

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.02.007

赵明慧, 李兴军, 吴建章, 等. 冷等离子体处理的小麦次粉单分子层水和结合水特性研究[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(2): 55-64.

ZHAO M H, LI X J, WU J Z, et al. Study on the characteristics of monolayer water and bound water of wheat flour after cold plasma treatment[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(2): 55-64.

冷等离子体处理的小麦次粉 单分子层水和结合水特性研究

赵明慧^{1,2,3}, 李兴军^{2,3}✉, 吴建章¹, 顾宇^{2,3}, 王梦雅^{1,2,3}, 姜玉山⁴

1. 河南工业大学 粮食和物资储备学院, 河南 郑州 450001;
2. 国家粮食和物资储备局科学研究院 粮食储运研究所, 北京 100037;
3. 粮食储运国家工程中心, 北京 100037;
4. 鲁粮集团平原粮食储备库有限公司, 山东 平原 253100)

摘要: 为了解释冷等离子体 (CP) 处理提高小麦次粉吸水率, 采用动态水分吸附仪测定 120 W 低压射频氮或氧 CP 处理不同时间样品的水分吸着等温线。结果表明, Caurie 方程能够拟合出等温线, 其系数 C_0 给出样品吸附水的密度, 对吸附或解吸样品, 随着同一功率氮或氧 CP 处理时间增加, 吸附水的密度没有差异, 而系数 M_0 给出样品单分子层吸附水含量, 对吸附或解吸样品, 随着同一功率氮 CP 处理时间增加, 单分子层水含量显著增加; 对氧等离子体处理的样品, 其吸附单分子层水含量随着处理时间增加则先减少后增加, 而解吸单分子水含量随着处理时间增加呈现减少趋势。为了提高 Caurie 方程的拟合度, 将 M_0 修正为 $A+Bt$ (t 是温度, A 和 B 是常数)。分析修正 Caurie 方程的系数显示, 随着 120 W 氮 CP 处理次粉时间 (0~180 s) 的增加, 单分子层水、吸附水分子层数、结合水含量及水吸附表面积均呈现持续增加的趋势; 对氧 CP, 这些指标在前 60 s 处理呈现增加趋势, 之后再延长处理时间则显示减少趋势。结果表明, 与氧冷等离子体比较, 高能量的氮冷等离子体改善了次粉蛋白质和多糖的亲水性, 随着处理时间延长, 这些大分子吸附水的表面积和层数、单分子层和结合水含量均持续增加。

关键词: 小麦次粉; 修正 Caurie 方程; 吸附水密度; 单分子层水; 吸附水层数; 冷等离子体

中图分类号: TS210.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)02-0055-10

网络首发时间: 2024-03-06 16:41:30

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240304.1006.002>

Study on the Characteristics of Monolayer Water and Bound Water of Wheat Flour after Cold Plasma Treatment

ZHAO Ming-hui^{1,2,3}, LI Xing-jun^{2,3}✉, WU Jian-zhang¹, JIE Yu^{2,3}, WANG Meng-ya^{1,2,3}, JIANG Yu-shan⁴

1. College of Food and Strategic Reserve, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China; 2. Institute of Grain Storage and Logistics,

收稿日期: 2023-08-28

基金项目: 山东省农业重大应用技术创新项目 (SD2019ZZ012-4)

Supported by: Agricultural Major Application Technology Innovation Project of Shandong Province (No. SD2019ZZ012-4)

作者简介: 赵明慧, 女, 1997 年出生, 硕士, 研究方向为粮食生化与工程。E-mail: minghui Zhao2022@163.com

通讯作者: 李兴军, 男, 1971 年出生, 博士, 研究员, 研究方向为粮食生化与工程。E-mail: lxj@ags.ac.cn

Academy of National Food and Strategic Reserve Administration, Beijing 100037, China;

3. National Engineering Research Center for Grain Storage and Logistics, Beijing 100037, China;

4. Luliang Jituan Pingyuan Grain Storage Depot Co. LTD., Pingyuan, Shandong 253100, China)

Abstract: To understand the cause for the increasing water absorption rate of wheat shorts after cold plasma treatment, a dynamic moisture adsorption instrument was used to measure the moisture sorption isotherms of samples treated with 120 W low-pressure strong radio frequency helium or oxygen CP for different times. The result was that the Caurie equation can fit an isotherm, and its coefficient C_0 gave the density of water adsorbed by the sample. For adsorbed or desorbed samples, as the helium or oxygen CP treatment time at the same power increased, there was no difference in the density of adsorbed water, and the coefficient M_0 gave the adsorbed water content of the monomolecular layer of the sample. For adsorbed or desorbed samples, as the helium CP treatment time at the same power increased, the water content of the monomolecular layer increased significantly. For samples treated with oxygen plasma, the content of the adsorbed monomolecular layer water first decreased and then increased as the treatment time increased, while the desorbed single-molecule water content showed a decreasing trend with the increased time. In order to improve the fitting of the Caurie equation, M_0 was corrected to $A+Bt$ (t was the temperature, A and B were constants). Analysis of the coefficients of the modified Caurie equation showed that as the 120 W helium CP treatment time (0~180 s) increased, the monomolecular layer of water, the number of adsorbed water molecule layers, the bound water content, and the water adsorption surface area all showed a continuous increase trend. For oxygen CP, these indicators showed an increasing trend in the first 60 s of processing, and then showed a decreasing trend if the processing time was extended. The results showed that compared with oxygen-cold plasma, high-energy helium-cold plasma improved the hydrophilicity of wheat shorts proteins and polysaccharides. As the treatment time increased, the surface area and number of layers of water adsorbed by these macromolecules and the monomolecular layer, and the bound water content steadily continued to increase.

Key words: wheat shorts; modified Caurie equation; the density of adsorbed water; monolayer water content; the number of sorbed water layers; cold plasma

冷等离子体 (CP) 是一种新兴的食品非热加工技术。为了改善糙米米饭口感和减少蒸煮时间, 在静态密闭的介电阻挡放电 (DBD) 反应器中, Chen 等^[1]较早采用 1~3 kV 的低压强空气冷等离子体 (功率 1.2~3.6 W) 处理 20 g 糙米 30 min, 与对照样品比较, 随着功率增大蒸煮时间显著减少, 淀粉糊化的焓值和淀粉晶体度显著减少。他们将冷等离子体处理的糙米储藏 3 个月后, 糙米蒸煮时间和米饭硬度随着处理功率增大仍然显著降低。Thirumdas 等^[2]以低压强射频空气冷等离子体 (13.56 MHz, 15 Pa, 30~40 W, 5~10 min) 处理印度香米, 提出冷等离子体引起米粒水滴接触角减少而表面能和亲水性增加。Liu 等^[3]采用 120 W 低压强射频氦气冷等离子体处理中国的六个品种大米样品, 提出氦气等离子体通过降低籽粒水滴

接触角, 导致米粒表面粗糙而减少米饭蒸煮时间。这些研究结果解释了冷等离子体处理导致大米和糙米蒸煮时间减少的原因。对小麦粉或全麦粉样品, 大多数研究采用冷等离子体装置每次每个功率与时间组合中仅处理 5~10 g, 然后将同一条件冷等离子体处理的样品混合来分析理化和品质指标^[4], 本研究采用低压强射频冷等离子体设备一次处理几十克粮食粉状样品, 并提出了冷等离子体处理效果评价的一个指标是样品吸水率增加^[5]。但是冷等离子体引起吸水率增加的机理仍然不清晰, 对小麦次粉的糊化特性影响缺乏研究。

水分吸附等温线是在给定温度和压强下描述食品水分活度 (a_w) 与平衡含水率之间的关系, 通常用于研究食品材料的水结合特性^[6]。典型的 S 型等温线包括 3 个区域, a_w 0.1~0.2 范围的最初凸

起区段、 a_w 0.2~0.5 范围的线性中间段及 $a_w > 0.5$ 的最终凹进区段^[7]。在单层水分子区域，水分子高吸附反映了亲水性的大分子蛋白质和多糖的高含量。水分子多层区段被认为是等温线最初与最终区段之间的转变相态。冷等离子体处理食品后单分子层水和结合水的特性变化值得研究。小麦次粉由糊粉层、胚乳和少量细麸皮组成，其水分吸附等温线缺乏测定。本研究以低压强射频氦和氧冷等离子体处理次粉样品，测定其水分吸附和解吸等温线，并分析冷等离子体对水分吸着等温线和结合水（非结冻水）特性的影响，以期促进该技术在改善富含膳食纤维食品品质中的应用。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

冷等离子体设备 (HD-3N): 江苏常州冷等离子种子处理机有限公司; 布勒实验磨 (LRMM-8040-3-D): 布勒粮食检验仪器无锡有限公司; RVA-TecMaster 快速粘度分析仪: 波通瑞华科学仪器北京 (有限) 公司; 3-30K 高速冷冻离心机: sigma 公司; 动态水分吸附测定仪 SPS11-10 μ : 德国普优米德有限公司。

1.2 样品采用冷等离子体处理

小麦次粉用布勒实验磨 (面粉提取率 60%~70%) 和实验粉筛 (直径 30 cm, 转速 250 rpm) 加工。次粉样品处理采用冷等离子体种子处理机, 射频电源 13.56 MHz, 工作真空度 130~160 Pa; 电容式耦合辉光放电。一定数量的次粉采用 120 W 的氦气或氧气冷等离子体处理各 0、30、60、90、120 及 180 s。对照和每次处理的样品自封袋包装后, 储藏在 4 $^{\circ}\text{C}$ 供分析。

1.3 吸水率和糊化特性测定

称取 1 g 次粉样品置于 50 mL 离心管, 加入 15 mL 去离子水, 浸泡 4 h 后在 4 000 rpm 离心 10 min, 吸走上清液后对沉淀物称重, 计算吸水率。次粉糊化特性用快速粘度测定仪 (RVA) 按照 GB/T24853—2010《小麦、黑麦及其粉类和淀粉糊化特性测定》进行测定。

1.4 平衡水分等温线测定及数据拟合

采用动态水分吸附仪测试次粉的吸着等温线。样品原始含水率用 105 $^{\circ}\text{C}$ 恒重法 (GB 5497—1985《粮食和油料检验水分测定法》)。每次进样时, 每个样品克数约 2 g。平衡相对湿度 (ERH) 设定为 10%~90%, 等温线温度分别是 15、20、25、30 及 35 $^{\circ}\text{C}$ 。收集的 ERH/EMC 数据以 Kaleidagraph 软件作图, 平衡含水率 (EMC) 为横坐标, ERH 为纵坐标。

Caurie 平衡水分方程^[8]是

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_0 \cdot C_0} \left(\frac{1}{\text{ERH}} - 1 \right)^{\left(\frac{2C_0}{M_0} \right)} \quad \text{式 (1)}$$

式中, M 是平衡含水率, %湿基; ERH, 小数表示; M_0 是单分子层水含量, %湿基; C_0 是被吸附水的密度, g/cm^3 ; 被吸附水的层数 $N = M_0 / C_0$; $M_b = M_0 \cdot N$, M_b 是结合水含量, %。本研究对该方程进行修正, 引入温度项:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{(A + Bt) \cdot C_0} \left(\frac{1}{\text{ERH}} - 1 \right)^{\left(\frac{2C_0}{A + Bt} \right)} \quad \text{式 (2)}$$

式中, $M_0 = A + Bt$, A , B 是常数, t 是温度 ($^{\circ}\text{C}$)。采用方程 1 和 2 分别对次粉的水分吸附和解吸数据进行拟合。采用 SPSS 软件 (版本 17) 的非线性回归方法, 通过决定系数 (R^2)、残差平方和 (RSS)、标准差 (SE) 及平均相对百分率误差 (MRE) 来评价模型优劣。MRE 小于 10% 时模型拟合度好。

1.5 样品吸附水的表面积

$$S = M_m \cdot \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot N_A \cdot A_{\text{H}_2\text{O}} = 3530 M_m \quad \text{式 (3)}$$

式中, S 是样品吸附水的表面积 (m^2/g); M_m 是单分子层水 (%); $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水的分子量, 18 g/mol ; N_A 等于 6×10^{23} 分子/mol; $A_{\text{H}_2\text{O}}$ 是一个水分子的面积, $1.06 \times 10^{-19} \text{m}^2$ 。

1.6 数据处理

采用随机区组实验设计, LSD 检验中同一列不同小写字母表示样品之间差异显著 ($P < 0.05$), 方差分析 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 冷等离子体处理对次粉吸水率和糊化特性的影响

本研究以氦气或氧气为喂料气体,冷等离子体功率设为 120 W,对次粉样品处理时间各 0~180 s。对 0 s 样品比较,120 W 低压强射频氦和氧冷等离子体处理均显著增加样品的吸水率。随着处理时间延长,吸水率增加。同样处理时间,氦冷等离子体引起次粉吸水率的增加大于氧冷等离子体

(图 1)。随着 120 W 氦或氧冷等离子体处理时间增加,次粉水悬浮液的峰值粘度、衰减值和回生值总体变化趋势降低,处理时间 ≥ 120 s 则这些指标显著降低。氧等离子体对次粉样品在 180 s 处理时间内保持了糊化温度,同功率的氦等离子体处理次粉 150~180 s 则糊化温度显著降低,说明 120 W 氦处理 150 s 可以降低次粉的结晶度;120 W 低压强射频氦或氧冷等离子体处理次粉 120 s 淀粉回生值降低,对次粉加工食品有指导意义。

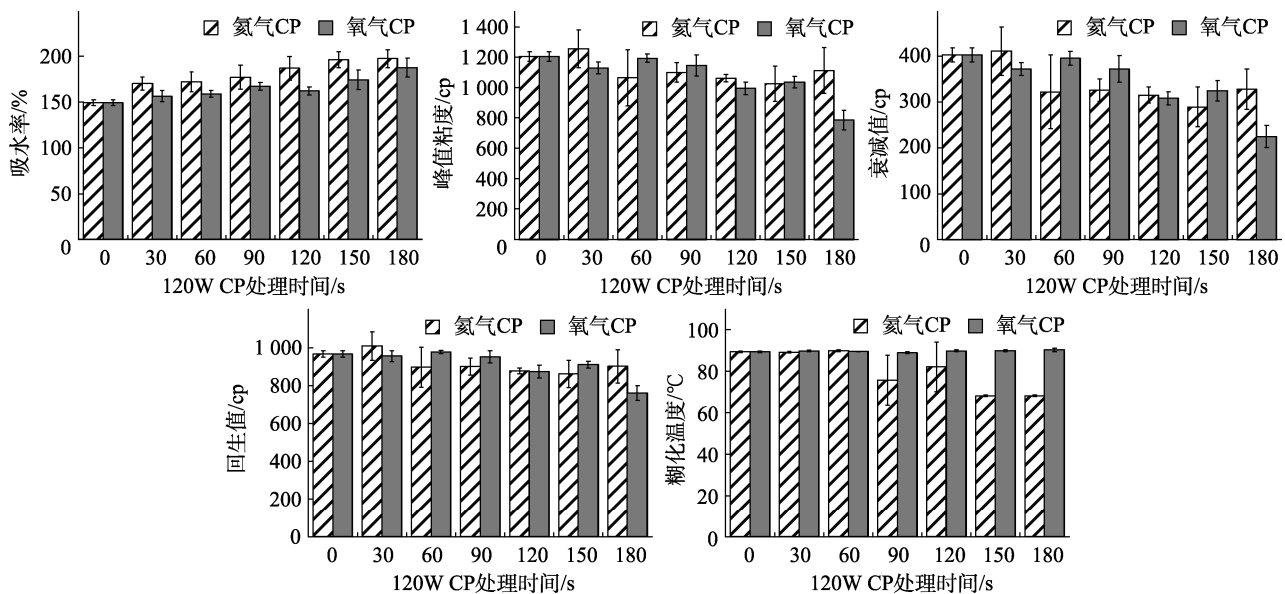


图 1 低压强射频冷等离子体对次粉吸水率和糊化特性的影响

Fig. 1 Effects of low-pressure radio-frequency cold plasma on the water adsorption rate and pasting properties of wheat shorts

2.2 实测的次粉样品水分吸附和解吸等温线

随着冷等离子体处理时间延长,次粉样品含水率呈现降低趋势。等离子体处理后的次粉样品在 15~35 °C、ERH 10%~90%范围内,水分吸着等温线均呈现 S 型曲线(图 2)。吸附与解吸等温线之间存在滞后现象。随着温度增加,滞后环变小。随着同一功率等离子体处理时间增加,滞后环的大小及走向没有受到显著影响。

2.3 Caurie 和修正 Caurie 方程对次粉样品水分吸着等温线拟合结果

表 1 是 Caurie 方程对次粉样品水分吸附和解吸等温线的拟合结果。Caurie 方程能够拟合出氦或氧等离子体处理次粉的水分吸着等温线,绝大多数 MRE 小于 10%。对吸附或解吸次粉样品,

随着同一功率氦等离子体处理时间增加,单分子层水含量(M_0)显著增加;对氧等离子体处理的样品,样品的吸附 M_0 随着处理时间增加先减少再增加,而解吸 M_0 随着处理时间增加则呈现减少趋势(图 3A)。对吸附或解吸样品,随着同一功率氦或氧等离子体处理时间增加,吸附水的密度(C_0 ,单位 g/cm^3)没有差异,而且氦和氧等离子体处理样品的吸附水密度之间没有差异(图 3B)。

本研究提出的修正 Caurie 方程(MCaurie)对次粉的水分吸附和解吸等温线拟合结果较好(表 2),因为对所有样品决定系数 $R^2 > 0.97$,平均相对百分率误差 $\text{MRE} < 10\%$ 。表 3 进一步给出了 Caurie 方程和 MCaurie 方程对样品等温线拟合的生物统计学平均参数,与 Caurie 方程比较,

Mcaurie 方程明显提高了决定系数 ($R^2 > 0.987$), 降低平均相对百分率误差 ($MRE < 5.432\%$)、残差平方和 (RSS) 和标准误差 (SE), 因此选择 MCaurie

方程作为实测的次粉水分吸附和解吸等温线拟合方程。图 4 显示了两个方程对氦或氧 CP 处理 (120 W-120 s) 的次粉 25 °C 吸附和解吸数据拟

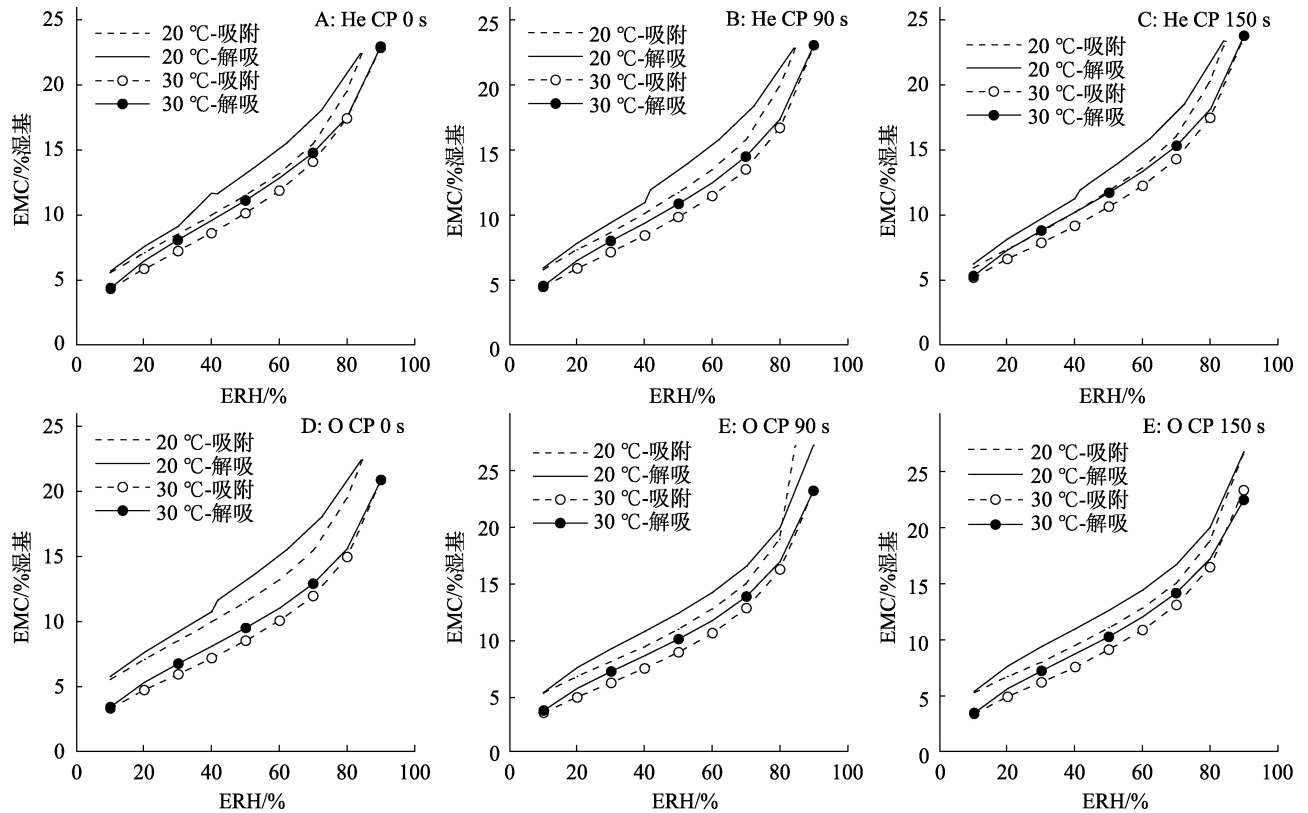


图 2 实测的等离子体处理次粉样品的水分吸附和解吸等温线

Fig. 2 Moisture adsorption and desorption isotherms of wheat shorts treated by cold plasma

表 1 Caurie 方程对等离子处理次粉样品水分吸着等温线的拟合结果

Table 1 The fitting results of moisture adsorption and desorption isotherms of CP treated wheat shorts with Caurie equation

样品	吸附			解吸		
	Caurie 方程系数		统计学参数	Caurie 方程系数		统计学参数
	M_0	C_0		M_0	C_0	
He-CP-0s	7.424±0.151 ^c	1.408±0.058	10.254 6	7.686±0.099 ^c	1.531±0.041	8.806 7
He-CP30s	7.694±0.134 ^{dc}	1.402±0.047	9.509 6	7.652±0.125 ^c	1.541±0.052	9.779 6
He-CP60s	7.873±0.109 ^{cd}	1.399±0.037	8.331 4	7.874±0.106 ^{dc}	1.524±0.041	8.318 7
He-CP90s	7.924±0.095 ^c	1.398±0.032	7.335 8	7.943±0.094 ^{cd}	1.521±0.035	7.464 9
He-CP120s	8.041±0.082 ^{bc}	1.401±0.027	6.298 5	8.094±0.087 ^{bc}	1.516±0.031	7.008 6
He-CP150s	8.104±0.075 ^{ab}	1.398±0.024	5.600 3	8.186±0.081 ^{ab}	1.509±0.028	6.423 1
He-CP180s	8.191±0.066 ^a	1.399±0.020	5.169 2	8.332±0.075 ^a	1.501±0.025	5.455 9
O-CP-0s	7.443±0.163 ^{bc}	1.394±0.064	10.258 5	7.403±0.141 ^{bc}	1.549±0.064	11.637 3
O-CP30s	7.691±0.142 ^b	1.386±0.051	8.760 5	7.668±0.128 ^a	1.529±0.052	9.156 8
O-CP60s	7.627±0.127 ^b	1.385±0.046	8.608 2	7.602±0.112 ^a	1.531±0.047	8.974 3
O-CP90s	6.887±0.221 ^c	1.368±0.099	16.769 8	7.165±0.157 ^c	1.532±0.082	12.354 4
O-CP120s	7.288±0.154 ^{cd}	1.413±0.065	10.111 4	7.419±0.143 ^{abc}	1.533±0.067	11.102 4
O-CP150s	7.076±0.160 ^{dc}	1.415±0.073	11.429 2	7.243±0.153 ^{bc}	1.538±0.079	12.518 6
O-CP180s	8.091±0.186 ^a	1.478±0.133	17.215 9	6.323±0.185 ^d	1.605±0.146	19.381 5

注: M_0 同一列均值的不同小写字母上标表示对氦气或氧气 CP 处理样品差异达到显著水平 ($P < 0.05$)。

Note: The column lowercase superscripts following M_0 indicate significant difference ($P < 0.05$).

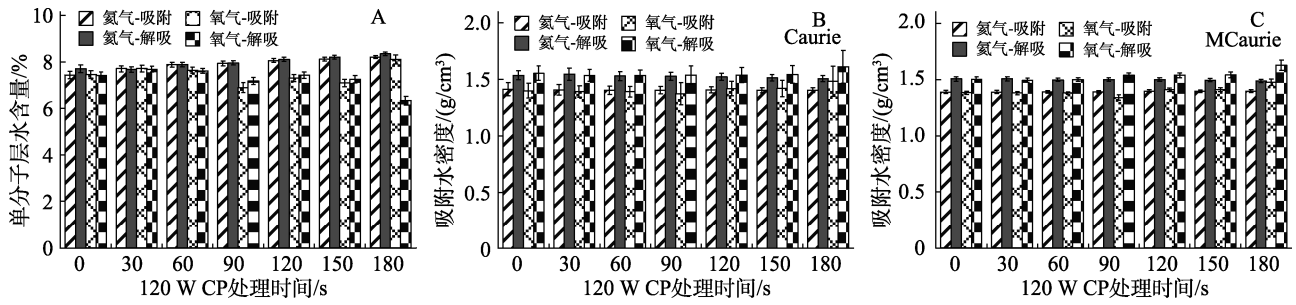


图 3 次粉单分子层水含量 (A) 及 Caurie (B) 和 Mcaurie (C) 方程分析的吸附水密度

Fig. 3 Monolayer water content in wheat shorts (A) and the density of sorbed water calculated by Caurie (B) and (C) Mcaurie equation

表 2 修正 Caurie (M-Caurie) 方程对等离子处理次粉样品水分吸着等温线的拟合结果

Table 2 Fitting results of moisture adsorption and desorption isotherms of CP treated wheat shorts with the modified Caurie equation

样品	吸附				解吸			
	A	B	C ₀	MRE/%	A	B	C ₀	MRE/%
He-CP-0s	10.518	-1.170E-01	1.388±0.014 ^a	4.254 9	9.411	-6.302E-02	1.505±0.020 ^a	4.608 1
He-CP30s	10.218	-9.647E-02	1.388±0.015 ^a	4.593 8	10.091	-8.892E-02	1.505±0.019 ^a	4.692 1
He-CP60s	9.854	-7.630E-02	1.389±0.012 ^a	3.986 1	9.826	-7.156E-02	1.496±0.015 ^a	3.766 9
He-CP90s	9.609	-6.518E-02	1.389±0.012 ^a	3.793 3	9.621	-6.176E-02	1.497±0.015 ^a	3.735 5
He-CP120s	9.415	-5.351E-02	1.396±0.012 ^a	3.546 3	9.507	-5.220E-02	1.497±0.016 ^a	4.140 1
He-CP150s	9.292	-4.638E-02	1.394±0.012 ^a	3.484 8	9.462	-4.723E-02	1.493±0.015 ^a	3.927 5
He-CP180s	9.125	-3.661E-02	1.396±0.013 ^a	3.799 4	9.468	-4.217E-02	1.486±0.014 ^a	3.313 2
O-CP-0s	10.532	-1.171E-01	1.381±0.015 ^{bcd}	3.974 2	10.468	-1.106E-01	1.501±0.022 ^{bcd}	5.088 5
O-CP30s	10.219	-9.701E-02	1.378±0.014 ^{cd}	3.991 2	10.265	-9.453E-02	1.493±0.018 ^d	3.883 1
O-CP60s	9.886	-8.704E-02	1.378±0.011 ^d	3.562 2	9.857	-8.246E-02	1.498±0.015 ^{cd}	3.944 7
O-CP90s	11.445	-1.682E-01	1.338±0.025 ^e	6.335 7	10.523	-1.264E-01	1.537±0.022 ^b	5.168 1
O-CP120s	10.143	-1.093E-01	1.409±0.016 ^b	2.978 9	10.269	-1.083E-01	1.536±0.023 ^{bc}	4.712 7
O-CP150s	10.146	-1.169E-01	1.409±0.018 ^{bc}	3.170 9	10.388	-1.188E-01	1.541±0.025 ^b	5.130 1
O-CP180s	10.333	-1.571E-01	1.473±0.029 ^a	5.426 6	10.685	-1.606E-01	1.626±0.044 ^a	9.096 2

注：C₀ 同一列均值的不同小写字母上标表示对氮或氧 CP 处理样品差异达到显著水平 (P<0.05)。

Note: The column lowercase superscripts following C₀ indicate significant difference (P<0.05).

表 3 Caurie 和 Mcaurie 拟合的生物统计学参数比较

Table 3 Comparison of statistical parameters between Caurie and Mcaurie

吸着类型	方程	等离子体	统计学		参数	
			RSS	SE	R ²	MRE/%
吸附	Caurie	氮	6.501E-03	1.383E-04	0.949 3	7.499 9
		氧	3.669E-02	8.533E-04	0.849 2	11.879 1
	Mcaurie	氮	7.423E-04	1.614E-05	0.993 6	3.922 7
		氧	1.647E-03	5.116E-05	0.990 8	4.205 7
解吸	Caurie	氮	2.924E-03	8.881E-05	0.957 5	7.608 2
		氧	2.789E-02	6.485E-04	0.870 9	12.160 8
	Mcaurie	氮	7.161E-04	1.746E-05	0.991 6	4.026 2
		氧	2.437E-03	6.028E-05	0.987 7	5.431 9

合的曲线走向是相似的,对原有曲线的改变发生在 ERH 大于 80% 的区段。

修正 Caurie 方程系数 C₀ 在表 2 中以平均值 ±SD 给出,对吸附或解吸样品,随着同一功率氮等离子体处理时间增加,吸附水的密度没有差异,而且氧等离子体处理样品的吸附水密度随着等离

子体处理时间增加而呈现增大趋势(图 3C)。

2.4 次粉样品的单分子层水含量、吸附水层数及结合水含量

原有 Caurie 方程不能显示温度对样品单分子层水含量的影响,而修正 Caurie 方程能够显示温度项的影响(表 4)。氮冷等离子处理次粉样品,

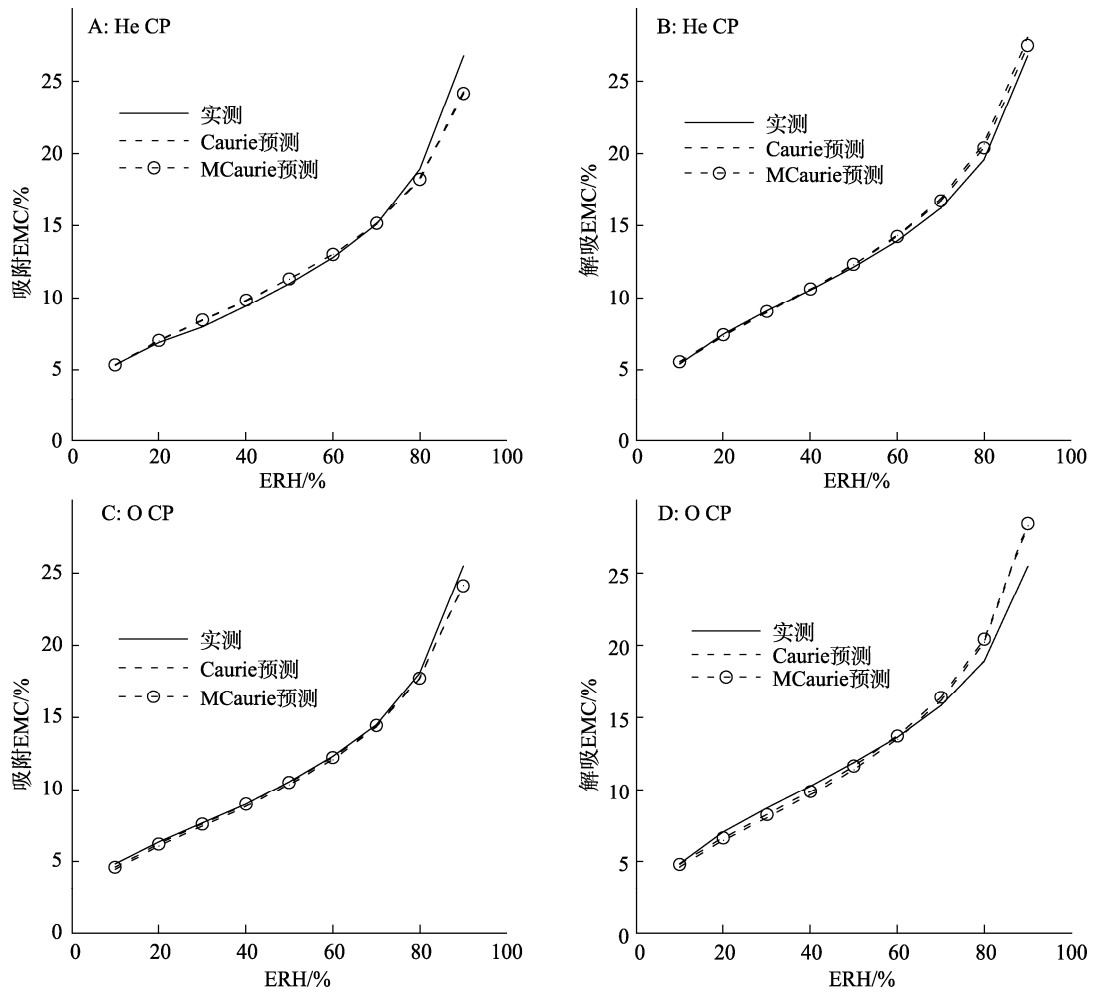


图 4 两个方程对实测的氦或氧 CP 处理 (120 W-120 s) 的次粉 25 °C 吸着等温线的拟合

Fig. 4 Fitting curves of two equations to the measured 25 °C adsorption and desorption isotherms of samples treated by 120 W-120 s helium or Oxygen CP

表 4 采用修正 Caurie 方程的系数分析等离子体处理的次粉吸着单分子层水的含量

Table 4 Monolayer water content in CP treated wheat shorts calculated by the parameter of modified Caurie equation %

样品	M_0									
	吸附					解吸				
	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
He-CP-0s	8.76	8.18	7.59	7.01	6.42	8.47	8.15	7.84	7.52	7.21
He-CP30s	8.77	8.29	7.81	7.32	6.84	8.76	8.31	7.87	7.42	6.98
He-CP60s	8.71	8.33	7.95	7.57	7.18	8.75	8.39	8.04	7.68	7.32
He-CP90s	8.63	8.31	7.98	7.65	7.33	8.69	8.39	8.08	7.77	7.46
He-CP120s	8.61	8.34	8.08	7.81	7.54	8.72	8.46	8.20	7.94	7.68
He-CP150s	8.60	8.36	8.13	7.90	7.67	8.75	8.52	8.28	8.05	7.81
He-CP180s	8.58	8.39	8.21	8.03	7.84	8.84	8.62	8.41	8.20	7.99
O-CP-0s	8.78	8.19	7.60	7.02	6.43	8.81	8.26	7.70	7.15	6.60
O-CP30s	8.76	8.28	7.79	7.31	6.82	8.85	8.37	7.90	7.43	6.96
O-CP60s	8.58	8.15	7.71	7.27	6.84	8.62	8.21	7.80	7.38	6.97
O-CP90s	8.91	8.08	7.24	6.40	5.56	8.63	8.00	7.36	6.73	6.10
O-CP120s	8.50	7.96	7.41	6.86	6.32	8.64	8.10	7.56	7.02	6.48
O-CP150s	8.39	7.81	7.22	6.64	6.06	8.61	8.01	7.42	6.82	6.23
O-CP180s	7.98	7.19	6.41	5.62	4.83	8.28	7.47	6.67	5.87	5.06

在 15~35 °C 范围内, 吸附单分子层水含量变化范围是 6.84%~8.77%, 解吸是 6.98%~8.84%; 氧冷等离子处理次粉样品, 在 15~35 °C 范围内, 吸附单分子层水含量变化范围是 4.83%~8.91%, 解吸是 5.06%~8.85%。在同样条件下, 随着温度增加, 吸附和解吸情况下单分子层水含量均减少, 且解吸情况下单分子层水含量略高于吸附情况。随着 120 W 氦冷等离子体处理时间的增加, 15 °C 吸附单分子层水含量呈现减少趋势, 20~35 °C 的吸附单分子层水含量和 15~35 °C 的解吸单分子层水含量均呈现增加趋势。随着 120 W 氧冷等离子体处

理时间的增加, 15~35 °C 的吸附和解吸情况下单分子层水含量均呈现先增加后减少的趋势。

如表 5, 氦冷等离子处理次粉样品, 在 15~35 °C 范围内, 吸附水层数变化范围吸附是 4.93~6.32, 解吸是 4.64~5.95; 氧冷等离子处理次粉样品, 在 15~35 °C 范围内, 吸附水层数变化范围对吸附是 3.28~6.67, 解吸是 3.11~5.93。在同样条件下, 随着温度增加, 吸附和解吸情况下的水分子层数均减少, 且吸附情况下的水分子层数略高于解吸情况。冷等离子体处理时间对吸附水层数的影响类似于单分子层水含量。

表 5 等离子体处理的次粉吸附水的层数
 Table 5 The number of adsorbed layers in CP treated wheat shorts

样品	吸附水层数									
	吸附					解吸				
	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
He-CP-0s	6.31	5.89	5.47	5.05	4.63	5.63	5.42	5.21	5.00	4.79
He-CP30s	6.32	5.97	5.62	5.28	4.93	5.82	5.52	5.23	4.93	4.64
He-CP60s	6.27	6.00	5.72	5.45	5.17	5.85	5.61	5.37	5.13	4.89
He-CP90s	6.21	5.98	5.74	5.51	5.28	5.81	5.60	5.40	5.19	4.98
He-CP120s	6.17	5.98	5.79	5.59	5.40	5.83	5.65	5.48	5.30	5.13
He-CP150s	6.17	6.00	5.83	5.67	5.50	5.86	5.70	5.55	5.39	5.23
He-CP180s	6.14	6.01	5.88	5.75	5.62	5.95	5.80	5.66	5.52	5.38
O-CP-0s	6.35	5.93	5.51	5.08	4.66	5.87	5.50	5.13	4.76	4.40
O-CP30s	6.36	6.01	5.66	5.30	4.95	5.93	5.61	5.29	4.98	4.66
O-CP60s	6.23	5.91	5.60	5.28	4.96	5.75	5.48	5.20	4.93	4.65
O-CP90s	6.67	6.04	5.41	4.78	4.15	5.61	5.20	4.79	4.38	3.97
O-CP120s	6.04	5.65	5.26	4.87	4.48	5.63	5.28	4.92	4.57	4.22
O-CP150s	5.96	5.54	5.13	4.71	4.30	5.58	5.20	4.81	4.43	4.04
O-CP180s	5.42	4.88	4.35	3.82	3.28	5.09	4.60	4.10	3.61	3.11

在 15~35 °C 范围内, 氦冷等离子处理次粉结合水的变化范围吸附是 33.72%~55.42%, 解吸是 32.36%~52.53%; 氧冷等离子处理次粉结合水的变化范围吸附是 15.87%~59.49%, 解吸是 15.77%~52.42% (表 6)。氦冷等离子处理次粉水吸附的表面积变化范围吸附是 134.2~172 m²/g, 解吸是 126.2~161.9 m²/g; 氧冷等离子处理次粉水吸附的表面积变化范围对吸附是 89.4~181.5 m²/g, 解吸是 84.8~161.3 m²/g (表 7)。在同样条件下, 随着温度增加, 吸附和解吸情况下的结合水含量及

水分子吸附表面积均减少, 且吸附情况下的结合水含量及水分子吸附表面积略高于解吸情况。冷等离子体处理时间对结合水含量和水吸附的表面积影响类似于单分子层水含量。

从表 8 看出, 随着 120 W 氦冷等离子体处理次粉时间的增加, 单分子层水、吸附水分子层数、结合水含量及表面积均呈现持续增加的趋势。而对氧冷等离子体, 这些指标在前 60 s 处理呈现增加趋势, 之后再延长处理时间呈现减少趋势。

表 6 等离子体处理次粉的结合水的含量

Table 6 The content of bound water in CP treated wheat shorts

%

样品	结合水含量									
	吸附					解吸				
	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
He-CP-0s	55.33	48.20	41.55	35.40	29.74	47.62	44.14	40.79	37.58	34.50
He-CP30s	55.42	49.50	43.90	38.65	33.72	50.96	45.91	41.13	36.62	32.36
He-CP60s	54.61	49.93	45.46	41.20	37.15	51.21	47.11	43.18	39.42	35.83
He-CP90s	53.64	49.66	45.84	42.17	38.66	50.50	46.98	43.58	40.31	37.17
He-CP120s	53.13	49.88	46.73	43.69	40.75	50.84	47.84	44.94	42.12	39.40
He-CP150s	53.01	50.19	47.44	44.78	42.19	51.32	48.59	45.93	43.35	40.84
He-CP180s	52.68	50.46	48.28	46.15	44.07	52.53	50.06	47.64	45.28	42.98
O-CP-0s	55.76	48.57	41.87	35.67	29.97	51.70	45.41	39.53	34.06	28.99
O-CP-30s	55.74	49.74	44.08	38.76	33.79	52.42	46.97	41.82	36.97	32.41
O-CP-60s	53.43	48.15	43.14	38.41	33.95	49.60	44.97	40.57	36.39	32.44
O-CP-90s	59.49	48.81	39.18	30.60	23.09	48.42	41.59	35.27	29.48	24.20
O-CP-120s	51.32	44.94	38.98	33.44	28.33	48.65	42.75	37.22	32.08	27.32
O-CP-150s	49.99	43.27	37.04	31.29	26.03	48.06	41.66	35.71	30.22	25.19
O-CP-180s	43.19	35.11	27.86	21.44	15.87	42.12	34.35	27.36	21.17	15.77

表 7 等离子体处理次粉的水分子吸附的表面积

Table 7 The surface area of water sorption in CP treated wheat shorts

m²/g

样品	水分子吸附表面积									
	吸附					解吸				
	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
He-CP-0s	171.9	160.4	149.0	137.5	126.0	153.1	147.4	141.7	136.0	130.3
He-CP30s	172.0	162.6	153.1	143.7	134.2	158.4	150.4	142.3	134.3	126.2
He-CP60s	170.7	163.2	155.8	148.3	140.8	159.3	152.8	146.3	139.8	133.2
He-CP90s	169.2	162.8	156.4	150.0	143.6	158.1	152.5	146.9	141.3	135.7
He-CP120s	168.0	162.7	157.5	152.3	147.1	158.7	153.9	149.2	144.4	139.7
He-CP150s	167.9	163.4	158.8	154.3	149.8	159.6	155.3	151.0	146.7	142.4
He-CP180s	167.3	163.7	160.1	156.5	153.0	161.9	158.0	154.2	150.3	146.4
O-CP-0s	173.0	161.5	149.9	138.4	126.8	159.8	149.8	139.7	129.7	119.7
O-CP30s	173.2	163.6	154.0	144.4	134.8	161.3	152.7	144.1	135.5	126.9
O-CP60s	169.5	160.9	152.3	143.7	135.1	156.7	149.2	141.7	134.2	126.7
O-CP90s	181.5	164.4	147.3	130.2	113.1	152.8	141.6	130.4	119.2	108.0
O-CP120s	164.3	153.8	143.2	132.6	122.1	153.2	143.6	134.0	124.4	114.8
O-CP150s	162.2	150.9	139.6	128.3	117.0	152.0	141.6	131.1	120.6	110.1
O-CP180s	147.4	132.9	118.4	103.9	89.4	138.6	125.1	111.7	98.2	84.8

表 8 等离子体处理时间对次粉单分子层水和结合水特性的影响

Table 8 Effects of CP treatment time on monolayer water content and bound water properties in wheat shorts

次粉样品	M ₀ /%	水分子层数	结合水含量/%	水结合的表面积/(m ² /g)
He-CP-0s	7.71±0.71 ^{ab}	5.34±0.51 ^{ab}	41.49±7.61 ^{ab}	145.33±14.03 ^{ab}
He-CP30s	7.84±0.69 ^{ab}	5.43±0.52 ^{ab}	42.82±7.68 ^{ab}	147.72±14.27 ^{ab}
He-CP60s	7.99±0.55 ^{ab}	5.55±0.43 ^a	44.51±6.25 ^{ab}	151.02±11.58 ^a
He-CP90s	8.03±0.48 ^{ab}	5.57±0.38 ^a	44.85±5.42 ^a	151.65±10.27 ^a
He-CP120s	8.14±0.40 ^a	5.63±0.32 ^a	45.93±4.54 ^a	153.35±8.64 ^a
He-CP150s	8.21±0.36 ^a	5.69±0.29 ^a	46.76±4.05 ^a	154.92±7.77 ^a
He-CP180s	8.31±0.31 ^a	5.77±0.23 ^a	48.01±3.41 ^a	157.14±6.38 ^a
O-CP-0s	7.65±0.85 ^{ab}	5.32±0.62 ^{ab}	41.15±9.15 ^{ab}	144.83±16.99 ^{ab}
O-CP30s	7.85±0.72 ^{ab}	5.48±0.54 ^{ab}	43.27±7.93 ^{ab}	149.05±14.55 ^{ab}
O-CP60s	7.75±0.63 ^{ab}	5.40±0.49 ^{ab}	42.11±6.98 ^{ab}	147.00±13.26 ^{ab}
O-CP90s	7.30±1.11 ^{ab}	5.10±0.86 ^{ab}	38.01±11.78 ^{ab}	138.85±23.32 ^{ab}
O-CP120s	7.49±0.81 ^{ab}	5.09±0.58 ^{ab}	38.50±8.33 ^{ab}	138.60±15.81 ^{ab}
O-CP150s	7.32±0.88 ^{ab}	4.97±0.62 ^{ab}	36.85±8.77 ^{ab}	135.34±16.85 ^{ab}
O-CP180s	6.54±1.19 ^b	4.23±0.78 ^b	28.42±10.03 ^b	115.04±21.15 ^b

注：数据以平均值±SD 表示，同一列均值的不同小写字母上标表示差异达到显著水平 ($P<0.05$)。Note: Data shows as Mean±SD; the column lowercase superscripts indicate significant difference ($P<0.05$).

3 讨论

采用仪器难以直接准确测定食品材料结合的单分子水层,通常在水和食品基质的二元系统中,通过对水分吸附等温线拟合方程来获得单分子层水含量^[7]。Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Guggenheim-Anderson-deBoer (GAB)、Generalized D'Arcy and Watt (GDW) 这些方程中含有单分子层含水量 (M_0)。为了描述单分子层含水量和被吸附水的密度, Caurie 提出二参数的平衡水分方程拟合食品和其他物料的水分吸附等温线^[8]。在本研究中,同样功率氦或氧 CP 在不同时间处理的次粉样品,用动态称重法测定了水分吸附和解吸等温线, Caurie 方程对一些等温线拟合的 MRE 高于 10%,拟合效果差,因此本研究修正 Caurie 方程,将 M_0 修正为 $A+Bt$,考虑了温度项 (t) 的影响,对次粉水分吸附和解吸两种情况的等温线拟合结果中, MRE 均小于 10%,而且决定系数、残差平方和、标准误差均提高。于是采用修正的 Caurie 方程深入分析次粉的单分子层水含量、水分子吸附层数、结合水含量,数量级与原有 Caurie 方程对玉米醇溶蛋白 (B-Zein、C-Zein) 和小麦^[8]分析的这些指标数值相似。

冷等离子体以表面刻蚀作用引起食品材料水滴接触角减少,导致亲水性增加^[3]。本研究采用低压强射频氦冷等离子体,由于在 501.6 nm 波长存在最强的谱线 ($3^1P_1 \rightarrow 2^1S_0$) 指示存在亚稳态的氦原子,还有高能光子 (17.7 eV); 低压强射频高纯氧气冷等离子体富含氧离子^[9]。随着 120 W 氦冷等离子体处理小麦次粉时间的增加,单分子层水、水分子层数、结合水含量及水吸附的面积均呈现持续增加的趋势。而对氧冷等离子体,这些指标在前 60 s 处理次粉呈现增加趋势,之后再延长处理时间显示减少趋势。这就解释了氦冷等离子体处理提高小麦次粉吸水率要优于氧冷等离子体。本研究结果显示,低压强射频氦或氧冷等离子体能显著提高次粉吸水率,在一定功率和时间组合中改善了淀粉的糊化特性如降低淀粉回生值。

4 结论

120 W 低压强射频氦或氧冷等离子体处理次粉 120 s 可显著降低淀粉回生值,它们处理次粉

各 30 s 和 60 s 就显著提高吸水率。本研究根据 Caurie 方程的系数能够给出食品的单分子吸附水含量和吸附水的密度,但是不能显示温度项的影响,于是提出修正的 Caurie 方程,既显示了单分子吸附水含量随温度的变化,又将拟合度指标(决定系数、MRE)明显提高。随着温度增加,次粉吸附和解吸两种情况下的单分子层水含量、水分子层数、结合水含量及水吸附的面积均减少;吸附情况下的单分子层水含量略低于解吸情况,但是次粉吸附情况下的水分子层数、结合水含量及水吸附的面积略高于解吸情况。随着 120 W 氦冷等离子体处理次粉时间 (0~180 s) 的增加,单分子层水、吸附水分子层数、结合水含量及面积均呈现持续增加的趋势;这些指标对氧冷等离子体在前 60 s 处理呈现增加趋势,之后再延长处理时间则呈现减少趋势。高能量的氦冷等离子体改善小麦次粉蛋白质和多糖亲水性的作用大于氧等离子体。

参考文献:

- [1] 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 Technol, 2015, 8: 471-477.
- [2] THIRUMDAS R, DESHMUKH R R, ANNAPURE U S. Effect of low temperature plasma processing on physicochemical properties and cooking quality of basmati rice[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015, 31:83-90.
- [3] 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 and Bioprocess Technology, 2021, 14: 866-886.
- [4] 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]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2020, 66: 102529.
- [5] GAO G B, WU J Z, WEI Z, et al. Effects of low-pressure radio-frequency cold plasma on the biochemical parameters and fatty acid profile of wheat flours[J]. Cereal Chemistry, 2022, 100(2): 393-413.
- [6] PADINJARAKOOT N, SABIKHI L, PANJAGARI N R, et al. Adsorption isotherm and the thermodynamic properties of high fiber reduced calorie multigrain biscuit[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, e14801.
- [7] BLAHOVEC J, YANNIOTIS S. Modified classification of sorption isotherms[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91: 72-77.
- [8] CAURIE M. Derivation of full range moisture sorption isotherms[M]. In: ROCKLAND L B, STEWERT G F (Eds), Water activity. Influences on Food Quality. New York: Academic Press, 1981: 63-87.
- [9] CHEN Z T, WANG R L, LI X J, et al. Sorption equilibrium moisture and isosteric heat of cold plasma treated milled rice[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2019, 55: 35-47. 