别增加 22.5% 和 145.3%。Wang 等^[32]在 pH 11 条件下采用次氯酸钠氧化玉米淀粉,观测到淀粉氧化降解片段之间的交联现象是由于高 pH 条件促进了羰基和羟基之间半缩醛键的形成。臭氧处理过程中分子的交联现象及其产生的原因是否与其他氧化试剂机理相同,仍需进一步研究。

2.2 对淀粉颗粒形态的影响

臭氧对淀粉颗粒完整性的影响程度,因淀粉来源而异,同时与臭氧处理强度有关。有些淀粉经臭氧处理后无显著变化,如臭氧处理几乎不影响大米淀粉^[27]、小麦粉及从中分离的小麦淀粉^[19]颗粒的表面结构。但是有些淀粉颗粒却容易被臭氧破坏,Çatal 等^[30]发现玉米及马铃薯的淀粉悬液(10 g/100 g)采用臭氧处理后颗粒表面变得粗糙。Castanha 等^[16]研究发现随着臭氧处理时间延长,马铃薯淀粉颗粒表面侵蚀程度逐渐加大,处理 30 min 时颗粒表面已形成沟槽和孔道。后续研究^[31]报道马铃薯淀粉经臭氧处理后,颗粒表面产生碎裂和裂隙,颗粒尺寸随处理时间增加逐渐减小,且大颗粒马铃薯淀粉粒度降低程度大于小颗粒,这种差异主要与臭氧分子渗入作用部位的难易程度有关。

表 1 臭氧处理对各淀粉分子结构的影响

Table 1 Effect of ozone treatment on molecular structure of starch

淀粉样品	臭氧剂量及作用方式	对淀粉分子结构的影响	修饰基团含量	参考文献
马铃薯淀粉	臭氧浓度 47 mg/L, 流速 0.5 L/min, 处理时间 15~60 min; 湿法(淀粉浓度 10%)	表观直链淀粉含量自 20.6% 降至 6%~8%, 淀粉分子被水解	羰基 0.02%~0.09%; 羧基 0.03%~0.19%	[16]
木薯淀粉	臭氧浓度 13 mg/L, 处理时间 60 min; 湿法(淀粉浓度 0.66 g/mL; pH 3.5, 6.5, 9.5), 处理温度 25 °C	淀粉分子氧化、解聚, 且 pH 6.5 和 9.5 时解聚的淀粉分子发生交联	羰基 0.002%~0.011%; 羧基 0.021%~0.028%	[22]
西米淀粉	臭氧发生时间 5, 10, 15 min; 干法; 与淀粉接触时间 10 min	M_w ($\times 10^5$ g/mol) 自 52.33 减小至 36.29, M_w/M_n 无显著变化	羰基 0.061%~0.25%; 羧基 0.048%~0.063%	[23]
玉米淀粉	臭氧浓度 20~65 mg/L; 处理 10~40 min; 干法; 处理温度 30~60 °C	淀粉分子发生氧化	羧基 0.12%~0.32%	[24]
山药淀粉	臭氧发生时间 5, 10, 15 min; 干法; 与淀粉接触时间 10 min	直链淀粉含量、 M_w 和 M_w/M_n 增加; 支链淀粉含量、 M_n 降低	羰基 0.322%~0.587%; 羧基 0.182%~0.280%	[25]
小麦淀粉	臭氧流速 33.34 L/min、处理温度 22 °C; 湿法	淀粉分子被氧化, 但未发生降解	羧基 0.005%~0.040%	[26]

2.3 对淀粉结晶性的影响

臭氧处理一般不引起淀粉晶型发生改变, 有时会影响衍射峰强度变化, 从而影响淀粉的相对结晶度^[16,22,31]。但 Castanha 等^[16]采用湿法处理马铃薯淀粉时, 结晶区所受影响甚微, 马铃薯淀粉的相对结晶度未受影响; 结晶度的变化可能与淀粉种类、臭氧处理的方式有一定的关系。臭氧对淀粉结晶区的作用有限, 其作用主要发生在淀粉颗粒的无定型区, 偏光十字仍然清晰^[30]。Klein 等^[29]进一步研究发现木薯淀粉经臭氧处理后, 相对结晶度从处理前的 32.1% 降至处理后的 28.0%, 说明臭氧不仅作用于木薯淀粉的无定型区, 而且造成其半结晶区的支链淀粉发生解聚。臭氧对淀粉结构影响机制以及影响的最大限度仍需深入研究。

3 臭氧处理对淀粉加工特性的影响

3.1 对水合性质的影响

因淀粉来源及臭氧处理方式不同, 处理后淀粉颗粒的膨胀性有的增加, 有的下降。Chan 等^[18]在相同处理条件下臭氧处理不同淀粉, 其中西米淀粉和木薯淀粉的膨胀力下降, 玉米淀粉的膨胀力上升。Sandhu 等^[19]也发现小麦淀粉经臭氧处理后, 膨胀力从 7.5% 上升至 8.5%。在一定条件和范围内, 淀粉水合性质的变化与臭氧处理时间呈正相关。An 等^[33]发现采用臭氧处理大米淀粉 30 min, 可使其膨胀力呈现最大值; Obadi 等^[34]研究发现小麦粉经臭氧处理 45 min 后, 吸水性提升 1.70~1.95 g/g, 水溶性指数从处理前 2.59 g/g 增加到处理后的 3.39 g/g, 且膨胀力随着臭氧处理时间延长而增加, 从原淀粉 5.32 g/100 g 增加到 7.08 g/100 g, 研究认为生成的羧基导致了膨胀力上升。但 Simsek 等^[35]发现豆类淀粉在

50~90 °C 范围内逐渐升温进行臭氧处理, 其膨胀性较原淀粉降低, 原因在于温度上升后淀粉形成了更加紧密结合的微晶胶束结构, 从而抑制颗粒膨胀。除淀粉品种、臭氧处理时间以及温度, 仍需系统探索臭氧处理时其他外界因素对淀粉水合性质的影响。

3.2 对糊化特性的影响

淀粉的糊化特性常采用快速黏度分析仪(RVA)进行表征。通过 RVA 可获得热糊黏度、冷糊黏度、崩解值、回生值等参数, 而这些参数与淀粉在成糊过程中连续相黏度、颗粒与颗粒间相互作用、颗粒尺寸分布等的变化有关。秦先魁等^[36]用臭氧(浓度 5 mg/L)对郑麦 9023 处理 0.5 h 后小麦粉的热糊黏度增加, 但增加处理时间则导致热糊黏度降低, 原因可能在于长时间臭氧处理破坏了淀粉分子的结构。Castanha 等^[16]也发现随着处理时间增加, 马铃薯淀粉的峰值黏度逐渐降低, 表明淀粉羟基被氧化为羰基和羧基后, 淀粉颗粒受热时更易水合, 保持完整性的能力降低。Oladebeye 等^[25]和 Klein 等^[22]同样观测到随着臭氧剂量和处理时间增加, 淀粉的峰值黏度逐渐下降。但 Chan 等^[18]对西米淀粉和木薯淀粉进行臭氧处理后观测到两种淀粉的峰值黏度上升, 认为这与羧基生成以及淀粉分子间发生交联作用有关, 使淀粉颗粒在破裂前能吸收更多水分。Oladebeye 等^[25]和 Catal 等^[17]观察到随着臭氧导致淀粉氧化程度加大, 淀粉糊的回生值下降, 说明氧化生成的羰基和羧基阻抑了淀粉分子链互相缔合的倾向。因此, 臭氧作用改变淀粉糊化特性的程度与产物羰基和羧基含量、是否发生解聚或交联作用有关。通过优化设计臭氧处理淀粉的方式及强度, 有望制备出优良糊化特性的改性淀粉。

3.3 对老化特性的影响

臭氧处理对淀粉老化影响的程度可通过测定淀粉糊透明性、冻融稳定性和析水率等进行考察。Castanha 等^[16]通过测量 650 nm 透光率表征马铃薯淀粉糊透明度,随着臭氧处理时间延长,淀粉糊透明度由原来的 93.4% 逐渐提高到 99.0%。臭氧改性使马铃薯淀粉分子链带上羧基,因静电互斥使淀粉分子水合更充分,不易老化,故透明度提高。Chan 等^[23]研究发现经臭氧处理的玉米淀粉糊于 4 ℃、7 d 老化后的热焓值(ΔH_r)增加到原来的 3 倍(3.9 J/g),而臭氧处理的西米淀粉及木薯淀粉糊老化后的 ΔH_r 无显著变化。Simsek 等^[35]将 5 g/100 g 淀粉样品充分糊化后密封,在冰箱中存放 5 d,结果显示臭氧处理未引起析水率显著变化。淀粉老化对淀粉食品的质地、感官和货架期有重要影响。臭氧处理使淀粉分子的 M_w/M_n 、取代基、直/支比等发生不同程度的变化,最终对淀粉的老化产生影响,但目前相关研究非常有限,需要深入。

3.4 对凝胶特性的影响

臭氧处理对淀粉凝胶强度的影响程度,因淀粉来源和臭氧处理方式而异。不同品种的淀粉经臭氧处理后凝胶存在差异。Chan 等^[23]报道西米淀粉及玉米淀粉处理不同时间后,制备的凝胶(贮藏 1 d)的杨氏模量呈现不同的变化,其中西米淀粉凝胶仅在臭氧处理 3 min 和 10 min 的样品中显著提升,而玉米淀粉凝胶的杨氏模量在全部处理组中都显著提升了。处理后凝胶强度增大主要与淀粉降解有关,降解产物在贮藏过程中具有更强的缔合形成网络结构的能力^[37]。臭氧处理时间对淀粉凝胶也有一定影响。有研究^[16]发现马铃薯淀粉凝胶的强度随着臭氧处理时间的延长(15~45 min)而增加,但处理 60 min 样品的强度则介于 15 min 和 30 min 样品之间,其原因在于,淀粉分子适度降解增加了直链淀粉组分的移动性,从而更容易缔合形成凝胶结构;但是长时间处理(60 min)加剧淀粉降解,淀粉分子解聚以及生成羧基的静电排斥作用妨碍了淀粉链段间的缔合,最终减弱了凝胶强度。Castanha 等^[31]发现马铃薯淀粉凝胶臭氧处理 45 min 及 60 min 后因降解严重而无法形成凝胶。Zhou 等^[38]采用次氯酸钠氧化马铃薯淀粉时也观测到相同规律,即低剂量次氯酸钠处理可使淀粉凝胶强度增加,但高剂量处理组凝胶强度降低,因此适度氧化降解淀粉可使其具有最大凝胶强度。

4 臭氧处理对淀粉消化性质的影响

臭氧处理能导致淀粉消化性质发生改变。马铃薯淀粉经臭氧处理 60 min 后,将其糊化,测定其 RDS 含量较原样增加 15%,可能是臭氧处理降低了马铃薯淀粉分子链长以及羧酸根之间的静电排斥作用,使水分更容易渗

透其中,导致淀粉分子对酶敏感性增加^[31]。熊金娟等^[46]采用臭氧处理糯米不同时间(0.5, 1.0, 2.0 h)后,糯米粉的羧基含量较未处理组增加了 43.3%~87.7%,且颗粒表面出现破损。糯米粉经臭氧处理 2 h 后糊化,测得慢消化淀粉(SDS)和快消化淀粉(RDS)含量分别减少了 34.6% 和 15.3%,而抗性淀粉(RS)含量增加了 115.1%。臭氧处理后的糯米粉未经糊化直接测定消化性,生糯米粉中 RS 的含量降低,而 SDS 和 RDS 含量则增加,原因在于经臭氧处理后,生糯米粉的水合性质及对淀粉酶的亲和性均较未处理组增强,故容易酶解,从而呈现与糯米粉糊相反的趋势。Simsek 等^[35]则发现臭氧处理使黑豆及菜豆淀粉的 RS 含量显著增加,但未显著改变两种淀粉的水解率(HI)和血糖生成指数(eGI)。由此可见,臭氧处理可作为调控淀粉消化性质的潜在方式,但臭氧改性淀粉作为食品配料时可能带来的安全问题有待研究。

5 影响臭氧改性淀粉的因素

5.1 介质

在干法条件下,淀粉物料为较低含水量(约 10%)的粉末,淀粉氧化降解的程度主要受臭氧浓度、气体流速及作用时间的影响^[19,23]。在湿法条件下,除了臭氧浓度、气体流速及作用时间的影响外,反应体系中水分及其他共存溶剂同样是重要的影响因素。Szymanski^[30]的研究表明,向玉米淀粉乳中以鼓泡方式输入臭氧时,淀粉氧化程度受水分含量的影响较大:水分含量低于 65% 时,淀粉氧化程度很低(羰基含量 0.028~0.030 mol/mol 脱水葡萄糖),水分含量在 65%~73% 时,氧化程度迅速提升,但继续增加水分含量(从 73% 到 82%),氧化程度提升缓慢。Szymanski^[30]的研究还发现,在 23 ℃ 下反应,以氯仿或以乙酸-水为反应介质比用水为介质可制备较高氧化程度的改性淀粉,产物的羰基含量较以水为介质时分别提升 11.6% 和 56.2%。因此,湿法条件下对反应溶剂的选择极为重要。

5.2 温度

以往报道系统研究温度影响臭氧作用的文献鲜见。有研究^[30]表明,0 ℃ 和 50 ℃ 比 23 ℃ 的反应温度条件下,臭氧处理玉米淀粉具有较低的羰基含量,其原因可能在于,较高温度容易造成臭氧在介质中的溶解度降低,臭氧的分解速度加快,而较低温度则减缓氧化反应的进行。控制合适的反应温度可优化臭氧处理的效果。

5.3 pH

目前关于介质 pH 对臭氧改性淀粉影响的文献报道甚少,Klein 等^[22]研究发现随着 pH 的增加,淀粉的羰基和羧基的含量呈上升趋势,氧化程度增加。pH 3.5 时,臭氧处理未引起木薯淀粉中羰基含量变化,且无羧基生成;pH 6.5 时,羰基含量变化不显著,但有羧基产生,含量为

0.021%; pH 9.5 时,木薯淀粉经臭氧处理后生成的羰基和羧基含量显著上升(分别为 0.011% 和 0.028%)。该研究^[22]还发现,不同 pH 下处理得到的改性淀粉的糊化行为差异显著。在 pH 3.5 制备的改性淀粉在 RVA 分析中具有最小的峰值黏度、热糊黏度、崩解值、回生值和冷糊黏度;在 pH 6.5 和 9.5 条件下处理得到的改性淀粉的热糊黏度和冷糊黏度较 pH 3.5 处理组和未处理组的高,其原因可能是在 pH 6.5 或 9.5 时,氧化降解的淀粉分子之间发生了交联作用,在一定程度上提升了热糊稳定性和冷糊的回生性。有研究^[10,21]表明,在水溶液中 H^+ 能减缓臭氧分子的降解,使其与淀粉进行直接作用,而 OH^- 加速臭氧降解,产生高活性氧化产物,从而增大淀粉改性程度。因此 pH 对淀粉臭氧改性的影响需要进行系统研究。

5.4 共存成分

目前,大多数研究报道物料中的共存成分对臭氧作用淀粉起抑制作用。Gozé 等^[39]研究指出,小麦粉中的淀粉对臭氧的反应活性显著低于提取出来的小麦淀粉。Kurdziel 等^[40]也发现淀粉中共存成分对淀粉氧化具有抑制作用,大麦淀粉较燕麦淀粉具有较低的内源性脂质和蛋白质含量,因而在相同条件下氧化试剂对大麦淀粉的降解程度更高。Chan 等^[41]进一步研究发现脱除蛋白质组分有利于淀粉的臭氧改性。添加外源性物质一定程度上也可以改善臭氧对淀粉的改性效果。An 等^[40]研究了在臭氧处理大米淀粉过程中添加氨基酸对改性效果的影响,其中赖氨酸添加使得臭氧处理的大米淀粉更易烹煮,不易老化。因此,内外源性物质有望作为工业生产中调控臭氧作用淀粉的重要手段,值得深入研究。

6 结论

臭氧处理是一项正在兴起的拓展淀粉功能特性或提升淀粉制品品质特性的绿色改性技术。由于臭氧化学机制十分复杂^[10,21],其对淀粉物料的处理效果受臭氧剂量、作用方式(干法或湿法)、介质、温度、pH、物料共存成分等的影响显著。因作用程度不同,臭氧既能漂白淀粉,又可将淀粉羟基($C-OH$)依次氧化为羰基($C=O$)或羧基($COOH$),引起淀粉分子解聚甚至交联,但相关研究还不深入^[42]。基于当前研究状况,后续研究可从以下方面加强或深入:① 臭氧与淀粉相互作用机制,以及内外源因素对臭氧改性的影响需要系统研究;② 在工业生产水平,臭氧能在多大程度上改变淀粉的分子结构和组成,以及臭氧改性淀粉的应用性能和安全性需要研究;③ 探讨臭氧处理与其他方法(如超声波、冷等离子体、湿热处理)联用对淀粉加工特性的影响,为开展其工业应用和丰富改性淀粉品类铺平道路。

参考文献

- [1] BOTONDI R, De SANCTIS F, MOSCATELLI N, et al. Ozone fumigation for safety and quality of wine grapes in post-harvest dehydration [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 641-647.
- [2] PANDISELVAM R, SUBHASHINI S, BANUU PRIYA E P, et al. Ozone based food preservation: A promising green technology for enhanced food safety[J]. Ozone: Science & Engineering, 2019, 41(1): 17-34.
- [3] GOZE P, RHAZI L, LAKHAL L, et al. Effects of ozone treatment on the molecular properties of wheat grain proteins[J]. Journal of Cereal Science, 2017, 75: 243-251.
- [4] UZUN H, IBANOGLU E, CATAL H, et al. Effects of ozone on functional properties of proteins [J]. Food Chemistry, 2012, 134(2): 647-654.
- [5] OBADI M, ZHU Ke-xue, PENG Wei, et al. Characterization of oil extracted from whole grain flour treated with ozone gas[J]. Journal of Cereal Science, 2018, 79: 527-533.
- [6] ZHU Fan. Effect of ozone treatment on the quality of grain products[J]. Food Chemistry, 2018, 264: 358-366.
- [7] VIOLLEAU F, PERNOT A G, SUREL O. Effect of ox-ygreen® wheat ozonation process on bread dough quality and protein solubility[J]. Journal of Cereal Science, 2012, 55(3): 392-396.
- [8] YANG Qing-yu, LU Xuan-xuan, CHEN Yong-zhi, et al. Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 350-358.
- [9] CHEN Qing, YU Hao-jie, WANG Li, et al. Recent progress in chemical modification of starch and its applications[J]. Rsc Advances, 2015, 5(83): 67 459-67 474.
- [10] VANIER N L, EL HALAL S L M, DIAS A R G, et al. Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1 546-1 559.
- [11] 庄坤, 丁文平, 徐远阳, 等. 臭氧处理对糯米品质的影响及其机理[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 89-92.
- [12] MAHAPATRA A K, MUTHUKUMARAPPAN K, JULSON J L. Applications of ozone, bacteriocins and irradiation in food processing: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2005, 45(6): 447-461.
- [13] KIM J G, YOUSEF A E, DAVE S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review[J]. Journal of Food Protection, 1999, 62(9): 1 071-1 087.
- [14] CULLEN P J, TIWARI B K, O'DONNELL C P, et al. Modelling approaches to ozone processing of liquid foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2009, 20(3/4): 125-136.

- [15] TIWARI B K, BRENNAN C S, CURRAN T, et al. Application of ozone in grain processing[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51(3): 248-255.
- [16] CASTANHA N, DA MATTA JUNIOR M D, AUGUSTO P E D. Potato starch modification using the ozone technology[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 343-356.
- [17] ÇATAL H, IBANOGLU Ş. Effect of aqueous ozonation on the pasting, flow and gelatinization properties of wheat starch[J]. Food Science and Technology, 2014, 59(1): 577-582.
- [18] CHAN H T, BHAT R, KARIM A A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(13): 5 965-5 970.
- [19] SANDHU H P S, MANTHEY F A, SIMSEK S. Ozone gas affects physical and chemical properties of wheat (*Triticum aestivum* L.) starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1 261-1 268.
- [20] AUDRAN G, MARQUE S R A, SANTELLI M. Ozone, chemical reactivity and biological functions [J]. Tetrahedron, 2018, 74(43): 6 221-6 261.
- [21] 蒋广安, 赵越, 马传军, 等. 臭氧氧化反应动力学研究进展[J]. 当代化工, 2018, 47(5): 1 071-1 074.
- [22] KLEIN B, VANIER N L, MOOMAND K, et al. Ozone oxidation of cassava starch in aqueous solution at different pH[J]. Food Chemistry, 2014, 155: 167-173.
- [23] CHAN Hui-tin, LEH C P, BHAT R, et al. Molecular structure, rheological and thermal characteristics of ozone-oxidized starch[J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 1 019-1 024.
- [24] 李海霞, 傅宏俊, 刘学敏, 等. 臭氧氧化法处理玉米淀粉的干法工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(12): 33-35.
- [25] OLADEBEYE A O, OSHODI A A, AMOO I A, et al. Functional, thermal and molecular behaviours of ozone-oxidised cocoyam and yam starches [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1 416-1 423.
- [26] GOZE P, RHAZI L, PAUSS A, et al. Starch characterization after ozone treatment of wheat grains[J]. Journal of Cereal Science, 2016, 70: 207-213.
- [27] IBANOGLU Ş, ÖZASLAN Z T, IBANOGLU E. Combined effect ozonation and ultrasonication on rheological and thermal properties of rice starch in aqueous phase[J]. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 2018, 10(1): 69-74.
- [28] SANGSEETHONG K, TERMVEJSAYANON N, SRIROTH K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite and peroxide-oxidized cassava starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 446-453.
- [29] SZYMANSKI C D. Ozone oxidation of corn starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(4): 1 597-1 606.
- [30] ÇATAL H, IBANOGLU Ş. Ozonation of corn and potato starch in aqueous solution: Effects on the thermal, pasting and structural properties[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(9): 1 958-1 963.
- [31] CASTANHA N, E SANTOS D N, CUNHA R L, et al. Properties and possible applications of ozone-modified potato starch[J]. Food Research International, 2019, 116: 1 192-1 201.
- [32] WANG Ya-jane, WANG Lin-feng. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 207-217.
- [33] AN H J, KING J M. Using ozonation and amino acids to change pasting properties of rice starch[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(3): C278-C283.
- [34] OBADI M, ZHU Ke-xue, PENG Wei, et al. Effects of ozone treatment on the physicochemical and functional properties of whole grain flour [J]. Journal of Cereal Science, 2018, 81: 127-132.
- [35] SIMSEK S, OVANDO-MARTINEZ M, WHITNEY K, et al. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch[J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 1 796-1 803.
- [36] 秦先魁, 胡家勇, 郑革. 臭氧处理对新收获小麦糊化特性的影响研究[J]. 粮食与饲料工业, 2015, 44(3): 15-19.
- [37] SANGSEETHONG K, LERTPHANICH S, SRIROTH K. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels [J]. Starch-Stärke, 2009, 61(2): 92-100.
- [38] ZHOU Feng-chao, LIU Qian, ZHANG Hong-wei, et al. Potato starch oxidation induced by sodium hypochlorite and its effect on functional properties and digestibility[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 84: 410-417.
- [39] 熊金娟, 陶倩, 丁文平, 等. 臭氧处理对糯米淀粉消化特性的影响研究[J]. 食品科技, 2017, 42(9): 166-170.
- [40] KURDZIEL M, LABANOWSKA M, PIETRZYK S, et al. Changes in the physicochemical properties of barley and oat starches upon the use of environmentally friendly oxidation methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 210: 339-349.
- [41] CHAN Hui-tin, FAZILAH A, BHAT R, et al. Effect of deproteinization on degree of oxidation of ozonated starch[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26(2): 339-343.
- [42] PANDISELVAM R, MANIKANTAN M R, DIVYA V, et al. Ozone: An advanced oxidation technology for starch modification [J]. Ozone: Science & Engineering, 2019: 1-17.