

## 冷等离子体在粮油行业应用研究进展

高光标<sup>1,2</sup>, 吴建章<sup>2</sup>, 李燕羽<sup>1</sup>, 闫恩峰<sup>3</sup>, 李兴军<sup>1</sup>

(1. 国家粮食和物资储备局科学研究院 国家粮食储运工程研究中心, 北京 102209; 2. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 3. 鲁粮集团平原粮食储备库有限公司, 山东 德州 253100)

**摘要:**冷等离子体(CP)技术是环境友好的新兴食品非热加工技术, 为了促进我国粮油行业研发冷等离子体发生设备, 概述了冷等离子体在改善面粉、淀粉及蛋白粉的功能性, 减少米饭蒸煮时间, 提高籽粒的安全性, 降低油脂氢化中反式脂肪酸的生成, 降解粮粒真菌毒素及防治储粮害虫等方面的应用研究进展。并提出冷等离子体作用于粮油食品中的机制, 包括活性氧和活性氮反应, 酸碱度降低学说和生物大分子修饰。冷等离子体处理后粮油食品的 pH 降低, 脂质氧化作用增加, 这对设备和工艺研发提出了新要求, 今后研究中要规范给出冷等离子体设备处理粮油食品及原料的参数, 这对加速冷等离子体技术在粮油行业应用的法规制定具有重要作用。

**关键词:**冷等离子体; 粮食; 食品; 酸碱度降低; 活性氧; 活性氮

中图分类号: TS205; TS210.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)08-0133-08

### Application of cold plasma in grains and oils industry

GAO Guangbiao<sup>1,2</sup>, WU Jianzhang<sup>2</sup>, LI Yanyu<sup>1</sup>,  
YAN Enfeng<sup>3</sup>, LI Xingjun<sup>1</sup>

(1. National Engineering Research Center for Grain Storage and Transportation, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 102209, China; 2. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 3. Luliang Jituan Pingyuan Grain Storage Depot Co., Ltd., Dezhou 253100, Shandong, China)

**Abstract:** Cold plasma is emerging as an environmental friendly non-thermal food process technology. For promoting the development of cold plasma reactors in domestic grains and oils industry, the application progress of cold plasma in improving the functional modification of flours, starch and protein powder, reducing rice cooking time, improving kernel safety, decreasing the production of *trans* fatty acid in oil hydrogenation, mycotoxin degradation of grains and preventing pests in grains during storage were outlined. The mechanism of cold plasma action in grains and oils was proposed, including reactive oxygen, reactive nitrogen reaction, the theory of pH decrease and modification of biomolecules. The decrease in pH and increase of lipid oxidation after cold plasma treatment on grains and food put forward new requirements for the design of cold plasma reactor and process. In the future research, the parameters of cold plasma equipment for processing grains and oils food and raw materials should be given in a standardized manner, which plays an important role in accelerating the formulation of regulations for the application of cold plasma technology in grains and oils industry.

**Key words:** cold plasma; grain; food; pH decrease; reactive oxygen; reactive nitrogen

收稿日期: 2022-03-21; 修回日期: 2022-04-19

基金项目: 山东省农业重大应用技术创新项目子课题 (SD2019ZZ012-5)

作者简介: 高光标(1998), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品科学与工程(E-mail) guangbiao0729@163.com。

通信作者: 李兴军, 研究员(E-mail) lxj@ags.ac.cn; 吴建章, 副教授(E-mail) qlsszz@126.com。

冷等离子体(CP)技术是一种新兴的环境友好的食品非热加工技术<sup>[1]</sup>, 可用于食品的灭菌, 在降低食品成本的同时不会对食品本身造成影响, 还可用于包装材料的加工, 以提高阻隔性能并赋予抗菌

活性,也可用于食品成分的功能性修饰、种子发芽率的提高、谷物理化性质的改善及农药残留的降解中<sup>[2]</sup>。近年来冷等离子体技术的应用研究还扩展到植物油的氢化而不产生反式脂肪酸等方面<sup>[3]</sup>。本文综述了近年来冷等离子体技术在粮油行业的应用研究进展,以期为我国粮油行业能够了解冷等离子体及其设备和装置的研制提供参考,从而促进粮油工业和监管机构尽早应用这一环保技术。

## 1 冷等离子体

等离子体是离子化形式的气体,是物质的第四状态。等离子体包括分子和原子经热离子化或非热离子化反应形成的自由电子、离子、自由基、激发态的分子和原子,以及电磁发热产生的紫外光<sup>[4]</sup>。冷等离子体指非平衡状态的等离子体,温度小于 60 ℃ 但能量很高,能够刻蚀、嫁接修饰食品等物料的表面,从而改善食品的功能性质。

冷等离子体应用的方式有 3 个方面:直接、半直接及间接等离子。直接等离子直接应用到食品样品上;半直接等离子在等离子源与样品之间存在一层网;间接等离子利用等离子处理后的载体如水或空气,让食品暴露其中。

冷等离子体的产生有多种方法,包括:交流电晕放电;直流、交流电流;介质阻挡放电(DBD);级联 DBD;薄层 DBD;扩散共平面表面阻挡放电;微波;射频(RF);交流电等离子电弧;滑动弧放电等离子。最常见的是 DBD 和射频等离子喷射,其次是交流电晕放电、微波及滑动弧放电等离子<sup>[5]</sup>。DBD 冷等离子体是利用高电压电极与地线电极之间的电势差,产生大电容和震荡直流或交流放电。射频诱导的冷等离子体,是利用电压交替充电,其阴极与阳极的位置交替变化<sup>[6]</sup>。交流电晕放电是利用高电压交流电通过一个以上电极头穿过气体到达平板(通常是铝板),从而离子化二者之间的气体,形成了等离子体。基于微波的等离子体是利用磁场在 2.45 GHz 产生微波,接着穿过一个波导和一个调节器以减少反射比,经由天线再聚焦微波穿过石英挡板,在食品周围产生离子化的气体。这类等离子体由于能够达到 120 ℃,因此需要带有一个冷却系统。滑动弧放电等离子体是利用脉冲高电压流穿过两个分支电极间产生的等离子弧,期望的气体穿过等离子弧并离子化,然后到达样品表面<sup>[7]</sup>。

冷等离子体发生系统诱导饲料气体的离子化,饲料气体包括空气、氩气、氮气、氧气、CO<sub>2</sub> 中的一种或一种以上气体。根据气体压强,这些冷等离子体可定义为低压强、大气压强及高压强等离

子系统。DBD、射频、荧光及低压强直流放电使用的压强范围是 0.01 ~ 0.1 MPa。

## 2 冷等离子体技术在粮油加工中的应用研究情况

基于冷等离子体技术可以提高食品的功能性和安全性,冷等离子体技术已用于小麦粉、淀粉、蛋白粉、籽粒、油脂等功能的改善和安全性的提升。

### 2.1 面粉

Misra 等<sup>[8]</sup>采用 DBD 冷等离子体(60 ~ 70 kV 和 50 Hz)分别处理 250 g 硬麦和软麦面粉,处理时间 5 min 和 10 min,结果发现,随着处理功率的增加和时间的延长,不同面团的强度增加,最佳混合时间延长,面粉中蛋白质的  $\beta$ -折叠减少,而  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -转角增加。Chaple 等<sup>[9]</sup>采用空气介质阻挡放电冷等离子体反应器(80 kV, 50 Hz)处理小麦粉 5 ~ 30 min,发现小麦粉的水合特性提高,糊化最终黏度增加,吸热焓值和结晶度降低,这些变化归因于淀粉的解聚和等离子体的诱导。

Bahrami 等<sup>[10]</sup>采用空气射频表面阻挡放电冷等离子体(15 ~ 20 V 和 9 kHz)处理小麦粉 60 s 和 120 s,发现该处理不影响非淀粉总脂质、非极性脂质和糖脂的浓度,但减少了总游离脂肪酸和磷脂含量,并且与剂量有关。且该处理改变了小麦蛋白聚合物的分子质量分布,使处理过面粉产生了凝胶性更强的面团。

本课题组评价了低压强射频氦气或氧气冷等离子(13.56 MHz, 140 Pa, 120 W 处理 0 ~ 180 s, 70 g 样品)对小麦粉生化参数、热特性及脂肪酸成分的影响,结果发现,与未处理样品比较,氦气或氧气冷等离子体显著增加了小麦粉吸水率、电导率、直链淀粉含量、可溶性蛋白含量及饱和脂肪酸含量,而减少了氨基酸、总脂肪酸、不饱和脂肪酸的含量及糊化焓值,保持了糊化峰值温度。同样的处理时间,氦气等离子较氧气等离子诱导了较高的吸水率、电导率,增加了还原糖、戊聚糖及巯基的含量,而降低了不饱和脂肪酸的含量。得出低压强射频氦气或氧气冷等离子体处理小麦粉的最佳参数是 120 W 和 60 ~ 90 s 的结论。

Pal 等<sup>[11]</sup>研究发现长粒和短粒大米米粉的膨胀力、透光率及脱水收缩作用随着 CP 处理时间(0、5、10 min)的延长和功率(60、70 kV)的增加而显著增加,短粒大米米粉的蓝色值、糊化最终黏度和回生黏度减少,而长粒大米米粉的增加,说明这些参数对最终食品具有重要影响。

冷等离子体有氧化还原电位,可使面粉及加工的面包屑变白,促进麦谷蛋白之间形成二硫键,从而提高面团的强度。采用空气介质阻挡放电的冷等离子体处理小麦粉和大米粉要根据具体情况调整工艺参

数,尽可能减少不饱和脂肪酸的氧化反应,研究出有潜力改善小麦粉和米粉功能的等离子体工艺参数。

## 2.2 淀粉

淀粉由直链淀粉和支链淀粉分子组成,是大多数食品中的主要成分之一。对于天然淀粉,考虑到其在低温下的低溶解度、高黏度及回生等局限性,使用某些物理和化学技术来修饰其功能,以拓宽其应用。等离子体处理可以诱导天然淀粉发生期望的变化,冷等离子体产生的活性物质可改变淀粉分子的构型,导致膨胀力、糊化特性、吸水性、酶敏感性、溶解性的转变以及组成、结构和热性质的变化<sup>[12]</sup>。Wongsagonsup等<sup>[13]</sup>以氙气等离子体喷射(600 MHz, 50 ~ 100 W, 流速 1 L/min)处理木薯淀粉 5 min,发现颗粒淀粉的透明度在 50 W 处理时显著减少,而 100 W 处理时显著增加,蒸煮淀粉的透明度在 50 W 处理时显著增加,而 100 W 处理时则减少。Chaiwat等<sup>[14]</sup>研究发现在氙气(纯度 99.999%)等离子体半连续下行管反应器中以 60 W 处理木薯淀粉 30 min,木薯淀粉的红色指数增加,而亮度和黄色指数保持不变,含水率和透光率减少,含水率从 13.5% 减少到 10.2%,淀粉糊化的峰值黏度和溃败黏度减少,凝胶保持强度和最终黏度增加。Zhou等<sup>[15]</sup>用大气压等离子体喷射(750 W 和 25 kHz,等离子体源距离样品 1.4 cm)处理 5% 的蜡质玉米淀粉和普通玉米淀粉各 1 ~ 7 min,发现随着处理时间延长,两种淀粉的 pH 分别从 5.42、5.09 减少到 4.94、4.75,水结合能力分别从 105.19%、83.56% 增加到 131.27%、95.61%,膨胀体积分别从 2.96、2.75 g/mL 增加到 3.33、3.05 g/mL,淀粉糊化温度和焓值降低。

综上所述,冷等离子体修饰淀粉是通过增加表面能、引入官能团、交联、解聚和改变亲水性来引发的,也可能通过分子降解和晶体刻蚀引起改性。冷等离子体处理效果可能因等离子体来源、成分、产生方法、处理时间和淀粉性质而异。

## 2.3 蛋白粉

冷等离子体处理间接引起蛋白质的初级结构和氨基酸组成的变化。Dong等<sup>[16]</sup>观察到 75 V 和 75 W DBD 冷等离子体处理玉米醇溶蛋白粉 10 min,玉米醇溶蛋白粉的游离巯基增加,在中性和酸性水溶液的溶解度增加,但 pH 降低。Segat等<sup>[17]</sup>发现采用 75 kV 和 50 Hz 的常压冷等离子体(ACP)处理乳清蛋白 60 min,乳清蛋白的黄色指数显著增加,游离巯基含量减少,且这个效果随着处理时间延长而增加,另外 pH 略有下降,分析表明冷等离子体处理后蛋白质氧化导致羰基和表面疏水性增加。Ji等<sup>[18]</sup>研究发现利用 35 V 的 DBD 等离子体处理花生蛋白 3 min,花生蛋白的 pH

降低,可溶性蛋白含量增加。Pal等<sup>[11]</sup>采用 60 ~ 70 kV 和 50 Hz DBD 等离子体处理短粒和长粒大米米粉 5 ~ 10 min,发现随着处理时间延长与功率增加,米粉的亮度和黄色指数增加,红色指数减少,不蒸煮的浆状物和蒸煮糊的 pH 均增加,谷氨酸、天冬氨酸、丝氨酸、组氨酸、 $\gamma$ -氨基丁酸、异亮氨酸、苯丙氨酸及脯氨酸含量增加,而总蛋白质电泳条带强度保持不变。

冷等离子体处理后蛋白粉、淀粉及面粉中酸碱度与亚硝酸类物质之间的关系值得探索。

## 2.4 籽粒

为了改善糙米米饭口感和缩短蒸煮时间,在静态密闭的 DBD 反应器中,Chen等<sup>[19]</sup>采用 1 ~ 3 kV 电压的低压强空气冷等离子体(电流 1.2 mA,输出功率 1.2 ~ 3.6 W)处理长粒糙米 30 min,并与未处理的对照比较,发现随着处理功率增大,经冷等离子体处理糙米的蒸煮时间和粥中固形物含量显著减少,淀粉糊化的焓值和淀粉结晶度显著减少,并且发芽糙米的  $\gamma$ -氨基丁酸和总酚含量随着冷等离子体处理功率的增大而显著增加<sup>[20]</sup>。Chen等<sup>[21]</sup>将冷等离子体处理的糙米进行储藏实验,储藏 3 个月后,与未处理的对照比较,结果发现,经冷等离子体处理糙米的蒸煮时间和米饭硬度随着处理功率增大显著降低。Thirumdas等<sup>[22]</sup>采用低压强射频空气冷等离子体(13.56 MHz, 15 Pa, 40 W 和 50 W)处理糙米 10 min,发现糙米的蒸煮时间和米饭硬度随着处理功率增大而显著减少,作者又以同一装置处理印度香米(30 ~ 40 W, 5 ~ 10 min),发现冷等离子体引起籽粒水滴接触角减小而表面能增加,籽粒表面变得粗糙而亲水性增加<sup>[23]</sup>。本课题组采用氦气射频冷等离子体(13.56 MHz, 80 ~ 520 W; 等离子体源距离样品 3 cm)处理我国 6 个品种大米样品 0 ~ 2 min,发现随着处理时间延长,大米蒸煮时间显著缩短,淀粉糊化速率增加,巯基含量增加<sup>[24-25]</sup>。

冷等离子体还可提高籽粒的安全性,如 Lee等<sup>[26-28]</sup>在密闭的 DBD 反应器中处理 5 g 糙米 5、10、20 min,发现需氧细菌及大肠杆菌的干菌丝显著减少, $\alpha$ -淀粉酶活性显著提高;处理 3 g 白米 5、10、20 min 时,谷草杆菌及大肠杆菌干菌丝显著减少,米饭的硬度和咀嚼度保持不变;处理 15 g 白米 20 min 时,微生物干菌丝减少 31% ~ 34%,对白米的果糖、葡萄糖、蔗糖及麦芽糖含量无影响。

Penado等<sup>[29]</sup>研究发现采用大气压等离子体喷射(APPJ)处理稻谷 1 ~ 3 s(静态的等离子体源距离样品 2 cm),稻谷发芽后的根长与未处理对照没有

差异。徐咏宁等<sup>[30]</sup>采用 30 W 的常压空气冷等离子体处理陈小麦 14 ~ 26 min,发现随着处理时间延长,籽粒吸水率、过氧化物酶和淀粉酶活性增大,提高了陈小麦面团蛋白网络强度和发育时间。Puligundla 等<sup>[31]</sup>采用交流电晕空气放电等离子体喷射(20 kV 和 58 kHz,电极距离样品 2.5 cm;空气载气流速 2 L/min)处理油菜籽 3 min,发现种子中携带的微生物以伪一阶动力学减少(1.2 ~ 2.2) log CFU/g。

### 2.5 油脂氢化

传统的油脂氢化方法一个主要的缺点是生成反式脂肪酸<sup>[32]</sup>,从而导致健康问题。冷等离子体可通过刻蚀、嫁接等改变底物的化学结构,达到油脂氢化且不产生反式脂肪酸的目的。Yepez 等<sup>[33]</sup>研究了采用高电压大气压强冷等离子体(HVACP)生产无反式脂肪酸形成的部分氢化大豆油的工艺。大豆油经 HVACP 处理(功率 200 W,喂料气体 5% 氢气/95% 氮气或 100% 氢气,处理时间 0 ~ 12 h),其碘值(I)在 12 h 内从 131 g/100 g 下降到 92 g/100 g,饱和脂肪酸含量上升 12%,不饱和脂肪酸含量下降 162%,没有反式脂肪酸形成。具体地说, $\alpha$ -亚麻酸和亚油酸含量分别从 9.5%、48.2% 减少到 3.7%、36.0%。Yepez 等<sup>[34]</sup>进一步以 99.8% 的氢气为喂料气体(流速 1 L/min),采用 HVACP(功率小于 250 W,处理时间 0 ~ 6 h)处理大豆油,分析机制发现,HVACP 处理产生的反应性气体会诱导大豆油中分子内和分子间的反应,包括聚合反应和加氢反应,从而造成结构的变化。与传统的氢化工艺<sup>[35]</sup>相比,HVACP 氢化工艺的优势还在于其操作条件,即环境温度、1 个大气压强和无催化剂。

### 3 冷等离子体技术在粮油真菌毒素与储粮害虫的应用研究情况

全球每年至少 25% 的作物(超过 5 亿 t)被真菌毒素污染<sup>[36]</sup>,近 10 年冷等离子体被用于真菌毒素的降解。如 Shi 等<sup>[37]</sup>采用高电压 DBD 冷等离子体(200 W 和 50 Hz,等离子体源距离样品 4.5 cm)降解玉米中黄曲霉毒素,载气是空气(N<sub>2</sub> 78%、O<sub>2</sub> 22%)或 MA65(N<sub>2</sub> 5%、O<sub>2</sub> 65%、CO<sub>2</sub> 30%),相对湿度(RH)是 5%、40% 或 80%,处理时间 1 ~ 30 min。结果发现:在 RH 40% 空气中处理 1 min 和 10 min,黄曲霉毒素降解率分别为 62% 和 82%;在 RH 40% MA65 中处理 10 min,不搅动与搅动条件下黄曲霉毒素降解率分别为 88% 和 92%;增加载气的 RH,等离子体中单线态氧减少,可能改变对玉米品质的影响。Hajnal 等<sup>[38]</sup>采用表面阻挡放电空气等离子体(200 V 和 50 Hz,气体温度 40 °C, RH 45%,等离子体源距离样品 6 ~ 51 mm),处理交链孢醇、交链孢醇单甲醚和赭毒素含量

分别为 100  $\mu$ g/kg 的小麦粉 0 ~ 180 s,发现交链孢醇、交链孢醇单甲醚和赭毒素降解程度最大的处理条件是等离子体源距离样品 6 mm 和处理 180 s,3 种毒素分别降解了 61%、74% 及 55%。Iqdiem 等<sup>[39]</sup>对水分 16% 的花生接种黄曲霉菌后于 30 °C 培养 21 d,然后采用大气压强等离子体喷射(650 V 和 70 ~ 90 Hz,载气是温度 21 °C 的压缩空气,流速 107 L/min,等离子体源距离样品 5 cm)处理,发现连续处理 2 min,黄曲霉毒素由 62.3  $\mu$ g/kg 减少到 48.2  $\mu$ g/kg(减少了 23%),处理中样品温度变化是 -24 ~ 92 °C,采用气动搅拌处理,黄曲霉毒素由 64.1  $\mu$ g/kg 减少到 39.6  $\mu$ g/kg(减少了 38%),处理中样品温度变化是 24 ~ 78 °C。处理后花生过氧化值、游离脂肪酸、酸度、氧化稳定指数和感官评价与未处理的样品无差异。

冷等离子体产生多种具有生物活性的物质,特别是活性氧(ROS),活性氧由于未配对价电子的存在而成为一种具有高度活性的分子,可不加选择地与大分子如 DNA、蛋白质、脂质等相互作用,特别是细胞膜上的大分子,从而干扰生理过程<sup>[40]</sup>。Mishenko 等<sup>[41]</sup>研究了大气压等离子体放电(APPD)对谷象的影响,发现使用辐射和等离子体放电组合的方式处理粮仓中的谷象,可导致其 100% 的死亡率。El - Azie 等<sup>[42]</sup>采用大气压等离子体喷射(APPJ)防治印度谷螟,研究了 2 个处理变量:①与 APPJ 喷嘴的距离(11、13、15 cm);②APPJ 脉冲数(1、5、10、15、20 个)。结果发现:随着 APPJ 脉冲数的增加和与喷嘴距离的减少,幼虫和蛹的死亡率显著增加,成虫的出现率下降;幼虫对等离子体的敏感性要高于蛹,但经处理后的蛹比处理后的幼虫诱导出畸形成虫的比例会更高;在距离 APPJ 喷嘴 11 cm 处,15 个脉冲处理末龄幼虫 24 h 后,与对照组相比,处理后的幼虫中过氧化氢酶(CAT)和谷胱甘肽巯基转移酶(GST)的活性显著提高,而谷胱甘肽过氧化物酶(GSH - Px)活性未见明显变化,处理组幼虫体内脂质过氧化物(LPO)水平显著增加,谷胱甘肽(GSH)水平和蛋白质含量显著降低。

### 4 冷等离子体作用粮油食品的机制

#### 4.1 活性氧和活性氮反应

臭氧(O<sub>3</sub>)是 DBD 中产生的化学性质稳定而活跃的物质之一,具有相对较长的寿命和较高的氧化电位。臭氧生成反应见表 1 中的方程式。高能电子分解氧分子产生了单线态氧(O\*)。单线态氧与氧气结合形成臭氧。臭氧与水分子反应生成过氧化氢,进一步产生羟自由基( $\cdot$ OH)。在等离子体处理过程中,臭氧产生和消耗过程是连续的。

表1 冷等离子活性物质产生的反应

序号	活性氧种类	羟自由基	活性氮种类
1	$O_2 + e^- \rightarrow 2O^* + e^-$	$H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^* + e^-$	$N_2 + e^- \rightarrow 2N^* + e^-$
2	$O^* + O_2 \rightarrow O_3$	$O + O_2 \rightarrow O_3$	$O_2 + e^- \rightarrow 2O^* + e^-$
3	$H_2O + 3O_3 \rightarrow 4O_2 + 2 \cdot OH$	$H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^* + e^-$	$N^* + O^* \rightarrow NO$
4		$O_3 + OH \rightarrow HO_2^* + O_2$	$NO + O \rightarrow NO_2$
5		$OH^* + OH^* \rightarrow H_2O_2$	$NO_2 + OH^* \rightarrow HNO_3$
6		$H^* + O_2 \rightarrow HO_2$	$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$
7		$HO_2^* + H^* \rightarrow H_2O_2$	
8		$H_2O_2 + O_3 \rightarrow HO_2^* + O_2 + OH^*$	

  

序号	氩离子	羟自由基进攻有机分子
1	$Ar^+ + N_2 \rightarrow Ar + N^+ + N + \Delta E$	$\cdot OH + RH \rightarrow R \cdot + H_2O$
2	$Ar^+ + N_2 \rightarrow Ar + N_2^+ + \Delta E$	$R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2$
3	$Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O^+ + O + \Delta E$	$RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$
4	$Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O_2^+ + \Delta E$	
5	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- + \Delta E$	
6	$O + e^- \rightarrow O^- + \Delta E$	
7	$O^- + N^+ \rightarrow NO + \Delta E$	

注:R表示有机分子; $\Delta E$ 表示能量; $e^-$ 表示自由电子。根据多篇文献整理

转移到等离子体的能量能够产生激发态的多种化学物质,与食品表面或生物化学大分子发生反应。在DBD放电期间,可使用发射光谱仪(OES)分析气态中产生的化学物质。大气压空气等离子体反应器如果在80 kV下运行,发射光谱的波长扫描范围在180~900 nm,由于放电间隙中样品的存在导致电阻增加,与装有样品的容器比较,空容器中的发射光谱更强,发射光谱在近紫外区(300~400 nm),发射的 $N_2$ 和激发态 $N_2^+$ 种类显示出明显的峰值。在295~300 nm附近还观察到OH的小峰。此外,单线态氧在750 nm和780 nm处也有低强度的发射。

空气等离子体中粒子碰撞导致 $O(^3P)$ 和 $O(^5P)$ 能量的猝灭,是观测到的低强度单线态氧发射的原因。以空气为喂料气体的等离子体中主要反

应物质有 $O_3$ 、单线态氧和一氧化氮, $H_2O_2$ 、 $\cdot OH$ 和 $HNO_x(x=1,4)$ 在潮湿气体中生成。在等离子体处理过程中,活性氮种类(RNS)与活性氧种类(ROS)有协同作用。冷等离子体是活性氮和活性氧种类的重要来源。

#### 4.2 酸碱度降低学说

由于 $HNO_x(x=1,4)$ 在冷等离子体潮湿气体中生成,我们认为当采用DBD冷等离子体处理玉米醇溶蛋白粉、花生蛋白、乳清分离蛋白时,冷等离子体会降低食品的pH(如表2)。但是,KINPen 09等离子体喷射处理的结冰胶,pH和可滴定酸没有显著变化<sup>[43]</sup>。在冷等离子体处理后大米米粉的pH显著增加<sup>[11]</sup>,造成此结果的原因需进一步探索。

表2 冷等离子处理工艺对粮油产品酸度的影响

样品	等离子体源	工艺条件	影响	文献
蒸馏水	直流高电压脉冲等离子体气体放电;124脉冲/s	氮气、氧气、CO <sub>2</sub> 、空气;流速10 L/min; 23.5 kV;处理时间0~0.5 min	酸度增加,pH从6.03降低到3.90	[44]
玉米醇溶蛋白粉	DBD	75 V, 75 W;距离等离子体源0.8 cm;处理时间1~10 min	pH显著降低,pH从6.05降低到5.82	[16]
花生蛋白	DBD	35 V,距离等离子体源0.8 cm;处理时间0~4 min	pH显著降低,pH从6.92降低到6.80	[18]
乳清分离蛋白		50 Hz, 75 kV;处理时间1~60 min	pH从6.8显著降低到6.2	[17]
大米粉		50 Hz, 60~70 kV;处理时间5~10 min	70 kV处理10 min后短粒米的米粉pH从6.52增加到6.63;长粒米的米粉pH从6.70增加到6.77	[11]

### 4.3 生物分子修饰

冷等离子体引起表面蛋白质、碳水化合物、脂质的多种变化。射频阻挡放电冷等离子体(9 kHz、120 s)处理小麦粉,当功率从40 W增加到90 W时,高分子质量蛋白显著增加,但总蛋白含量变化不显著<sup>[10]</sup>。Takai等<sup>[45]</sup>以来源未指明的冷等离子体(-3~5 kV 交流电源,13.9 kHz)处理溶菌酶,发现冷等离子体降低了酶的活性,通过化学修饰使溶菌酶分子质量增加,改变了溶菌酶的二级结构。Misra等<sup>[8]</sup>观察到70 kV和50 Hz的DBD冷等离子体处理面粉5 min,蛋白质的 $\beta$ -折叠减少,而 $\beta$ -转角和 $\alpha$ -螺旋增加,而处理时间延长至10 min时, $\beta$ -折叠随之增加。这与Surowsky等<sup>[43]</sup>用KinPen 09直流电喷射冷等离子体(65 kV和1.1 MHz)处理6 min的结果一致。

糖苷键通过羟基与糖的醛基交联形成,这个过程在100 W和600 MHz氩气冷等离子体处理木薯淀粉5 min后增强<sup>[13]</sup>。冷等离子体表面刻蚀方式通过去聚合和交联作用修饰淀粉<sup>[46]</sup>。而且,80 kV和50 Hz的介质阻挡放电等离子体处理5 min后淀粉表面的亲水性和粗糙度增加<sup>[47]</sup>。冷等离子体处理对碳水化合物的影响,较除去糖苷键更为复杂。

冷等离子体影响了淀粉和蛋白质的修饰,由于脂肪氧化反应,含有脂质的食品会发生劣变<sup>[46]</sup>。而且,射频冷等离子体(300 W、13.56 MHz)处理13.33 min后发现部分氧化植物的蜡质表层(含有脂质)形成羧酸和醛基<sup>[48]</sup>。在许多食品中观察到冷等离子体的氧化作用,对脂质含量高的食品应该避免冷等离子体引起的脂肪氧化。从喂料气体中排除氧气,减少等离子体处理功率与时间,能够减少这种氧化作用<sup>[10]</sup>。

### 5 结 语

冷等离子体可改善粮油食品的功能,提高其安全性,但冷等离子体处理会增加脂质氧化,从而造成高脂质含量食品的酸败,包括植物油、奶油、人造奶油,因此在采用冷等离子体技术处理高脂质含量的食品时,可考察冷等离子体处理后粮油产品中游离脂肪酸和结合脂肪酸组分轮廓的变化,通过优化工艺参数和改造冷等离子体发生器的方式改善。

另外,采用冷等离子体技术降解花生油中黄曲霉毒素,可以与当前的光和化学催化降解技术进行比较,以得到较好的黄曲霉毒素降解技术。

为加快冷等离子体在粮油行业应用的法规制订,建议在利用等离子体处理时,需记录的参数有:

①喂料气体组成、相对湿度、温度及流速;②电极构

造、组成、电压、功率、反应器设计;③冷等离子体设备型号、供应商及改造之处;④等离子体组成及传递到样品表面的机制;⑤样品形状、表面拓扑学、pH(如果要用)、储藏条件、含水率;⑥样品托盘材料、等离子体源到样品的距离、暴露的容器表面、控制方法(如正压强空气阀门);⑦暴露的时间、最初温度、温度对暴露时间的变化。

### 参考文献:

- [1] MISHRA R, BHATIA S, PAL R, et al. Cold plasma; emerging as the new standard in food safety[J]. Int J Eng Sci, 2016, 6(2): 15-20.
- [2] MISNAL M F, REDZUAN N, ZAINAL M N, et al. Emerging cold plasma treatment on rice grains: a mini review[J/OL]. Chemosphere, 2021, 274: 129972[2022-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129972>.
- [3] EKEZIE F G C, SUN D W, CHENG J H. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: current applications and future trends[J]. Trend Food Sci Tech, 2017, 69: 46-58.
- [4] FIRDAUSZAINAI M N, REDZUAN N, MISNALL M. Brief review: cold plasma [J]. J Teknol, 2015, 74(10): 57-61.
- [5] PANKAJ S K, WAN Z, KEENER K M. Effects of cold plasma on food quality: a review [J]. Foods, 2018, 7(1): 1-21.
- [6] THIRUMDAS R, SARANGAPANI C, ANNAPURE U S. Cold plasma: a novel non-thermal technology for food processing[J]. Food Biophys, 2014, 10(1): 1-11.
- [7] ASHTIANI S H M, RAFIEE M, MOHEBIMORAD M, et al. Impact of gliding arc plasma pretreatment on drying efficiency and physicochemical properties of grape[J/OL]. Innov Food Sci Emerg, 2020, 63: 102381[2022-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102381>.
- [8] MISRA N N, KAUR S, TIWARI B K, et al. Atmospheric pressure cold plasma(ACP) treatment of wheat flour[J]. Food Hydrocolloid, 2015, 44: 115-121.
- [9] CHAPLE S, SARANGAPANI C, JONES J, et al. Effect of atmospheric cold plasma on the functional properties of whole wheat (*Triticum aestivum* L.) grain and wheat flour [J/OL]. Innov Food Sci Emerg, 2020, 66: 102529[2022-03-20]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102529>.
- [10] BAHRAMI N, BAYLISS D, CHOPE G, et al. Cold plasma: a new technology to modify wheat flour functionality[J]. Food Chem, 2016, 202(1): 247-253.
- [11] PAL P, KAUR P, SINGH N, et al. Effect of nonthermal plasma on physicochemical, amino acid composition, pasting and protein characteristics of short and long grain

- rice flour [J]. *Food Res Int*, 2016, 81(1): 50–57.
- [12] THIRUMDAS R, KADAM D, ANNAPURE U S. Cold plasma: an alternative technology for the starch modification [J]. *Food Biophys*, 2017, 12(1): 129–139.
- [13] WONGSAGONSUP R, DEEYAI P, CHAIWAT W, et al. Modification of tapioca starch by non-chemical route using jet atmospheric argon plasma [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 102(1): 790–798.
- [14] CHAIWAT W, WONGSAGONSUP R, TANGPANICHYANON N, et al. Argon plasma treatment of tapioca starch using a semi-continuous downer reactor [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2016, 9(7): 1125–1134.
- [15] ZHOU Y P, YAN Y Z, SHI M M, et al. Effect of an atmospheric pressure plasma jet on the structure and physicochemical properties of waxy and normal maize starch [J/OL]. *Polymers*, 2019, 11: 8 [2022–03–20]. <https://doi.org/10.3390/polym11010008>.
- [16] DONG S, GAO A, XU H, et al. Effects of dielectric barrier discharges (DBD) cold plasma treatment on physicochemical and structural properties of zein powders [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2017, 10(3): 434–444.
- [17] SEGAT A, MISRA N N, CULLEN P J, et al. Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of whey protein isolate model solution [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2015, 29(1): 247–254.
- [18] JI H, DONG S, HAN F, et al. Effects of dielectric barrier discharge (DBD) cold plasma treatment on physicochemical and functional properties of peanut protein [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2018, 11(2): 344–354.
- [19] CHEN H H. Investigation of properties of long-grain brown rice treated by low-pressure plasma [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2014, 7: 2482–2491.
- [20] CHEN H H, CHANG H C, CHEN Y K, et al. An improved process for high nutrition of germinated brown rice production: low-pressure plasma [J]. *Food Chem*, 2016, 191: 120–127.
- [21] CHEN H H, HUANG C L, LIN S Y, et al. Effect of low-pressure plasma exposure on the storage characteristics of brown rice [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2015, 8: 471–477.
- [22] THIRUMDAS R, SARAGAPANI C, AJINKYA M, et al. Influence of low pressure cold plasma on cooking and textural properties of brown rice [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2016, 37: 53–60.
- [23] THIRUMDAS R, DESHMUKH R R, ANNAPURE U S. Effect of low temperature plasma processing on physicochemical properties and cooking quality of basmati rice [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2015, 31: 83–90.
- [24] LIU J J, WANG R L, CHEN Z T, et al. Effect of cold plasma treatment on cooking, thermomechanical and surface structural properties of Chinese milled rice [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2021, 14: 866–886.
- [25] 刘静静, 王若兰, 李兴军, 等. 氮气冷等离子处理对大米蒸煮品质及理化特性的影响 [J]. *河南工业大学学报*, 2020, 41(3): 40–46.
- [26] LEE K H, KIM H J, WOO K S, et al. Evaluation of cold plasma treatments for improved microbial and physicochemical qualities of brown rice [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2016, 73: 442–447.
- [27] LEE K H, WOO K S, YONG H I, et al. Assessment of microbial safety and quality changes of brown and white cooked rice treated with atmospheric pressure plasma [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2018, 27: 661–667.
- [28] LEE K H, WOO K S, JO C, et al. Quality evaluation of rice treated by high hydrostatic pressure and atmospheric pressure plasma [J/OL]. *J Food Qual*, 2019, 2019: 4253701 [2022–03–20]. <https://doi.org/10.1155/2019/4253701>.
- [29] PENADO K N M, MAHINAY C L S, CULABA I B. Effect of atmospheric plasma treatment on seed germination of rice (*Oryza sativa* L.) [J/OL]. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57: 01AG08 [2022–03–20]. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.01AG08>.
- [30] 徐咏宁, 王若兰, 李兴军, 等. 常压空气冷等离子处理对陈小麦生理生化及面团糊化特性的影响 [J]. *食品工业科技*, 2020, 41(16): 37–42.
- [31] PULIGUNDLA P, KIM J W, MOK C. Effect of corona discharge plasma jet treatment on decontamination and sprouting of rapeseed (*Brassica napus* L.) seeds [J]. *Food Control*, 2017, 71(1): 376–382.
- [32] DIJKSTRA A J. Revisiting the formation of *trans* isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2006, 108(3): 249–264.
- [33] YEPEZ X V, KEENER K M. High-voltage atmospheric cold plasma (HVACP) hydrogenation of soybean oil without *trans*-fatty acids [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2016, 38: 169–174.
- [34] YEPEZ X V, BAYKARA H, KEENER K V. Cold plasma treatment of soybean oil with hydrogen gas [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2021, 98(1): 103–113.
- [35] LIST G R, KING J. Hydrogenation of fats and oils: theory and practice [M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2016: 10–100.
- [36] PARK D L, NJAPAU H, BPUTRIF E. Minimizing risks posed by mycotoxin utilizing the HACCP concept [J]. *FAO Food Nutr Agric J*, 1999, 23: 49–56.

- [37] SHI H, IIELEJI K, STROSHINE R L, et al. Reduction of aflatoxin in corn by high voltage atmospheric cold plasma[J]. *Food Bioprocess Tech*, 2017, 10(6): 1042 – 1052.
- [38] HAJNAL E J, MILAN VUKIC M, PEZO L, et al. Effect of atmospheric cold plasma treatments on reduction of alternaria toxins content in wheat flour[J/OL]. *Toxins*, 2019, 11: 704 [2022 – 03 – 20]. <https://doi.org/10.3390/toxins11120704>.
- [39] IQDIAM B M, ABUAGELA M O, BOZ Z, et al. Effects of atmospheric pressure plasma jet treatment on aflatoxin level, physiochemical quality, and sensory attributes of peanuts[J/OL]. *J Food Process Pres*, 2019, 44 (7): 14305 [2022 – 03 – 20]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14305>.
- [40] KUCHENBECKER M, BIBINOV N, KAEMLING A, et al. Characterization of DBD plasma source for biomedical applications[J/OL]. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42: 045212 [2022 – 03 – 20]. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/4/045212>.
- [41] MISHENKO A A, MAHMOUD O A, RASHKOVAN M, et al. Complex high – frequency technology for protection of grain against pests[J]. *J Microw Pow Electromagn Energ*, 2000, 35:179 – 184.
- [42] EL – AZIE M E, MAHMOUD E A, ELARAGI G M. Non – thermal plasma for control of Indian meal moth, *Plodia interpunctella* (Lepidoptera:Pyralidae) [J]. *J Stored Prod Res*, 2014, 59: 215 – 221.
- [43] SUROWSKY B, FISCHER A, SCHLUETER O, et al. Cold plasma effects on enzyme activity in a model food system[J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2013, 19(1): 146 – 152.
- [44] ROWAN N J, ESPIE S, HARROWER J, et al. Pulsed – plasma gas – discharge inactivation of microbial pathogens in chilled poultry wash water[J]. *J Food Protect*, 2007, 70(12): 2805 – 2810.
- [45] TAKAI E, KITANO K, KUWABARA J, et al. Protein inactivation by low – temperature atmospheric pressure plasma in aqueous solution[J]. *Plasma Process Polym*, 2012, 9(1): 77 – 82.
- [46] MUHAMMAD A I, LIA X Y, CULLEN P J, et al. Effects of nonthermal plasma technology on functional food components[J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2018, 17(5): 1379 – 1394.
- [47] PANKAJ S K, BUENO – FERRER C, MISRA N N, et al. Dielectric barrier discharge atmospheric air plasma treatment of high amylose corn starch films[J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2015, 63(2): 1076 – 1082.
- [48] ZHANG M, OH J K, CISNEROS – ZEVALLOS L, et al. Bactericidal effects of nonthermal low – pressure oxygen plasma on *S. typhimurium* LT2 attached to fresh produce surfaces [J]. *J Food Eng*, 2013, 119(3): 425 – 432.

· 公益广告 ·



节能减排，提质增效！  
油脂加工精准适度

《中国油脂》宣