

## 辉光放电等离子体与淀粉的相互作用

刘培玲, 侯梦醒, 王超

(内蒙古工业大学化工学院 呼和浩特 010051)

**摘要** 综述辉光放电等离子体对淀粉蚀刻、氧化、交联及解聚的作用机理;归纳辉光放电等离子体的技术参数,(包括气体种类、生成方式、处理功率及处理时间的变化对淀粉结构及性质的影响。淀粉的结构变化归纳为颗粒结构、结晶类型、层状结构及链支比例,理化性质的变化归纳为淀粉的糊化性质、流变性、焓热变化、酸度及溶解性等。最后,该文综述了辉光放电等离子体处理的淀粉在食品、包装及材料工业领域中的应用,并展望了今后亟需开展的研究方向和亟待解决的科学问题,为未来的辉光放电等离子体在淀粉领域的深入研究指明研究方向。

**关键词** 淀粉;辉光放电;低温等离子体;改性;相互作用

**文章编号** 1009-7848(2022)06-0344-14 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.06.036

淀粉资源丰富,应用广泛。然而,原淀粉容易糊化,性质不稳定,限制了其在不同领域的开发与利用,不同种类改性淀粉的研究应运而生<sup>[1]</sup>。通常改性淀粉的方法有物理、化学和生物改性法<sup>[2]</sup>。化学法会污染环境及物质本身<sup>[3]</sup>;生物酶解法操作较为复杂且成本较高<sup>[4]</sup>;物理法中应用较多的是微波辐射法和超声波法,微波辐射升温太快容易导致反应不充分,超声波技术产物回收率很低<sup>[5-6]</sup>。近年来,辉光放电等离子体作为一种新兴的非热处理技术因效率较高、能量消耗很低、操作简单、副产物少、溶剂污染低等优点成为淀粉的一种新型改性方法,得到各行业的广泛关注<sup>[7]</sup>。

本文综述将辉光放电等离子体这种新型技术应用用于淀粉改性,总结其改性机理,以扩大对淀粉的应用。在对比前期研究的基础上,提出以往研究的不足并对未来发展做出展望,为后续淀粉改性及应用提供参考。

### 1 概述

#### 1.1 淀粉概述

淀粉的分子式为  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ,  $n$  在 690~6 340 的范围之间<sup>[8]</sup>。葡萄糖单体是由  $\alpha$ -D-1,4-糖苷键连接构成的直链淀粉,在此基础上,由  $\alpha$ -D-1,6-

糖苷键构成支链分支结构。直链淀粉、支链淀粉是淀粉聚合物的两种重要存在形式,两者都存在于淀粉颗粒同心圆环结构中,彼此相互缠绕形成结晶层和无定形层交替排列的层状结构,如图 1 所示<sup>[9]</sup>。

#### 1.2 等离子体概述

等离子体通过气体放电产生大量粒子,是区别于物质一般 3 种形态(固、液、气)的“物质第四态”。当气体温度升高时,粒子之间发生强烈碰撞,产生“电离”现象,正负离子电荷相等,所以总体上呈电中性<sup>[10-12]</sup>。等离子体可根据气体温度的差异分为热等离子体(气体温度在  $1 \times 10^4$  K 量级的高温等离子体)、暖等离子体(气体温度在  $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$  K 量级的高温等离子体)和低温等离子体(气体温度在室温左右)。

**1.2.1 低温等离子体** 低温等离子体包含 3 种形式:辉光放电、介质阻挡放电、电晕放电<sup>[13]</sup>。它们之间的区别如表 1 所示。低温等离子体的温度处于室温,包含的高能量电子和其它高活性物质已经广泛应用于杀菌、材料改性等方面<sup>[14-30]</sup>。

**1.2.2 辉光放电等离子体** 辉光放电等离子体(Glow Discharge Plasma, GDP)是指封闭容器内气压  $< 14 \times 10^{-3}$  MPa, 温度  $< 7 \times 10^2$  K 的某种气体,在两个平行电极板间进行气体放电,当激发态粒子回到基态时,它们将以辉光的方式释出能量。使用的气体有氦气、氮气、氩气、氧气、氢气、空气及其混合气,也可用乙烯、1-丁烯、六氟化硫等<sup>[31]</sup>。GDP 可以影响淀粉的分子特征,分子链特征及结晶结

收稿日期: 2021-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21466027);内蒙古自然科学基金项目(2018MS02017)

作者简介: 刘培玲(1980—),女,博士,副教授

E-mail: lpl1023@126.com

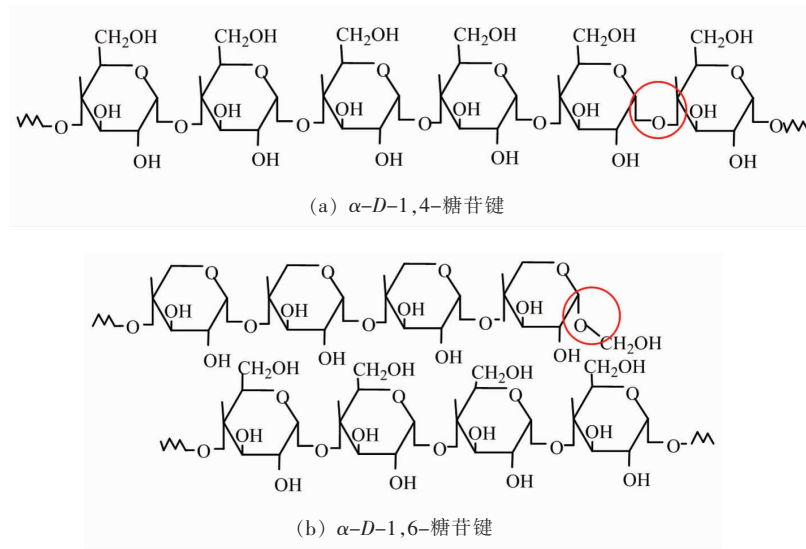
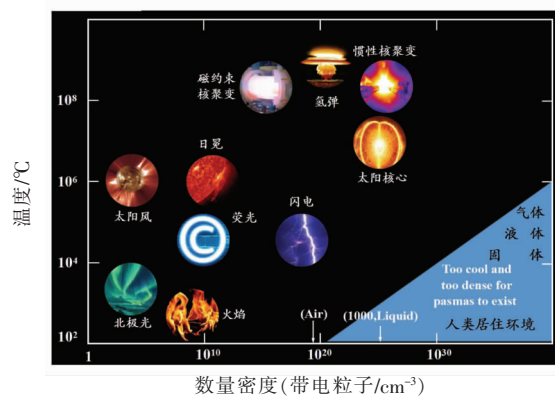


图 1 直链淀粉(a)和支链淀粉(b)分子的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the molecular structure of amylose (a) and amylopectin (b)



注:密度跨度为 30 个数量级,温度跨度为 7 个数量级。

图 2 不同类型等离子体的参数分布<sup>[11]</sup>

Fig.2 Parameter distribution for different types of plasma<sup>[11]</sup>

表 1 生成低温等离子体的气体放电模式及相关参数的比较

Table 1 Comparison of gas discharge patterns and related parameters for generating low-temperature plasma

类别	气压/kPa	电子浓度/cm <sup>-3</sup>	电子平均能量/eV	气体温度/K	电场强度/V·cm <sup>-1</sup>
辉光放电	< 14	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>12</sup>	2~8	< 7×10 <sup>2</sup>	50~10 000
介质阻挡放电	> 14	10 <sup>14</sup> ~10 <sup>15</sup>	1~10	< 3×10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>5</sup>
电晕放电	> 14	< 10 <sup>6</sup>	< 3	< 4×10 <sup>2</sup>	<2×10 <sup>4</sup>

构,最终影响其表现性质<sup>[32]</sup>。

在众多淀粉改性技术手段中,GDP 具有以下优点:与用溶剂改性相比,GDP 的处理效率更高,能耗更低,而且副反应较少,不会产生较多有害物质;GDP 的处理温度更低,通常低于淀粉的糊化温度,不会破坏淀粉颗粒的完整性,并能有效改

变淀粉的理化性质和消化特性,如提高溶解度、相对结晶度和糊化温度,以及降低膨化度和黏度等,淀粉性质的改变程度亦与淀粉的类型有关;在处理过程中对环境友好,不会产生有害物质,而且具有价格优势。因此,GDP 技术被认为是一种安全环保的处理方式<sup>[21]</sup>。

## 2 GDP对淀粉改性的机理

GDP可以影响淀粉的超分子或分子特征,也可以影响淀粉的分子链特征和结晶结构,最终影响其消化和热降解行为,而超分子结构、分子结构以及晶体和链结构在决定淀粉性质和应用方面起着关键作用,因而GDP可诱发淀粉结构发生变化来扩大淀粉的应用范围<sup>[29]</sup>。GDP与淀粉分子间相互作用引起淀粉改性的机理主要有蚀刻、氧化、交联、解聚,这4种反应可同时发生。

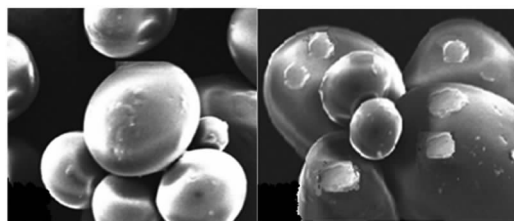
### 2.1 蚀刻

GDP蚀刻系统的主要特点是平行板式反应器、在 $2.66 \times 10^{-2} \sim 2.66 \times 10^{-1}$  kPa压力下运行、低能离子能量轰击。蚀刻是一种表面现象。在GDP生成过程中形成的活性物质可以蚀刻宏观尺度到纳米尺度的表面,使得膜材料的表面更为坚韧。将蚀刻现象从表面放大到局部的单个颗粒,发现GDP优先蚀刻淀粉的非晶部分。淀粉颗粒表面出现裂痕、坑、空洞(如图3所示),导致淀粉的表面粗糙度、失重率增大,表面亲水性增加。冯琳琳<sup>[30]</sup>和Zhang等<sup>[31]</sup>研究发现与氮气、氦气及氧气作为气源都能发生,氧气的蚀刻速率较高,而且蚀刻效应随着放电功率及处理时间的增大而增加。

然而,对于如何利用特定气源通过蚀刻机理改善淀粉基膜材料的表面性质,改善包装材料的机械力学性能及包装性能将是等离子体蚀刻今后最值得期待的研究方向。

### 2.2 氧化

GDP包含多种自由基等成分,所以不仅能够杀灭微生物,还能引发各种物理或化学反应的进行。这些活性物种中,羟基自由基与其它氧化物种



(a)原淀粉蚀刻的扫描电子显微镜 (b)处理后淀粉蚀刻的扫描电子显微镜

图3 原淀粉(a)和处理后淀粉蚀刻(b)的扫描电子显微镜图<sup>[38]</sup>

Fig.3 Scanning electron microscope of native (a) and etching (b)<sup>[38]</sup>

如自由基氧、原子氧、超氧化氢、过氧化氢和臭氧相比,具有更高的氧化电位<sup>[32-33]</sup>。氧自由基导致淀粉C-6位置的活化,因此氧化反应发生在C-6位置(如图4所示)。Matsuta<sup>[34]</sup>研究发现经处理后淀粉的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)羟基质子的峰面积显著减少,且傅里叶红外光谱图中观察到 $1720 \text{ cm}^{-1}$ 处C=O峰的出现,表明发生了氧化反应。因此,当淀粉分子的羟基氧化成羰基,而且进一步氧化为羧基时,可以说明淀粉分子发生氧化。但是,GDP氧化过程究竟和气源种类有没有关系,现存的研究还不能提供明确的结论,有待我们在后续的科学研究中进一步展开该方面的研究和探讨;超过氧化氢、过氧化氢作为氧化剂时,是否当淀粉中存在水时就可以实现?另一方面,当淀粉链结构C-6位置的羟基氧化成羰基<sup>[35-36]</sup>,进一步氧化为羧基后的产品是否能够应用于食品工业中,其安全性也需要进一步试验验证。

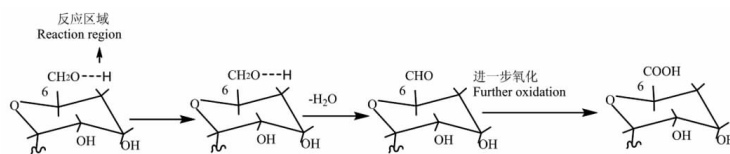


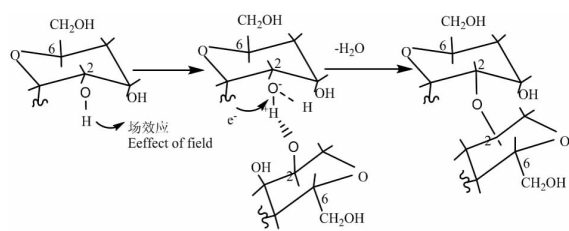
图4 淀粉分子的氧化机理图

Fig.4 Diagram of oxidation mechanism of starch molecule

### 2.3 交联

交联反应在淀粉的无定形区域中发生。Liu等<sup>[37]</sup>提出了GDP诱导淀粉分子交联的机制,如图5所

示。在这种机制中,等离子体产生的自由基和高能电子场作用引起极性键的极化,使得淀粉链葡萄糖单元之间的C-2位上的-OH更为活跃,更容易

图 5 淀粉分子间的交联机理图<sup>[38]</sup>Fig.5 Diagram of cross-linking mechanism between starch molecules<sup>[38]</sup>

发生脱水交联，两条链之间形成新的 C-O-C 键，交联度可达到 80.6%。Khorram 等<sup>[38]</sup>报道，氩气 GDP 易引发淀粉分子 C-2 位置的反应，并且交联程度随着时间的增加而增强。因此，当采用惰性气体作为 GDP 的放电气源时，更容易发生淀粉链之间的交联反应<sup>[39-40]</sup>。

然而，对于交联反应发生的条件还没有系统化研究，例如，采用不同惰性气体时产生交联效果的比较，不同的气源和不同功率及处理时间的匹配，GDP 导致的淀粉交联和其它改性方法导致的淀粉交联之后性质之间的差异等。

## 2.4 解聚

GDP 在对淀粉改性的过程中发生的解聚机理类似于 X 射线和  $\gamma$  辐照对淀粉的降解，都是利用高能射线或粒子与淀粉相互作用，使淀粉链断裂。水分的电离在解聚机制中起关键作用，其中水分子产生的  $H^+$  和  $OH^-$  及中间产物如  $H_2O^+$ 、 $H_3O^+$  或  $H_2O_2$  会破坏淀粉大分子中葡萄糖分子 C-1 位的糖苷键<sup>[41]</sup>。Tomasik 等<sup>[42]</sup>研究表明进气种类不同，淀粉解聚程度不同。基于解聚淀粉的能力不同，可以将气体分为两类，解聚活性较低的氢气和空气；解聚活性较高的氧气和氨气。Pankaj 等<sup>[44]</sup>研究发现在 GDP 生成期间所存在的氧气经过反应，可以形成羟基自由基和臭氧，臭氧能裂解 C-2 和 C-3 糖苷键之间的键，因此导致淀粉解聚。杨海强<sup>[43]</sup>曾报道 GDP 的活性物质能够分解存在于淀粉晶体结构中的螺旋状水分子，并形成氧自由基、羟基自由基，氢自由基和其它活性物质，从而导致淀粉结晶度的降低。与玉米、大米淀粉相比，马铃薯淀粉最容易发生解聚，并且马铃薯淀粉的多糖比具有高

分子质量的玉米淀粉的多糖更容易分解，高直链玉米淀粉对解聚反应最有抵抗力。

综上所述，气源为氧气这类活性高的气体更容易使淀粉发生解聚。与传统改性方法相比，GDP 可以较好的应用于 B 型分子质量高、结晶度大，分子质量分布大、支链淀粉含量高的淀粉中。然而，对于在解聚的过程中，淀粉最终形成的分子质量分布状态，内部晶体结构的破坏程度及晶型的破坏程度都有待在今后的研究中继续深入<sup>[45]</sup>。

## 3 GDP 作用条件对淀粉的影响

### 3.1 气源种类

气源不同的 GDP 对淀粉分子性质的影响如表 2 所示。活性气体(如氧气、氨气、氢气)作为气源时，淀粉凝胶的回转半径降低，原因是直链淀粉与支链淀粉的重叠，以及未完全溶解的淀粉颗粒发生共洗脱现象，导致淀粉聚合度减小。淀粉分子的相对结晶度和分子质量与原淀粉比较都明显减小，淀粉颗粒外壳的有序结构遭到破坏，淀粉分子被解聚<sup>[46]</sup>。而热分解温度的降低则表明在高温剪切过程中淀粉糊热稳定性降低。淀粉经氨气 GDP 处理后，淀粉凝胶特性黏度增大，原因之一是淀粉颗粒吸附残余氨，生成铵盐，可增大淀粉糊黏度，原因之二是气态氨对淀粉的热糊化有抑制作用<sup>[9]</sup>。惰性气体(如氮气和氩气)作为气源时，淀粉分子特性黏度增大。由于不同尺度上的结晶解体所致糊化温度和糊化焓降低，表明 GDP 削弱了淀粉在水介质中的抗溶胀性和抗破裂性，减小了糊化所需能量<sup>[47]</sup>。

由上可知，气源种类可影响 GDP 与淀粉分子间的相互作用，其中，活泼气体(如氧气)比惰性气体更易引起淀粉分子上羟基的氧化，也更容易使淀粉分子解聚。根据通入气源不同，可总结出使淀粉的玻璃态转化温度和焓值降低程度较大的气体是氨气；氢气可降低淀粉的热分解温度，且效果明显，因为氢分子及其离子能够更好的渗透到颗粒内部；氧气使淀粉发生解聚的程度较大，活性较高。根据以上规律，我们今后可以研究拓展出更多更适合的其它气源，从而服务于淀粉的改性及应用领域。

表2 不同气体作为气源的 GDP 对淀粉分子性质的影响

Table 2 Effect of GDP with different gases on the molecular properties of starch

属性	减少	增加	参考文献
回转半径	O <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、He、Air	H <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub>	[4]
凝胶特性黏度	O <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> 、Air	NH <sub>3</sub> 、N <sub>2</sub> 、He	[41],[61]
分子质量	O <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> 、He	[62]
相对结晶度	O <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、He、Air	NH <sub>3</sub> 、He	[4],[61]
热降解温度	O <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> 、He	[62],[64]
玻璃化转变温度	O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、He	NH <sub>3</sub> 、Air	[63]
热焓值	N <sub>2</sub> 、He	Air	[60]

### 3.2 GDP 的生成方式

产生低压 GDP 所需的能量尤其取决于被激发和(或)电离的气体的生成方式。Tomasik 等<sup>[48]</sup>采用直流电源产生的空气 GDP 处理马铃薯淀粉,失水温度随玻璃化转变温度升高而降低,焓值减小。而采用交流电感器产生的空气 GDP 处理马铃薯淀粉,其玻璃化转变温度没有变化,焓值增加。可见,GDP 的生成方式也会影响淀粉的改性效果。后续的研究可以将不同的生成方式同各种结构性质特点进行系统的对应,总结出相应的规律。例如,直流电(交流电)产生的 GDP 与淀粉的结晶度、结晶类型、分子质量、直链淀粉含量、糊化性、流变性之间的对应关系等。

### 3.3 处理功率

Dangtip 等<sup>[49]</sup>指出,在功率为 15~45 W 的水平下,分子迁移率受到限制,活性物质易引起淀粉链的交联,淀粉结构的完整性没有发生变化。而在 45 W 以上的功率水平下,则易导致淀粉链的解聚,内部结构会发生严重损坏。Ibrahim 等<sup>[50]</sup>发现大米淀粉当功率增加到 45 W 以上后,解聚造成的直链淀粉含量、结晶度、pH 值、焓值以及黏附力及糊化温度都随功率的增加而减小,而淀粉黏度和糊透明度由于直链淀粉更容易溶出和氢键作用增强而增大。蜡质玉米淀粉的乳化性、成膜性、抗剪切力、糊化温度、储能模量都随处理功率的增大而增加。因此,不同的处理功率对淀粉改性作用不同,可依据不同的需求选择合适的功率。

### 3.4 处理时间

Zhang 等<sup>[51]</sup>研究发现经 GDP 处理的马铃薯淀粉,在 10 min 以内,表观黏度迅速降低,作用时间越长,分子质量降低越多,其表观黏度下降的越明

显。Chen 等<sup>[52]</sup>利用延长处理时间研究淀粉的片层结构,研究表明淀粉半结晶片层厚度在氧气处理下,30 min 内明显变厚,随着时间的增加变化不明显,而在氦气处理下,30 min 内没有变化,厚度随着时间的增加而增加,但是,没有涉及淀粉的其它结构及性质随处理时间增加而发生的变化,需要后续继续对这些方面展开研究。

## 4 GDP 对淀粉结构及理化性质的影响

用 GDP 作用淀粉,可以影响及改变淀粉的颗粒形态、晶体结构、链淀粉含量、层状结构以及糊化性、流变性、焓热性、溶解度、酸度等理化性质。

### 4.1 淀粉结构

淀粉的多尺度结构和淀粉的各种物化性质有直接的关系。例如淀粉的聚集态结构及表面结构对其溶解度、膨胀性具有重要的影响;而直链淀粉含量不同,其流变性能、质构性质、凝胶性质、热性质及成膜性能有较大差异。淀粉多尺度结构中某一部分结构发生变化时,必将引起相应性质的响应。淀粉的内在联系,为淀粉结构修饰提供可能。因此可以通过 GDP 的作用调控淀粉分子结构获得相应的性质,使其满足应用要求。

**4.1.1 颗粒结构** 淀粉颗粒存在于植物的各个部位,例如胚乳、叶和根,通常从多个层次来描绘其结构<sup>[53-55]</sup>。王春玉等<sup>[56]</sup>研究发现天然淀粉呈椭圆形,表面光滑,经 GDP 处理的玉米淀粉颗粒在表面形成了空洞和部分破裂,主要是由于 GDP 产生的高能活性粒子通过淀粉颗粒表面的针孔结构洞进入,发生相应的交联或解聚。随着 GDP 功率和处理时间的增加,高能活性粒子在颗粒表面上的碰撞的平均速度和次数增加。Anne 等<sup>[57]</sup>研究发现

当用等离子体处理玉米淀粉 1 min 时, 总体形态没有显著变化, 只是颗粒略有膨胀, 但用等离子体作用 5 min, 颗粒从外部发生明显破裂。GDP 对淀粉颗粒结构的影响仅限于表面结构, 但是辉光放电等离子体的活性粒子对淀粉颗粒的作用位点是否有选择性? 不同作用位点和颗粒的蚀刻、交联、氧化或解聚的关系是什么? 又与其理化性质的变化之间是否能够建立对应关系? 这些研究内容都值得我们在后续的科学探索中深入进行。

4.1.2 结晶结构 依据双螺旋结构的排列, 淀粉的结晶结构分为 4 种类型。淀粉的 4 种晶型的 X-射线衍射特征值由表 3 所示<sup>[58]</sup>。当 GDP 产生条件都相同的情况下, 淀粉晶型不同, 两者相互作用效果不同。例如, 氧气 GDP 作用于玉米淀粉(A 型)、马铃薯淀粉(B 型)时, B 型马铃薯淀粉的变化更明显。马铃薯淀粉呈表面分形结构, 不存在质量分形结构, 经处理后表面分形结构变成质量分形结

构, 散射强度显著下降<sup>[59]</sup>。马铃薯淀粉虽然具有更紧密的散射体, 但对 GDP 的抗性较弱。这是由于 A 型晶体结构在每个单斜晶单元中只有 8 个水分子, 而 B 型晶体结构在每个六角形晶体单元中有 36 个水分子。当淀粉颗粒被放置在 GDP 发生器里, OGDP 的活性物种(如氧自由基)可诱导淀粉晶体结构中的水分子转变为氢自由基、羟基自由基等活性物质, 产生更多的活性物质, 因此, B 型的马铃薯淀粉更易受 GDP 的影响<sup>[60]</sup>。该结论与普通的淀粉改性方法相比, 有很重要的意义。因为一般的改性方法, B 型淀粉由于 36 个结构水的存在, 本身结晶致密稳定, B 型淀粉比 A 型淀粉更难发生改性反应。因此如果可以将 GDP 处理作为传统化学或生物改性方法的预处理手段, 将使得 B 型淀粉的改性条件优化, 从而使得改性效果得到提升。

表 3 4 种晶型的 X-射线衍射特征值

Table 3 Characteristic values of x-ray diffraction for four crystal forms

晶型	衍射角 2θ/°	种类	热处理对晶型的影响	等离子体对晶型影响
A	15, 17, 18.1, 23.3	谷类淀粉	晶型无变化, 结晶度提高	出现质量分型结构
B	5.6, 15, 17, 22, 24	块茎类淀粉	晶型转为 C 型, 结晶度下降	水分子转变为自由基
C	17.1, 19.6	香蕉淀粉	C 型转为 A 型, 结晶度下降	-
V	7.4, 13, 20.5	由直链复合有脂肪酸	结晶结构改变, 双螺旋结构被破坏	-

4.1.3 链淀粉含量 淀粉中包含直链淀粉及支链淀粉<sup>[61]</sup>。相比天然淀粉, GDP 处理后的直链淀粉含量更低。随着等离子体功率和处理时间的增加, 可以观察到下降的趋势, 对照样品的直链淀粉与支链淀粉的比率为 1.43, 50 W 15 min 的样品中发现直链淀粉与支链淀粉的比率为 1.02, 这是由于直链淀粉分子发生解聚。Lii 等<sup>[62]</sup>发现直链淀粉含量随着 GDP 的处理而降低, 功率和处理时间的增加使直链淀粉含量降低。该研究结果说明两个问题, 一方面由于直链发生解聚, 形成单糖、多糖或低聚糖, 导致直链淀粉含量降低, 因此, 后续研究应当开展这方面的研究, 以验证是否出现以上的产物, 甚至功能性低聚糖等产物; 另一方面, 直链淀粉比例下降, 说明支链淀粉被保护, 即 GDP 的作用位点优先选择  $\alpha$ -D-1, 4-糖苷键, 而不会或者较少的作用于  $\alpha$ -D-1, 6-糖苷键, 这也需要随后继续

开展研究验证。

4.1.4 层状结构 Bie 等<sup>[63]</sup>研究发现木薯淀粉经过氧 GDP 作用 30 min 后, 木薯淀粉层状峰的强度和分辨率降低。然而, 随着氧 GDP 作用时间的增加, 超过 30 min 后, 散射峰的强度出现了轻微的降低, 木薯淀粉的薄层厚度略有增加。这表明氧 GDP 引起的结晶薄片程度要高于无定形薄片。当气源换成氦气时, 层状结晶厚度略有增加。这表明氦 GDP 在改变木薯淀粉的层状结构方面不如氧 GDP 有效。由于淀粉颗粒具有轮纹结构, 如果 GDP 作用能够改变轮纹结构中的片层, 那么将来形成均一稳定的无定形结构的淀粉颗粒将成为可能, 继而使之更为高效方便的应用于变性淀粉产业。

## 4.2 理化性质

淀粉多尺度结构中某一部分结构发生变化

时,必将引起相应性质的响应。因此,将 GDP 处理对淀粉理化性质的研究结果加以总结,使之与以上的结构变化建立紧密联系,以期通过结构的变化调控淀粉性质。

**4.2.1 糊化性** 淀粉在高温下加热至胶束状态,导致淀粉分子形成单分子,并被水包围成溶液状态。淀粉分子之间彼此牵扯,形成糊状溶液,这种现象称为糊化<sup>[64]</sup>。Gill 等<sup>[65]</sup>研究发现,由于氢键的作用,最初的糊化发生在无定形区域。糊化温度与淀粉结晶度,含水率和直链淀粉-支链淀粉之比成正比。GDP 处理使得淀粉发生蚀刻、解聚和氧化,因此降低了淀粉的糊化温度。Chen 等<sup>[66]</sup>报道了氮 GDP 处理的淀粉表现出较低的糊化温度,并且随着处理时间的增加而降低。糊化温度的降低归因于经 GDP 处理造成淀粉颗粒破裂,结晶结构被破坏,淀粉分子溶出,水分更容易进入,使淀粉颗粒发生糊化。

糊化后的淀粉容易发生分子的重排,表现出回生性。但是,关于 GDP 作用后的糊化淀粉的回生性还没有研究,回生影响淀粉基食品的稳定性的研究,同样也为抗性淀粉的制备提供新思路,因此是值得深入探讨的一个领域。

**4.2.2 流变性** 淀粉分子形态结构的变化会反映在流变特性上。天然淀粉的流变特性,例如低剪切强度,阻碍了淀粉在实际中的应用。为了改善流变性能,通过 GDP 进行改性,使淀粉的流变性能适合于工业应用。Bie 等<sup>[69]</sup>研究了经 GDP 处理过玉米淀粉样品的流变特性。随着剪切速率的增加,玉米淀粉显示出抛物线的流变特性,这表明玉米淀粉糊是非牛顿流体。由于 GDP 的活性物质的攻击,淀粉表面的孔道结构的数量和尺寸增加,水分子更容易渗透到淀粉颗粒的内部,黏度先升高。之后随着剪切力的增加,淀粉分子持水能力降低,黏度降低。对于 GDP 导致的淀粉的流变性的研究较少,为了能够获得足够多的信息,例如淀粉剪切稀化,弹性模量及贮存模量等参数,后续应更广泛的将处理后的流变性进行系统化的研究,从而能够与其它方法进行比较分析,取长补短,合理应用。

**4.2.3 焓热性** 热转变焓反映了淀粉分子结晶的数量和强度,因此在水热处理过程中,淀粉凝胶化热转变焓的降低说明淀粉在不同尺度上的分子结

构被破坏。GDP 主要破坏了淀粉晶粒的完整性和热稳定性,导致淀粉结晶层内双螺旋排列减少,回转半径、特性黏度、玻璃态转变温度、相对结晶度、热分解温度和热转变焓都降低。但是也出现例外,木薯淀粉经反应后,热分解温度升高,热稳定性也会提高<sup>[52]</sup>。由此可知,淀粉种类不同,GDP 对淀粉改性的结果不同,对淀粉的焓热性质影响也不同。基于以上的截然不同的热焓稳定性结果,今后可以选择更多有代表性的样本进行佐证,并将广泛的试验结果总结提炼,进一步验证以上结论。例如,块茎淀粉比谷物淀粉在热力学性质方面更容易受 GDP 作用的影响<sup>[55]</sup>。

**4.2.4 溶解度** Francesco 等<sup>[53]</sup>研究发现在一定范围内,随温度(60~90℃)的升高,淀粉在水中更容易溶解。与天然淀粉相比,GDP 处理的淀粉显示出更高的溶解度。Chen 等<sup>[66]</sup>研究表明经 GDP 处理,高能活性粒子会使部分淀粉颗粒分解或解聚,从而产生许多水溶性淀粉碎片,导致淀粉颗粒的表面结构出现松散的现象<sup>[37]</sup>,从而导致更高的溶解度。GDP 处理的木薯淀粉的溶胀指数和溶解度随功率和处理时间的增加而增加。这是由于电子平均速度的加快以及与高能中性氮原子的碰撞次数的增加引起解聚速率增加。

GDP 作用赋予了淀粉良好的常温溶解的优良性质,通过调节不同的等离子体作用条件来控制淀粉在常温下的溶解度,这将非常有利于淀粉的应用<sup>[7]</sup>。

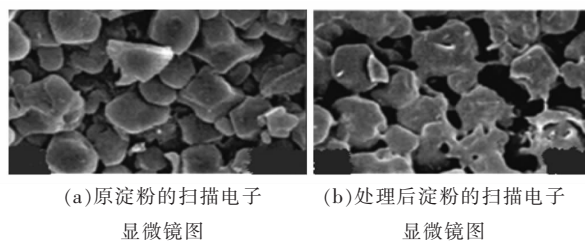


图6 原淀粉(a)和 GDP 处理后淀粉(b)的扫描电子显微镜<sup>[47]</sup>

Fig.6 Scanning electron microscope of native(a) and after GDP treating (b)<sup>[47]</sup>

**4.2.5 酸度** 经 GDP 处理会导致淀粉水溶液的酸度有所变化。Israel 等<sup>[69]</sup>研究发现经 GDP 处理后马铃薯淀粉的 pH 值降低了 2.4 倍,由于暴露于等

离子体中的淀粉颗粒表面被氧化,导致淀粉的 pH 值降低,从光谱图中观察到对应的具有酸性特征的羧酸官能团。Freitas 等<sup>[70]</sup>研究发现豌豆淀粉在 GDP 处理后 pH 值也出现下降的情况,其羧酸基团对应的  $1710\text{ cm}^{-1}$  处峰强度的增加。综上,GDP 对淀粉性质及作用与常规淀粉改性有很多不同之处,因此后续有必要对 GDP 对淀粉的影响规律、影响机制与性质的关系作进一步深入研究,尤其是产酸机理和水协同作用机理方面更需要深入探讨。

## 5 GDP 技术在淀粉中的应用

### 5.1 包装材料

目前,人们将此技术与淀粉相结合的应用主要体现在可降解的淀粉基塑料中<sup>[67-68]</sup>。通过 GDP 对淀粉表面进行改性,使淀粉膜表面形成一层疏水涂层薄膜。比如用 1-丁烯、四氟化碳、六氟化硫、六甲基二硅氧烷等气体作为气源,经作用之后可以增强化学气相沉积可产生富氟层或疏水层,实现在玉米淀粉膜上形成疏水涂层,可以应用于湿含量大的食品的包装<sup>[69-72]</sup>。Pankaj 等<sup>[44]</sup>通过等离子体成功地改性了流延的热塑性淀粉膜,使得玉米淀粉薄膜的吸水率降低,显著改善了薄膜的物理性能。

淀粉基膜材料目前最大的问题还涉及到淀粉会发生回生老化而变脆,其机械力学性质受到极大的影响。因此,后续应通过改变 GDP 的作用参数,研究改善淀粉基膜材料的力学性能,防止材料老化,使得淀粉基膜材料能够取代或部分取代塑料膜,成为绿色,环境友好,有益于生态发展的新材料,新包装。

### 5.2 复合材料充填剂

由于纤维素机械性能较差,使聚合物的功能受到限制。通过协同 GDP 处理,可以将热塑性淀粉作为增强剂添加到纤维素中,并达到改善纤维

黏合性的目的。Mahyar 等<sup>[76]</sup>在制备热塑性淀粉与纤维素复合材料的过程中发现通过向纤维素中添加等离子体处理的玉米淀粉会由于蚀刻效应,偶联剂产生更好的附着力,从而使复合材料的机械性能得到改善。Szymanowski 等<sup>[68]</sup>研究发现马铃薯淀粉经 GDP 改性后,使其表面的疏水性增强,以这种方式改性的淀粉可以与聚乙烯共同制备新型可降解的复合材料。

GDP 作用于聚合高分子复合材料时,能够提高高分子材料的机械加工性能及阻抗性等<sup>[77]</sup>,对改善其它复合材料的包装性能的研究应更加系统化,以期使复合材料得到更为广泛的推广使用。

### 5.3 纳米颗粒

纳米颗粒在食品、生物医学和材料工业中都具有巨大的潜力。Li 等<sup>[78]</sup>以蜡质玉米淀粉和马铃薯淀粉为材料,采用 GDP 工艺以氩气、空气和高纯度氧气用作工艺气体,制作淀粉纳米颗粒,并对纳米颗粒的形态、大小、晶体结构、热性质和稳定性进行分析。结果发现该颗粒呈致密的正方形结构和球形结构,球形纳米颗粒是由于淀粉颗粒中支链淀粉侧链形成的结晶薄片,整体结构表现出良好的均匀性。同时发现结晶度降低,失重增加。与天然淀粉相比,经 GDP 处理制得的解聚淀粉纳米颗粒的方法具有节省时间、不使用任何化学试剂、低成本等优点,研究成果将有助于为许多领域的淀粉纳米颗粒开辟新途径,包括医学、化妆品、农业和食品。

然而,GDP 的可控制备,等离子体参数对淀粉合成的纳米材料影响等方面尚未有深入的研究,这需要科学工作者继续深入研究,并进一步拓展 GDP 淀粉在纳米材料合成的各种应用领域。

### 5.4 还原糖

淀粉在加工阶段,会产生大量的木薯淀粉废料,这些废料主要含有损失的淀粉基产品和固体残留物,例如木薯蔗渣。淀粉和木薯蔗渣可以水解

表 4 GDP 对淀粉膜的改性

Table 4 Modification of starch film by glow discharge plasma

气体	反应机理	薄膜性能	参考文献
六氟化物 Hexafluoride	交联	薄膜的表面粗糙度增大,水的接触角增大,这是疏水性增加的结果	[74],[75],[26]
四氟甲烷	增强化学气相沉积		[70]
六甲基二硅氧烷	增强化学气相沉积		[73],[74]



成可发酵的糖,例如葡萄糖。Khanita 等<sup>[79]</sup>通过 GDP 工艺处理木薯淀粉废料以制备还原糖。GDP 的处理过程中产生了羟基自由基,可以有效的降解木薯淀粉废料。结果表明,进行 GDP 处理后,木薯淀粉废料粉末的形状变化明显,被分解成碎片,大幅度提高还原糖的生产率。这归因于当 GDP 在溶液中放电时,电极之间的高电场会在放电间隙中产生自由电子,自由电子会与水分子碰撞,通过水分子的电离产生更多的羟基自由基,产生的羟基自由基可进一步降解木薯淀粉。

还原糖种类繁多,结构复杂,现在的研究仅仅处于探索阶段,目前只局限于还原糖的结构表征、分子构象的初步分析,对还原糖产物进行分离纯化、结构组成、对比不同的放电形式对应的还原糖产物等方面仍需要继续探索。

## 6 结论与展望

GDP 作为非热绿色高效的高新技术,目前在食品工业、微生物降解以及制备高分子材料等诸多领域中备受关注,其技术潜力和应用前景巨大。辉光放电可以直接对淀粉粉体进行改性处理,具有工艺简单、节能环保的优点,有利于实现工业化和连续生产。全文总结了 GDP 与淀粉相互作用的机理,包括蚀刻、氧化、交联及解聚;气体种类、放电时间、放电功率等因素对处理过程有重要的影响;在辉光放电等离子处理后,淀粉的精细结构及晶型发生的变化;结构的变化必然导致淀粉宏观性质如糊化性、溶解性等发生显著不同。由于结构决定性质,性质决定功能,功能决定应用,因此我们展望了如何更好地利用 GDP 技术改善淀粉功能及应用。

然而 GDP 目前的研究现状仍处在探索阶段,仅仅处理了马铃薯淀粉、木薯淀粉、玉米淀粉和小米淀粉;所用的气源种类也比较有限;对淀粉精细结构,例如淀粉颗粒结构、晶体类型、片层结构、链、支淀粉含量及组织方式等的研究缺乏系统性;缺乏关于 GDP 技术与传统改性技术对淀粉改性结果的比较研究;后续我们不仅应当关注以上研究方向,还应探讨淀粉中的水分在 GDP 中的作用,对应用于食品中的 GDP 改性淀粉进行毒理学分析及检测。除此之外,应在后续研究中,继续对

GDP 工艺参数进行优化,为其在食品工业中应用提供技术支持。同时,在分子水平上探求等离子作用淀粉的机理,为低温等离子改性淀粉的应用提供理论依据。

## 参 考 文 献

- [1] SABINA P, MARIO J, THOMAS B. A review: reverse approach to analyze the impact of starch modification on the inflation and gas holding properties of wheat-based matrices[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91(7): 231-239.
- [2] ADEKANMI K, OLADELE, NAUSHAD M, et al. Pasting, flow, thermal and molecular properties of maize starch modified with crude phenolic extracts from grape pomace and sorghum bran under alkaline conditions[J]. Food Chemistry, 2019, 297(5): 124879-124883.
- [3] MELISSA T, JORDAN C, KATHERINE R, et al. Release kinetics and antimicrobial properties of iodinated species liberated from physically and chemically modified starch granules[J]. Starch - Stärke, 2020, 72(1/2): 1900134.
- [4] LI Y, YONG F. Development structure and *in vitro* digestibility of type three resistant starch from acid-thinned and debranched pea and normal maize starches[J]. Food Chemistry, 2020, 318(2): 126485.
- [5] 刘海波, 廖超, 郑万琴, 等. 微波处理小麦面粉对淀粉及蛋白性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(14): 91-97.
- [6] LIU H B, LIAO C, ZHENG W Q, et al. Effect of microwave-treated wheat flour on starch and protein properties [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(14): 91-97.
- [6] 于小帅, 刘亚伟, 刘洁. 超声波辅助淀粉提取分离工艺研究进展[J]. 食品科技, 2020, 45(3): 248-252.
- [7] YU X S, LIU Y W, LIU J. A review on ultrasound-assisted technique to isolate starch[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(3): 248-252.
- [7] 蒲华寅. 等离子体作用对淀粉结构及性质影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [7] PU H Y. Effect of plasma on structure and properties of starch[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

- [8] 赵米雪, 包亚莉, 刘培玲. 淀粉颗粒微观精细结构研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 284-294.  
ZHAO M X, BAO Y L, LIU P L. Progress in research on fine microstructure of starch granules[J]. Food Science, 2018, 39(11): 284-294.
- [9] 王超. 辉光放电等离子体技术对热塑性淀粉膜性质的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2020.  
WANG C. Effect of glow discharge plasma technology on the properties of thermoplastic starch film[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2020.
- [10] 叶子充, 杨新文, 成军虎. 低温等离子技术对谷物主要品质的影响研究进展[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(12): 15-17.  
YE Z C, YANG X W, CHENG J H. Research progress on the effect of cold plasma technology on the main quality of grain[J]. Cereals & Oils, 2020, 33(12): 15-17.
- [11] 李平, 张君, 魏晓峰. 等离子体光学的研究现状与发展前景[J]. 强激光与粒子, 2020, 32: 011008.  
LI P, ZHANG J, WEI X F. Plasma optics technologies: State of the art and future perspective[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2020, 32: 011008.
- [12] ZHU F. Plasma modification of starch[J]. Food Chemistry, 2017, 232(10): 476-486.
- [13] SCHOLTZ V, PAZLAROVA J, SOUSKOVA H, et al. Nonthermal plasma a tool for decontamination and disinfection[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(6): 1108-1119.
- [14] 林向阳, 李雁晖, 黄彬红, 等. 利用介质阻挡放电等离子体杀灭鲜榨果汁大肠杆菌[J]. 农业工程学报, 2010, 26(9): 345-349.  
LIN X Y, LI Y H, HUANG B H, et al. Inactivation of E.coli in fresh fruit juice using dielectric barrier discharge plasma (DBDP)[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(9): 345-349.
- [15] 徐良, 王红卫, 司文会. 低温射频等离子体对不同物质含量农产品中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 处理效果的影响[J]. 食品科技, 2020, 45(7): 351-355.  
XU L, WANG H W, SI W H. Effect of low temperature radio frequency plasma on the treatment of aflatoxin B<sub>1</sub> in agricultural products with different substance contents[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(7): 351-355.
- [16] CHANG R, JI N, LI M, et al. Green preparation and characterization of starch nanoparticles using a vacuum cold plasma process combined with ultrasonication treatment [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 58(6): 104660.
- [17] 王敏, 杨思泽, 陈青云, 等. 大气压等离子体处理对黄瓜种子萌发及幼苗生长的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(2): 195-200.  
WANG M, YANG S Z, CHEN Q Y, et al. Effects of atmospheric pressure plasma on seed germination and seedling growth of cucumber[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(2): 195-200.
- [18] CRAIG S, BRYAN T, ELIZABETH H, et al. BMI is associated with increased plasma and urine appearance of glucosinolate metabolites after consumption of cooked broccoli[J]. Frontiers in Nutrition, 2020, 7(9): 575092
- [19] JOO H K, SI H R, SEA C M. Inactivation of potato polyphenol oxidase using microwave cold plasma treatment[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(5): 1122-1128.
- [20] QISEN X, XIUFANG L, JINGUANG L, et al. Influences of cold atmospheric plasma on microbial safety, physicochemical and sensorial qualities of meat products[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(3): 846-857.
- [21] 董晓娜, 张花利, 王世清, 等. 等离子体降解甲氰菊酯农药的效果[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 363-367.  
DONG X N, ZHANG H L, WANG S Q, et al. Effect of plasma on fenprothrin residue degradation [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(9): 363-367.
- [22] QIU L Q, ZHANG M, TANG J M, et al. Innovative technologies for producing and preserving intermediate moisture foods: A review[J]. Food Research International, 2019, 116(12): 90-102.
- [23] IVANOVA M G, GRADINARSKA D G, TSVETKOV T S, et al. Chromatography analysis of seminal plasma proteins in buffalo semen samples with high and low cryotolerance[J]. Polish Journal of Veterinary Sciences, 2019, 22(1): 11-16.
- [24] 何媛, 王姝, 阎勇, 等. 低温等离子体技术处理废水的综述[J]. 安徽化工, 2019, 45(4): 20-22.  
HE Y, WANG S, YAN Y, et al. Study on treat-

- ment of wastewater by low temperature plasma technology[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2019, 45(4): 20–22.
- [25] ZHU B, YAN Y, LI M, et al. Low temperature removal of toluene over Ag/CeO nanocatalyst in an atmospheric plasma catalytic system[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2018, 15(8): 343–348.
- [26] 张孝涛. 低温等离子体改性提高木材表面疏水性机理的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2016.
- ZHANG X T. Study on the mechanism of improving wood surface hydrophobicity by low temperature plasma modification[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.
- [27] MEHEDI H A, ACHARD J, RATS D, et al. Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor [J]. *Diamond & Related Materials*, 2014, 47(8): 58–65.
- [28] RAO Y Q, WANG Q, CHEN J X, et al. Abrasion, sliding wear, corrosion, and cavitation erosion characteristics of a duplex coating formed on AZ31 Mg alloy by sequential application of cold spray and plasma electrolytic oxidation techniques[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26(12): 101978.
- [29] KHORRAM S, ZAKERHAMIDI M S, KARIM-ZADEH Z. Polarity functions' characterization and the mechanism of starch modification by DC glow discharge plasma[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127(8): 72–78.
- [30] 冯琳琳. 等离子体活化水协同湿热处理对淀粉多尺度结构和性能的影响研究[D]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2020.
- FENG L L. Effect of plasma-activated water combined with heat-moisture treatment on structure and properties of starch[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2020.
- [31] ZHANG B, LI R, YAN J. Study on activation and improvement of crop seeds by the application of plasma treating seeds equipment[J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2018, 655(8): 37–42.
- [32] 张燕, 顾彪, 王文春, 等. 常压辉光放电等离子体研究进展及聚合物表面改性[J]. *合成纤维工业*, 2006, 29(3): 42–45.
- ZHANG Y, GU B, WANG W C, et al. Research progress of atmospheric pressure glow discharge plasma and polymer surface modification [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2006, 29(3): 42–45.
- [33] KIM S W, ZANG H J, PARK J, et al. Analytical study of polymer deposition distribution for two-dimensional trench sidewall in low-k fluorocarbon plasma etching process[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2017, 36(1): 116–125.
- [34] MATSUTA H. Effect of the position of the external magnetic field applied to a glow discharge plasma on the coherent forward scattering spectra in the faraday configuration[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 160(8): 105686.
- [35] YAO K, DAI B, ZHU J, et al. Diamond micropowder synthesis via graphite etching in a microwave hydrogen plasma[J]. *Powder Technology*, 2017, 322(12): 124–130.
- [36] SATOH K, SATO S, WAGATSUMA K. Formation mechanism of toxic-element-free oxide layer on Ti-6Al-4V alloy in glow discharge plasma with pure oxygen gas[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 302(9): 82–87.
- [37] LIU C, ZOU J, ELIASSON B. Modification of starch by glow discharge plasma [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55(1): 23–26.
- [38] KHORRAM S, ZAKERHAMIDI M, KARIMZADEH Z. Polarity functions' characterization and the mechanism of starch modification by DC glow discharge plasma[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127(8): 72–78.
- [39] 蒲陆梅, 庞甲林, 牟文丽. 接触辉光放电等离子体诱导水体中淀粉交联反应初探[A]. 甘肃: 甘肃省化学会二十六届年会暨第八届中学化学教学经验交流会, 2009.
- PU L H, PANG J L, MU W L. Preliminary study on cross-linking reaction of starch in water induced by contact glow discharge plasma [A]. Gansu: The 26th annual meeting of Gansu Chemical Society and the 8th middle school chemistry teaching experience exchange meeting, 2009.
- [40] ZOU J J, LIU C J, ELIASSON B. Modification of starch by glow discharge plasma [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 55(1): 23–26.
- [41] 赵瑜. 氩气辉光放电等离子体室温下还原贵金属催化剂研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- ZHAO Y. Study on reduction of noble metal catalysts using argon glow discharge plasma at room temperature[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.

- [42] TOMASIK S, VAIDEKI K, PRABHU S, et al. A-TR-FTIR analysis on the hydrogen bonding network and glycosidic bond of DC air plasma processed cellulose[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1180(12): 378-391.
- [43] 杨海强.  $\beta$ 淀粉样蛋白聚集-解聚机制研究进展[J]. *生物技术世界*, 2014, 3: 130-131.  
YANG H Q. Progress in the study of aggregation depolymerization mechanism of B-amyloid[J]. *Biotech World*, 2014, 3: 130-131.
- [44] PANKAJ S, WAN Z F, DE L J. High voltage atmospheric cold plasma treatment of different types of starch films[J]. *Starch - Stärke*, 2017, 69(11): 687-696.
- [45] 赵前程, 吴素文, 李新华, 等. 柠檬酸对淀粉糊化性质的影响[J]. *农业科技与装备*, 2007(6): 53-55.  
ZHAO Q C, WU S W, LI X H, et al. Influence of citric acid on the pasting properties of starches from normal corn hybrids[J]. *Agricultural Science & Technology and Equipment*, 2007(6): 53-55.
- [46] ARVIND L, KUSHAL M, NUZHAT M, et al. Depolymerization of starch and pectin using superporous matrix supported enzymes[J]. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*, 2002, 39(4): 253-258.
- [47] 王宝婷, 郭祯祥, 郭嘉. 小麦A-型及B-型淀粉对面粉糊化特性及面团流变学特性的影响[J]. *食品科技*, 2020, 45(2): 163-169.  
WANG B T, GUO Z X, GUO J. Effects of wheat A-type and B-type starch on paste gelatinization properties and dough rheological properties of dough[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(2): 163-169.
- [48] TOMASIK S, SUNOOJ K V, SINHA S K, et al. Impact of energetic neutral nitrogen atoms created by glow discharge air plasma on the physico-chemical and rheological properties of kithul starch[J]. *Food Chemistry*, 2019, 294(10): 194-202.
- [49] DANGTIP, STOBINSKI, LESZEK, et al. Effects of hydrogen, oxygen, and ammonia low-pressure glow plasma on granular starches[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2002, 49(4): 449-456.
- [50] IBRAHIM N A, EL-ZAWAHRY M M, EID M A. The impact of nitrogen plasma treatment upon the physical-chemical and dyeing properties of wool fabric[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45(10): 1123-1132.
- [51] ZHANG B, XIONG S, LI X, et al. Effect of oxygen glow plasma on supramolecular and molecular structures of starch and related mechanism[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 37(6): 69-76.
- [52] CHEN H H. Investigation of properties of long-grain brown rice treated by low-pressure plasma[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 7(9): 2484-2491.
- [53] FRANCESCO P, YIFEI F. Modification of starch: A review on the application of "green" solvents and controlled functionalization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 241(8): 116350.
- [54] KONG B, NIU H, SUN F, et al. Regulatory effect of porcine plasma protein hydrolysates on pasting and gelatinization action of corn starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82(1): 637-644.
- [55] BANURA S, THIRUMDAS R, KAUR A, et al. Modification of starch using low pressure radio frequency air plasma[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2018, 89(3): 719-724.
- [56] 王春玉, 张岩, 王世清, 等. 低压等离子体处理对蜡质玉米淀粉性质的影响[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(12): 66-69.  
WANG C Y, ZHANG Y, WANG S Q, et al. Effect on the characteristic of waxy corn starch treated by low pressure plasma treatment[J]. *Cereals & Oils*, 2016, 29(12): 66-69.
- [57] ANNE I, HENRI C, SERGE P, et al. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1988, 201(2): 365-378.
- [58] ANGELLIER-COUSSY H, PUTAUX J L, MOLINA-BOISSEAU S, et al. The molecular structure of waxy maize starch nanocrystals[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(12): 1558-1566.
- [59] BIE P, PU H, ZHANG B, et al. Structural characteristics and rheological properties of plasma-treated starch[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2016, 34(4): 196-204.
- [60] 史苗苗, 李丹, 闫溢哲, 等. 不同结晶结构淀粉的拉曼光谱分析[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(3): 241-246.  
SHI M M, LI D, YAN Y Z, et al. Raman spectra analysis of the crystal structure of potato starch[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(3): 241-246.

- [61] OATES C G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1997, 8(11): 375–382.
- [62] LI R, DESHMUKH R R, ANNAPURE U S. Effect of low temperature plasma processing on physico-chemical properties and cooking quality of basmati rice[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2015, 31(10): 83–90.
- [63] BIE P, LI X, XIE F, et al. Supramolecular structure and thermal behavior of cassava starch treated by oxygen and helium glow-plasmas[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2016, 34(4): 336–343.
- [64] 周中凯, 杨蕊, 申晓钰. 柠檬酸酯化对原淀粉和预糊化淀粉性能的影响[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(9): 5–10.
- ZHOU Z K, YANG R, SHEN X Y. Effect of citric acid esterification on the properties of the raw starch and pre-paste starch[J]. *Food Research and Development*, 2017, 38(9): 5–10.
- [65] GILL R, KADAM D, ANNAPURE U S. Cold Plasma: an alternative technology for the starch modification[J]. *Food Biophysics*, 2017, 12(1): 129–139.
- [66] CHEN G Y, YAN S L, HOU Y J, et al. Improved solubility of banana starch by dielectric barrier discharge plasma treatment[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, 55(2): 641–648.
- [67] COUTINHO P R, SIMÃO R A, THIRÉ RMSM, et al. Application of glow discharge butadiene coatings on plasticized cornstarch substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1714–1720.
- [68] SZYMANOWSKI H, KACZMAREK M, GAZICKI-LIPMAN M, et al. New biodegradable material based on RF plasma modified starch[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(1/2/3/4): 539–543.
- [69] ISRAEL S N, GUADALUPE N V, ERNESTO H H, et al. Influence of gelatinization process and HMDSO plasma treatment on the chemical changes and water vapor permeability of corn starch films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135(8): 196–202.
- [70] FREITAS F, ALVES V D, REIS M A, et al. ChemInform Abstract: microbial polysaccharide - based membranes: current and future applications[J]. *ChemInform*, 2015, 46(38): 367–378.
- [71] MOUSTAFA S, CLAIRE G, MARTINE M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy for wheat powders: measurement of surface chemical composition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(5): 1527–1540.
- [72] RAHISUDDIN, AHMED A-TS, ZAHEER K, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles and its antibacterial and antifungal activities towards gram-positive, Gram-negative bacterial strains and different species of *Candida fungus*[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(9): 1773–1781.
- [73] DESHMUKH R R, MALIK M K. A method for estimating interfacial tension of liquid crystal embedded in polymer matrix forming PDLC[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(23): 1123–1136.
- [74] BARNI R, RICCARDI C, SELLI E, et al. Wettability and dyeability modulation of poly(ethylene terephthalate) fibers through cold SF6 plasma treatment[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2005, 2(1): 64–72.
- [75] GONZÁLEZ -MÉNDEZ I, AGUAYO -ORTIZ R, SORROZA -MARTÍNEZ K, et al. Conformational analysis by NMR and molecular dynamics of adamantane-doxorubicin prodrugs and their assemblies with  $\beta$ -cyclodextrin: A focus on the design of platforms for controlled drug delivery[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2020, 28(13): 896–905.
- [76] MAHYAR M, FLOREZ J P, SIMÃO R A. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 163(11): 207–216.
- [77] 宋春莲. 生物质高分子的研用与等离子体技术研究进展[J]. *化学工程师*, 2007(2): 24–27.
- SONG C L. Application of biomass macromolecule and development of plasma technology[J]. *Chemical Engineer*, 2007(2): 24–27.
- [78] LI R, JI N, LI M, et al. Green preparation and characterization of starch nanoparticles using a vacuum cold plasma process combined with ultrasonication treatment[J]. *Ultrason Sonochem*, 2019, 58(6): 114660.
- [79] KHANITA I, AROONRAJ K, KAMWILAISAK K, et al. Production of reducing sugar from cassava starch waste using solution plasma process[J]. *Carbohydr Polymers*, 2019, 205(10): 472–479.

## Interaction Between Glow Discharge Plasma and Starch

Liu Peiling, Hou Mengxing, Wang Chao

*(Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051)*

**Abstract** The mechanism of glow discharge plasma on starch etching, oxidation, crosslinking and depolymerization was reviewed; The effect of technical parameters of glow discharge plasma, including the effects of gas type, generation mode, treatment power and treatment time on the structure and properties of starch was summarized. In this paper, the granular structure, crystal type, layered structure and the proportion of amylose and amylopectin of starch are summarized as structural changes, while the gelatinization property, rheology, enthalpy and heat change, acidity and solubility of starch are summarized as physical and chemical property changes. Finally, the applications of glow discharge plasma treated starch in the fields of food, packaging and materials industry were summarized, and the research directions and scientific problems to be solved in the future were prospected, which pointed out the research direction for the further research of glow discharge plasma in the field of starch in the future.

**Keywords** starch; glow discharge; low temperature plasma; modification; interaction