

東海大學食品科學系碩士班

Master of Food Science

Tunghai University

食品科技組

Food Technology Section

應用常壓非熱噴射式電漿於澱粉修飾之探討

**Application of non-thermal atmospheric plasma jet for
starch modification**

研究生：黃欣瑜

Graduate Student: Hsin-Yu Huang

指導教授：徐詮亮 博士

Advisor: Chuan-Liang Hsu, Ph.D.

中華民國一百零六年十月

October., 2017

碩士論文指導教授推薦書

食品科學系碩士班食品科技組 黃欣瑜 君所提之論文

應用常壓非熱噴射式電漿於澱粉修飾之探討

Application of non-thermal atmospheric plasma jet for
starch modification

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

食品科學系系主任 符誌宏

指導教授 符誌宏

中華民國 106 年 10 月 20 日

碩士論文考試委員審定書

食品科學系碩士班食品科技組 黃欣瑜 君所提之論文

應用常壓非熱噴射式電漿於澱粉修飾之探討

Application of non-thermal atmospheric plasma jet for
starch modification

經本委員會審定通過，特此證明。

論文考試委員會

委員：

陳樟嗣 國立澎湖科技大學食品科學系教授

黃怡鈺 國立勤益科技大學化工與材料工程系助理教授

指導教授: 陳怡鈺

中華民國 106 年 10 月 20 日

摘要

澱粉主要由直鏈澱粉與支鏈澱粉所構成，廣泛於食品中作為增稠劑、膠體穩定劑、填充劑、保水劑等；天然澱粉在食品應用上有其缺點，例如：不耐酸及不良的剪切力、於低溫下溶解度低和於食品加工過程常受到高黏度的限制，為了增加澱粉在食品工業的應用，遂有針對澱粉進行修飾；澱粉修飾主要以化學方法為主，但若操作不當，容易產生化學殘留疑慮；本研究旨在應用常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉，探討在不同電漿處理條件下澱粉理化特性之變化，包括澱粉 pH 值、熱分析、表面特定官能基、透明度、黏度及掃描式電子顯微鏡觀察；電漿操作條件為：電極間距 2 cm、工作氣體為空氣、氣體流速 15 L/min、頻率 20 kHz、處理時間分別為 1、5 及 10 min、電壓分別為 140、160 及 180 V、電流分別為 1.8、2.1 及 2.4 A、功率分別為 252、336 及 432 W，結果顯示：經電漿處理後玉米澱粉與樹薯澱粉 pH 值皆顯著下降，玉米澱粉與樹薯澱粉起始糊化溫度、峰值糊化溫度及最終糊化溫度皆顯著增加，糊化焓則皆顯著下降，玉米澱粉與樹薯澱粉之澱粉分子皆發生氧化反應，玉米澱粉透明度顯著下降，樹薯澱粉透明度依據電漿參數不同則有顯著增加或下降，玉米澱粉與樹薯澱粉黏度皆有降低，玉米澱粉與樹薯澱粉顆粒表面皆產生

蝕刻現象；結果表示，玉米澱粉及樹薯澱粉經電漿修飾後能改變澱粉理化特性，並減少天然澱粉於食品加工上之缺點，其有利於食品加工之應用。

【關鍵詞】 常壓非熱噴射式電漿、玉米澱粉、樹薯澱粉、修飾澱粉



Abstract

Starch is mainly composed of amylose and amylopectin. Starch is tremendously used in many food applications, such as a thickener agent, colloidal agent, colloidal stabilizer, bulking agent, and water retention agent. However, the native starch paste has some shortcomings in food applications such as unstable acid and shear forces, low solubility at cold temperature and high viscosity in food system. Starch is usually modified in order to increase the applicability in food industry. Modification of starch is mainly based on chemical methods, but if improper operation, would cause chemical residues problem. The objectives of the study were to develop the modification method for corn starch and tapioca starch using non-thermal atmospheric plasma jet and to evaluate the influences of plasma on corn starch and tapioca starch in pH, thermal properties, surface specific functional groups, transparency, viscosity, and scanning electron microscopy. The process parameters of plasma treatment included electrode spacing for 2 cm, using air as working gas, air flow 15 L/min, frequency 20 kHz, plasma exposure time for 0, 1, 5 and 10 min, voltage at 140,160 and 180 V, current at 1.8, 2.1 and 2.4 A, power at 252, 336 and 432 W, respectively. The results showed that after plasma treatment, pH value of the modified corn starch and tapioca starch significantly decreased, gelatinization temperature (onset temperature, peak temperature, conclusion temperature) were significantly increased and gelatinization enthalpy was significantly decreased. The oxidation reaction occurred on the surface of the corn starch and tapioca starch granule, transparency of the modified corn starch significantly decreased, transparency of the modified tapioca starch significantly increased or decreased, viscosity of the modified corn starch and tapioca starch decreased, etching phenomena occurred on the surface of the corn starch and tapioca starch granules. The results indicated that the physical and chemical properties of corn starch and tapioca starch could be modified after plasma treatment and reduce the shortcomings of the natural starch for application in food processing.

【Key words】 Non-thermal atmospheric plasma jet, Corn starch, Tapioca starch, Starch modification

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目錄.....	III
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
第一章、緒言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章、文獻回顧.....	3
2.1 澱粉.....	3
2.1.1 澱粉組成.....	3
2.1.2 澱粉之顆粒結構.....	6
2.1.3 玉米澱粉.....	10
2.1.4 樹薯澱粉.....	11
2.2 修飾澱粉.....	13
2.2.1 修飾澱粉之目的及應用.....	13
2.2.2 物理修飾澱粉方法.....	14

2.2.3 化學修飾澱粉方法	15
2.2.4 酵素修飾澱粉方法	17
2.3 電漿.....	20
2.3.1 電漿原理及種類.....	21
2.3.2 電漿設備基本組成	28
2.3.3 電漿修飾澱粉機制	30
2.3.4 電漿技術於澱粉修飾之應用	35
第三章、材料與方法.....	43
3.1 實驗樣品.....	43
3.2 實驗試藥.....	43
3.3 實驗儀器設備.....	43
3.3.1 電漿系統.....	43
3.3.2 其他儀器設備.....	44
3.4 實驗架構.....	45
3.5 澱粉樣品之製備	47
3.6 電漿系統操作方法	47
3.7 電漿處理澱粉之操作參數.....	50
3.8 澱粉之乾燥.....	50
3.9 電漿修飾澱粉效果評估	50

3.9.1 pH 值.....	50
3.9.2 熱分析	51
3.9.3 傅立葉轉換紅外線光譜分析	51
3.9.4 透明度	52
3.9.5 黏度	53
3.9.6 掃描式電子顯微鏡.....	54
3.10 統計分析.....	54
第四章、結果與討論.....	56
4.1 電漿處理時間與電壓對玉米澱粉修飾之理化特性評估.....	56
4.1.1 pH 值.....	56
4.1.2 熱分析	59
4.1.3 表面官能基.....	62
4.1.4 透明度	65
4.1.5 黏度	68
4.1.6 掃描式電子顯微鏡觀察	74
4.2 電漿處理時間與電壓對樹薯澱粉修飾之理化特性評估.....	77
4.2.1 pH 值.....	77
4.2.2 熱分析	80
4.2.3 表面官能基.....	83

4.2.4 透明度	87
4.2.5 黏度	91
4.2.6 掃描式電子顯微鏡觀察	97
第五章、結論	100
參考文獻	103



圖目錄

圖 2.1、直鏈澱粉與支鏈澱粉分子結構。.....	5
圖 2.2、澱粉顆粒結構之非結晶區和結晶區之示意圖。.....	8
圖 2.3、A 型澱粉(左)與 B 型澱粉(右)結晶結構圖.....	9
圖 2.4、電漿的分類.....	25
圖 2.5、常壓噴射式電漿設備系統示意圖.....	29
圖 2.6、電漿修飾澱粉機制圖(交聯反應).....	32
圖 2.7、電漿修飾澱粉機制圖(解聚反應).....	33
圖 2.8、電漿修飾澱粉機制圖(蝕刻反應).....	34
圖 3.1 實驗架構.....	46
圖 3.2 常壓非熱噴射式電漿設備系統示意圖.....	48
圖 3.3 常壓非熱噴射式電漿設備系統實體圖.....	49
圖 4.1、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對玉米澱粉 PH 值之影響.....	58
圖 4.2、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾之玉米澱粉 FTIR 光 譜(A)原光譜(B)光譜放大.....	63
圖 4.3、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾之玉米澱粉 FTIR 光 譜(A)原光譜(B)光譜放大.....	64

圖 4.4、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉透明度 之影響	66
圖 4.5、常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉透明度之 影響	67
圖 4.6、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉流變特 性之影響。.....	70
圖 4.7、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉黏度之 影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大	71
圖 4.8、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉流變特 性之影響	72
圖 4.9、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉黏度之 影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大	73
圖 4.10、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉表面結 構之影響	75
圖 4.11、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉表面結 構之影響	76
圖 4.12、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對樹薯澱粉 PH 值之影響.....	79
圖 4.13、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾之樹薯澱粉 FTIR	

光譜(A)原光譜(B)光譜放大	85
圖 4.14、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾之樹薯澱粉 FTIR	
光譜(A)原光譜(B)光譜放大	86
圖 4.15、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉透明度	
之影響	89
圖 4.16、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉透明度	
之影響	90
圖 4.17、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉流變特	
性之影響	93
圖 4.18、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉黏度之	
影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大	94
圖 4.19、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉流變特	
性之影響	95
圖 4.20、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉黏度之	
影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大	96
圖 4.21、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉表面結	
構之影響	98
圖 4.22、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉表面結	
構之影響	99

表目錄

表 2.1、平衡電漿與非平衡電漿之比較表.....	24
表 2.2、常見低壓非熱電漿類型.....	26
表 2.3、常見常壓非熱電漿類型.....	27
表 4.1、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對玉米澱粉 熱分析之影響.....	61
表 4.2、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對樹薯澱粉 熱分析之影響.....	82



第一章、緒言

1.1 研究背景

澱粉是食品重要原料之一，在食品工業應用已經有很長的歷史，澱粉主要是由直鏈澱粉(amylose)和支鏈澱粉(amylopectin)依不同含量所組成，基於不同形式的澱粉，它能在食品加工上扮演不同功能，例如：添加於食品中作為增稠劑、填充劑、黏合劑等；然而，天然澱粉存在許多加工上的限制，例如：高溫加熱殺菌、激烈的機械攪拌及澱粉 pH 值介於 5-7 之間，因此於食品應用具有不耐酸之特性，為了改善天然澱粉在加工過程所帶來的問題，遂有修飾澱粉的研究及應用。

修飾澱粉係指為改善天然澱粉的性質及擴大其應用範圍，利用物理、化學或酵素方法處理，在澱粉分子上引入新的官能基團或改變澱粉分子大小和澱粉顆粒性質，其中涉及了天然澱粉化學與物理特性的改變，例如：糊化溫度、冷凍解凍循環穩定性、凝膠性、透明性、消化性等，使其改善功能和營養，並使其更適於食品加工應用(張，2006)。

依照修飾澱粉方法的不同，可分物理、化學及酵素方法，雖然這些方法已經相當純熟，且廣泛被應用於食品工業，但仍存在一些缺點，例如：物理方法是以加壓、研磨、施以剪力或照射等物理方式加以修飾澱粉，修飾過程不涉及化學處理；化學方法是以少量化

學藥品處理，改變其物理特性而製得者，此方法較為簡單、普遍，但容易產生化學藥品殘留疑慮；酵素方法是以特定酵素進行反應後所得到之澱粉相關產物，此方法對環境及消費者而言相對安全(Jo *et al.*, 2016)，但操作過程較為繁瑣。

電漿(plasma)在食品加工領域具有高度的發展潛力，其特色為常壓、無化學藥品殘留等優點，但目前利用電漿技術應用於澱粉修飾研究較少，因此，為了改善上述修飾澱粉方法所帶來的缺點，本研究期望開發出一套簡單又相對較無化學危害之新興加工技術，即應用常壓非熱噴射式電漿系統修飾澱粉，並探討天然澱粉經電漿處理後之理化性質。

1.2 研究目的

1. 探討常壓非熱噴射式電漿於澱粉修飾之應用。
2. 評估因子包括澱粉種類(玉米澱粉與樹薯澱粉)與電漿操作條件(處理時間、電壓)。
3. 評估玉米澱粉與樹薯澱粉之修飾效果方法包括 pH 值測定、熱分析、表面官能基、透明度、黏度及表面結構之變化。

第二章、文獻回顧

2.1 澱粉

2.1.1 澱粉組成

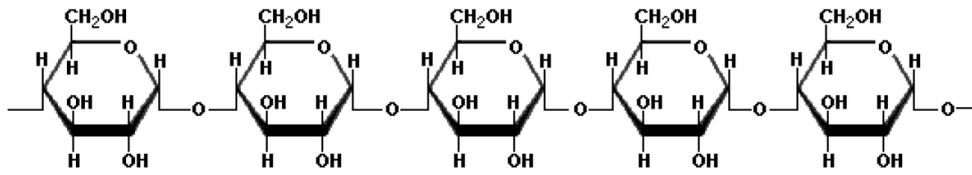
澱粉是由葡萄糖所構成之多醣類，也是植物主要成分之一，主要由直鏈澱粉與支鏈澱粉所構成(圖 2.1)，直鏈澱粉容易水解，加熱膨化後容易形成膠體狀，因此黏度與滲透性不及支鏈澱粉(Food-Info.net., 2014)，雖然一般認為直鏈澱粉是線型的，但這只是對少部分的直鏈澱粉而言，實際上多數的直鏈澱粉仍具有極微量之分支(盧，1991)，在多數天然澱粉中約佔 25 % 左右之含量，其餘為支鏈澱粉，直鏈澱粉基本結構是由 α -D-葡萄糖以 α -1, 4 鍵結所形成的線形聚合物，有非還原端及還原端，分子量約為 250, 000(1, 500 個脫水葡萄糖)，由於平均約有 500 個葡萄糖分子便有一個支鏈存在，其可形成螺旋結構，而碘分子正好貼合直鏈澱粉螺旋結構內部，因此常見測試澱粉是用少量的黃色碘溶液混合，於直鏈澱粉存在下，藍黑色會被觀察到，該顏色的強度可與比色法進行測試(閻，2014)。

支鏈澱粉為葡萄糖聚合而成的分支狀澱粉，由 α -1, 4 鍵結，平均約 24~30 個葡萄糖分子有一分支處為 α -1, 6 鍵結，分子量約為 10^8 ，

其中以 α -1, 6 鍵結約占 4~5 %，支鏈澱粉依照分支的不同可分為 A、B 及 C 鏈，A 鏈係指僅由葡萄糖以 α -1, 4 鍵結而成；B 鏈係指由葡萄糖組成，有 α -1, 4 及 α -1, 6 鍵結；C 鏈係指由葡萄糖以 α -1, 4 及 α -1, 6 鍵結而成，並帶有一個還原基，所以 A 鏈是沒有分支的，而 B 鏈卻有，C 鏈則有分支，且帶有還原基(盧，1991)，支鏈澱粉具有膠體的性質，當澱粉和水混合加熱時，會產生濃稠現象，且加熱則吸水膨脹，成為黏性很大的懸浮液，對碘作用呈紫紅色(陳等，2008)。



Structure of amylose



Structure of amylopectin

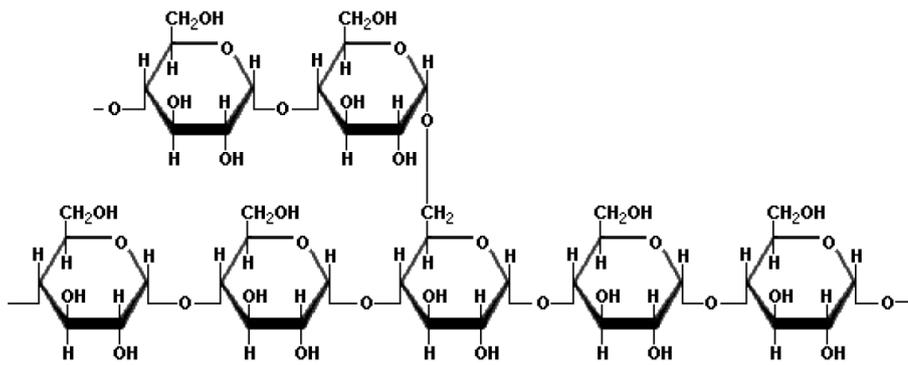


圖 2.1、直鏈澱粉與支鏈澱粉分子結構。

Fig. 2.1 Molecular structure of amylose and amylopectin.

(資料來源： Food-Info.net., 2014)

2.1.2 澱粉之顆粒結構

澱粉是由兩種葡萄糖聚合物依不同比率混合而成，因此有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 相同的化學式具有 n 個葡萄糖單體數，澱粉的兩種聚合物是由直鏈澱粉和支鏈澱粉形成非結晶區 (amorphous regions) 及結晶區 (crystalline regions) (圖 2.2)，結晶區係由支鏈澱粉鏈與鏈兩兩纏繞而成的雙股螺旋結構，雙股螺旋片段排列整齊；非結晶區係由直鏈澱粉分佈在支鏈澱粉外圍與支鏈澱粉的分支點並以 α -1, 6-linkag 鍵結 (Robin *et al.*, 1974; Hizukuri., 1986)，兩者再以放射狀相互交錯排列成半結晶體 (semi-crystalline) 顆粒結構存在 (閻, 2014)。

澱粉顆粒結構依照不同植物來源，其顆粒大小和形狀均有所差異，且具有不同的晶體類型和結晶度，一般常見的澱粉顆粒，例如：小麥、馬鈴薯、燕麥、樹薯、玉米等，直徑約在 1-100 μm ，形狀多以球形 (spherical)、晶體狀 (lenticular) 及多角形 (polyhedral) 為主，一般水分含量較高的作物，澱粉顆粒較大，且形狀較整齊，多以球形或橢圓形呈現，水分含量較低的作物，澱粉顆粒較小，且形狀較不整齊，多以多角形呈現；穀物澱粉顆粒較其他澱粉小，通常為多角形 (周, 2003)。

澱粉顆粒經由 X 光繞射掃描分析後，結晶構造可分為 A 型、B 型、C 型或及 V 型，A 型澱粉結晶結構 (圖 2.3) 每單位晶格當中含有 12 個葡萄糖基及 4 個水分子，雙股螺旋排列緊密，水分子亦緊密的

鍵結於雙股螺旋之間(Imberty *et al.*, 1987)常見於穀物澱粉，例如：米、玉米、小麥、燕麥等；B 型澱粉結晶結構(圖 2.3)每單位晶格當中含有 12 個葡萄糖基及 36 個水分子，雙股螺旋會排列成網狀結構，於 6 個雙股螺旋的中心則形成通道(channel)，水分子即位於此通道當中(Imberty *et al.*, 1988)，常見於根莖澱粉，例如：馬鈴薯；C 型澱粉結晶為 A 型及 B 型結晶的混合(Hizukuri *et al.*, 1996)，常見於豆類澱粉，例如：甘藷、樹薯等；螺旋狀直鏈澱粉為 V 型結晶，可於糊化的澱粉，以醇類脫水的澱粉或是具有高直鏈澱粉和脂質形成複合物中發現(Zobel, 1988a)。



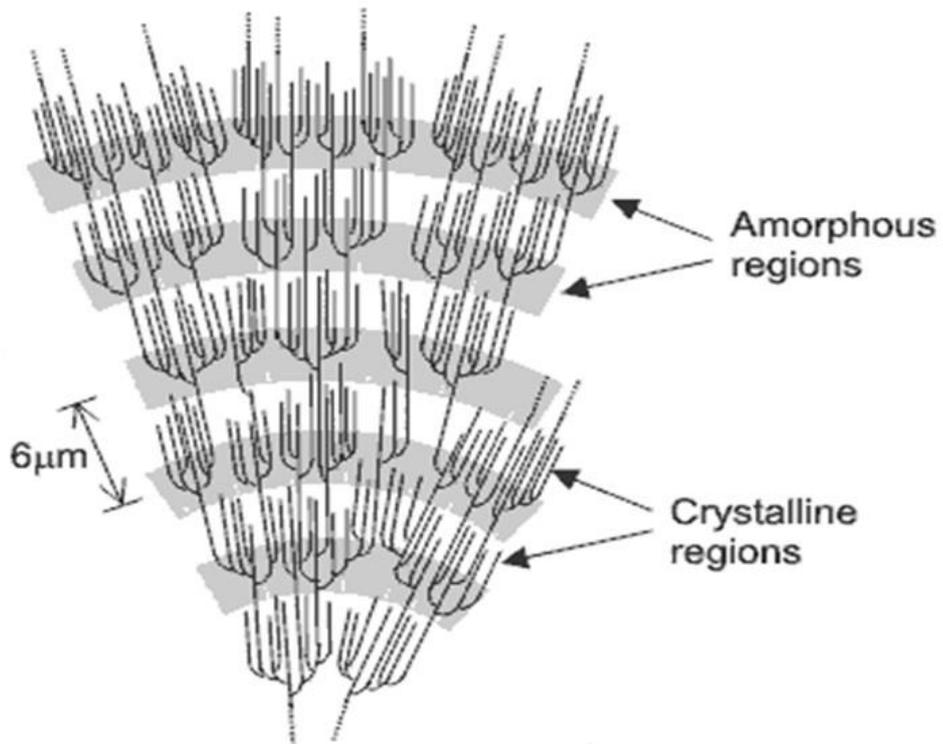


圖 2.2、澱粉顆粒結構之非結晶區和結晶區之示意圖。

Fig.2.2 Starch grain structure of the amorphous regions and crystalline regions of the diagram.

(資料來源：Chaplin, 2014)

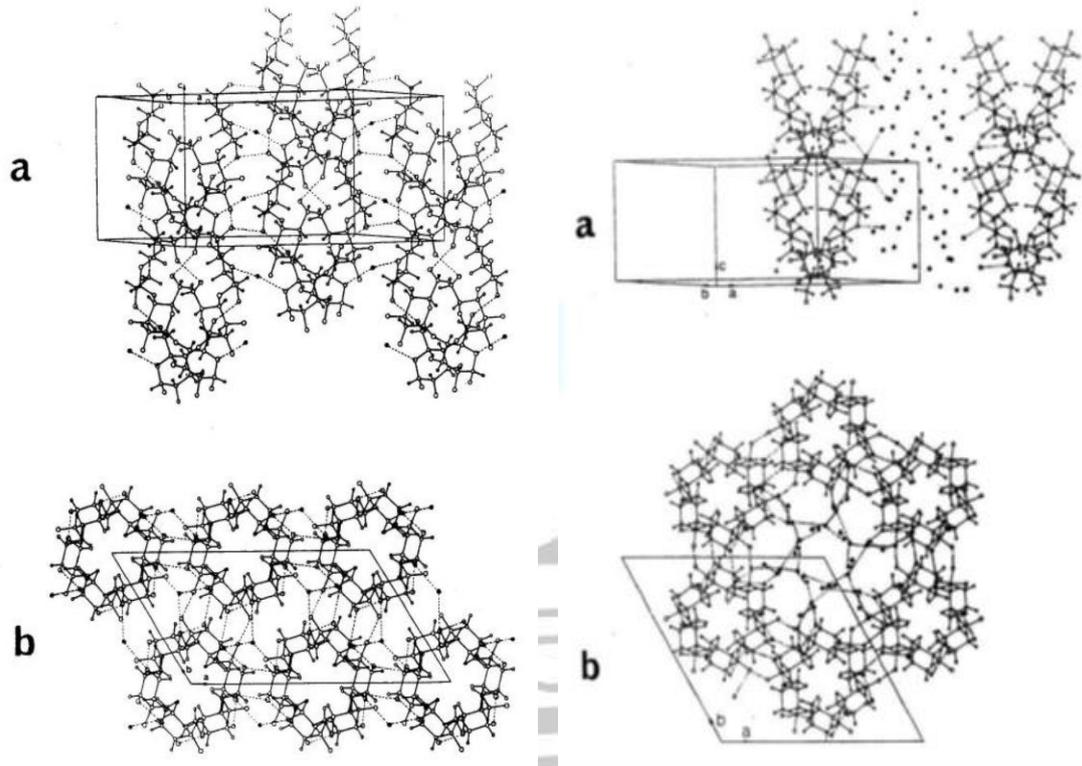


圖 2.3、A 型澱粉(左)與 B 型澱粉(右)結晶結構圖。

Fig. 2.3 A-type starch (left) and B-type (right) starch crystalline structure.

(資料來源：Imberty *et al.*, 1987；Imberty *et al.*, 1988b)

2.1.3 玉米澱粉

玉米原產地在中美洲，又稱為玉蜀黍、番麥、包粟、粟粉、珍珠米、玉高粱，屬於禾本科(*Gramineae*=*Poaceae*, Grass Family)，黎亞科(*Panicoidae*)，玉蜀黍屬(*Zea*)，其學名為 *Zea mays* L.，英文名為 maize, India corn, corn, earcorn(美)四種，為世界上三大糧食作物之一，也是澱粉當中最廣泛被應用之澱粉，常用於食用、飼料及工業之應用，玉米澱粉係由原料精選後，浸漬於亞硫酸中，再磨碎、分離、過濾及乾燥等程序所得之澱粉，其組成成分大部分為碳水化合物，約含 72.4%，澱粉結構為球狀顆粒，由直鏈澱粉及支鏈澱粉所構成，是 α -D-glucose 的聚合物，結晶的直鏈澱粉約佔 27%，由 1000~10000 個葡萄糖分子組成的直鏈多醣體，支鏈澱粉約佔 73%，為側鏈型多醣體(蔡，1994)。

玉米澱粉糊化溫度約為 62 °C，澱粉糊不具透明度及黏度適中的特性，一般玉米澱粉常添加於沙拉醬、濃汁混合物中作為增稠劑或安定劑，但未經修飾之玉米澱粉容易老化、離水、變味，因此，為了增加玉米澱粉於食品工業上的應用性，遂有修飾玉米澱粉，其能提高玉米澱粉於高溫下的穩定性、增加水合能力、耐冷凍-解凍循環等優點，且能廣泛地應用於食品加工，例如：添加於肉類產品中作為黏著劑使之成型，亦可添加於冰淇淋中以增加產品固形物含量(蔡，1994)。

2.1.4 樹薯澱粉

樹薯原產地在南美洲巴西，又稱為木薯、葛薯、木番薯，屬於大戟科(*Euphorbiaceae*)，學名為 *Manihot esculenta* Cranta 或 *M. utilissima* Pohl，英文名為 cassava、tapioca、manioc、mandioca，為世界三大薯類之一，由於樹薯不適合生食，因為樹薯去皮時，乳液中含有含氰酸糖苷(亦稱為亞麻苦苷，linamarin)，當受到酵素作用時，會游離出劇毒性氰酸(cyanic acid)，因此須經過浸水、壓榨、脫汁、加熱、乾燥等操作程序後，將氰酸去除方可食用(陳等，2008)，樹薯加工製品大多是由樹薯根部所製成的樹薯粉(亦稱為木薯粉、菱粉或生粉)，其製造流程為原料經由選別、清洗、粉碎、篩選、脫水、乾燥、篩選及包裝而得。

樹薯澱粉是由 62 %至 72 %直鏈澱粉及支鏈澱粉所組成，蛋白質和脂質含量較少(< 0.1%)(蔡，1994)，特徵為無味，澱粉糊清晰度低、糊化溫度低(約為 59-69 °C)，成本低廉供應充足，常用於食品、飼料及工業之應用，其中於食品應用上用途甚廣，例如：低糊化溫度之樹薯澱粉可用於熱不穩定性之食品或應用於烘烤製品製作出擠壓成形的小食品，但未經過修飾之樹薯澱粉於食品工業應用上常受限於不耐高溫與不耐剪切力的限制(Wongsagonsup *et al.*, 2014)，樹薯澱粉經修飾後能更耐高溫、剪切力與延長烹煮時間，其可作為增稠劑、黏結劑、

膨化劑、穩定劑、增量劑、甜味劑、調味劑載體和脂肪替代品，添加於罐頭食品、冷凍食品、焙烤食品、糖果、湯料、香腸、奶製品、肉及魚製品、嬰兒食品和飲料等食品中。



2.2 修飾澱粉

2.2.1 修飾澱粉之目的及應用

由於天然澱粉在食品工業應用上出現許多限制，例如：不耐高溫加熱殺菌、激烈的機械攪拌、低溫冷凍等加工條件，都會使澱粉理化性質受到破壞，為了改善天然澱粉在加工過程中的品質及提升產品的增稠性、黏合性、穩定性等特殊加工需求，因此，天然澱粉可以藉由適當的修飾，改變其原來特性。

修飾澱粉之定義可分為廣義及狹義，就廣義而言，為了改善天然澱粉的性質及擴大其應用範圍，利用物理、化學及酵素方法處理，在澱粉分子上引入新的官能基團或改變澱粉分子大小和澱粉顆粒性質，從而改變澱粉的天然特性，例如：糊化特性、冷凍解凍循環穩定性、凝膠力、透明性、消化性等，使其更適於食品加工之應用；狹義而言，是指以化學方法修飾之澱粉產品(張，2006)。

依照修飾澱粉方法的不同，大致上可分物理、化學及酵素方法，經由修飾後的天然澱粉，具有強化剪切力、維持黏稠物的黏度、延緩澱粉老化、承受多次凍結解凍循環等特性(廖，2001a)，因而增加於食品工業上之用途，常見於食品加工上作為結著劑、增稠劑、品質改良劑等，添加於罐頭食品、冷凍食品、素食食品、微波食品、糖果等產

品中。

2.2.2 物理修飾澱粉方法

物理修飾意指以加壓、研磨、施以剪力或照射等物理方式加以修飾澱粉，其操作過程較為繁瑣，但無化學藥品殘留疑慮，常見以物理方法修飾之澱粉包括預糊化澱粉(pregelatinized starch)、 γ 射線處理澱粉(γ -irradiation treated starch)、濕熱法處理澱粉(heat-moisture treated starch)，以下將針對各個名詞解釋及應用範圍一一做介紹。

預糊化澱粉(pregelatinized starch)

亦稱為預煮澱粉、 α -澱粉或即溶澱粉(instant starch)，是最常見的修飾澱粉，操作方法係將澱粉經過預先蒸煮、乾燥、粉碎等加工處理所製成的產品，常見預糊化澱粉方法有滾筒乾燥法(drum drying)、噴霧乾燥法(spray drying)及擠壓膨發法(extrusion cooking)，預糊化後之澱粉粒徑大小，對產品質地而言具有相當重要影響力，澱粉顆粒微細者，復水迅速、質地細緻、澱粉糊表面較具光澤，但易黏結成塊，很難分散於水溶液中；澱粉顆粒較粗者，水合速率慢而易分散，且有粒狀質感(鄭，1993)，預糊化澱粉於食品應用上具有良好的凝膠性及能迅速產生黏性，因此常作為增稠劑添加於速食、果醬、布丁等產品中，以提升產品口感。

γ 射線處理澱粉(γ -irradiation treated starch)

係由 γ 射線所產生之自由基水解澱粉分子間之化學鍵，使澱粉分子分解成較小分子之糊精，其具有降低峰值溫度及降低黏度之特性 (Zhu, 2016)。

濕熱法處理澱粉(heat-moisture treated starch)

濕熱處理可使根莖類澱粉的品型由 B 型轉變為 A 型或 A+B 型，晶體的不定形區改變成單一的螺旋型態，易與脂質形成複合物，並改變澱粉的理化性質，澱粉經濕熱處理後，能使澱粉溶解度減少，糊化溫度及糊化範圍增加(廖, 2010)。

2.2.3 化學修飾澱粉方法

以化學方法修飾澱粉是較普遍，且簡單的方法，但如果化學試劑劑量使用不當，容易產生化學藥品殘留疑慮，並對人體健康造成影響，其中經化學修飾可將澱粉分子量降低者，包括酸解澱粉(acid-modified starch)、氧化澱粉(oxidized starch)、糊精化(dextrinization)；經化學修飾將分子量增加者，包括交聯澱粉(cross linked starch)、穩定化澱粉(stabilized starch)，以下將針對各個名詞解釋及應用範圍一一做介紹。

酸解澱粉(acid-modified starch)

利用鹽酸、磷酸或硫酸於糊化溫度下作用澱粉，使非結晶區受酸

作用而分解，而結晶區則保持完整之澱粉，經酸解之澱粉，能使澱粉溶解度增加，降低膨潤力，減少回凝現象及黏度之特性(Sanguanpong, 2003)，適用於製造口香糖、果凍或軟糖等食品。

氧化澱粉(oxidized starch)

意指經由不同濃度的強氧化劑與澱粉作用而改變其性狀的澱粉，即利用氯酸鈉或次氯酸鈉通過氧化反應生成羧基和羰基，主要發生在澱粉顆粒的非結晶區，因而改變澱粉分子大小及特性(趙，2008)，氧化澱粉具有糊化溫度降低、黏度降低、溶解度提升、澄清度提升及於低溫下穩定性佳等優點，可應用於製造口香糖和軟糖等產品。

糊精化(dextrinization)

意指澱粉在高熱、低水分條件下，使澱粉分子中的配糖鍵斷裂，少量的酶可促進斷裂反應，在糊精化過程中，由於脫水、裂解及聚合，使得澱粉變為分子較小，且多支鏈的糊精(Shukla *et al.*, 1994)，通常糊精可分為三種類型，即白糊精(white dextrin)、黃糊精(canary dextrin)及英國膠(British gum)，於食品應用上，可以使用糊精當作糖衣與包覆物間作為接著劑，亦可添加於湯類、飲料中，作為增量劑，增加固形物含量，添加於調味料中具有低濕性之性質，能使產品不吸水並防止結塊。

交聯澱粉(cross linked starch)

意指具有兩個以上官能基的試劑與澱粉分子上之-OH 反應，而於分子內或分子間形成一個以上的共價鍵結，所得到更大的分子，進而強化澱粉顆粒結構，使澱粉分子更為緊密(吳，1989)，交聯澱粉具有糊化溫度上升、黏度上升、更能耐酸鹼、剪切力、延緩澱粉老化及承受多次凍結解凍循環等特性，於食品應用上常作為增稠劑或應用於酸性食品、冷凍食品及羹類食品，以賦予產品安定性及改善產品質地。

穩定化澱粉(stabilized starch)

穩定化澱粉又稱為取代澱粉，意指澱粉與單官能基反應試劑進行酯化或醚化反應時，澱粉分子中的羥基接上取代基而破壞分子內氫鍵(吳，1989)，使修飾後之澱粉糊化溫度降低、尖峰黏度增加、易膨潤及耐重複冷凍解凍循環等性質，可於食品應用上作為增稠劑或添加於冷藏冷凍食品中，以防止澱粉老化及改善產品的安定性。

2.2.4 酵素修飾澱粉方法

以酵素方法修飾澱粉，可細分為以特定酵素進行反應後所得到之產物，包括環狀糊精(cyclodextrins)、麥芽糊精(maltodextrins)及多孔澱粉(porous starch)；藉由酵素作用分解所得之一系列澱粉，包括玉米糖漿(corn syrup)、高果糖糖漿(high fructose syrup)，以下將針對各個名詞解釋及應用範圍一一做介紹。

環狀糊精(cyclodextrins)

環狀糊精是葡萄糖為單體並以 α -1,4 鍵結組成的環狀寡糖，是一種具有親水性外環與易溶於水內環的有機化合物(郭，2011)，其具有膳食纖維的功能，因此廣泛應用於低膽固醇食品中以降低血清膽固醇。

麥芽糊精(maltodextrins)

麥芽糊精亦可稱為酶法糊精或水溶性糊精，係由各種澱粉做為原料，經由水解轉化、提純及乾燥所製成，其分子量介於澱粉和澱粉糖之間，屬於低程度水解的產品(陳，2008)，麥芽糊精於食品應用上常廣泛用於奶粉中，可使產品沖調性好，不易結塊或添加於香腸和火腿等肉製品，使產品易於包裝成型。

多孔澱粉(porous starch)

亦稱為微孔澱粉(microporous starch)，意指在低於糊化溫度下，經 α -amylase 作用使澱粉內部呈現中空結構的澱粉，因多孔澱粉具有良好的吸水吸油特性，廣泛應用於奈米藥物載體或作為膠囊壁材當作吸附劑使用(唐，2015)。

玉米糖漿(glucose syrup)

玉米糖漿是指玉米澱粉經酸或酵素水解後產物的總稱，其製造過程分為三個步驟，即水解、精製和濃縮(羅，1984)，在食品用途方面，多用於製造糖果、餅乾及烘焙產品，不僅可作為抗溼劑，亦能有助於

減少砂糖用量及結晶性。

高果糖糖漿(high fructose syrup)

高果糖糖漿之生產製造乃是將原料澱粉轉成果糖，包含液化、糖化及異構化反應三個部分(李，2000)，於食品應用上範圍相當廣，常被使用於飲料類產品取代砂糖的添加，並可消除天然果汁之苦味，而添加於烘焙食品類取代砂糖，不僅能改善保濕性、降低成本也能防止老化。



2.3 電漿

為了增加澱粉於食品工業上的需求，各種修飾澱粉方法，包括物理、化學和酵素方法被廣泛使用，以改善天然澱粉結構與特性(Zhang, 2014)，傳統修飾澱粉方法容易有化學藥品殘留疑慮及操作過程繁瑣等諸多缺點；新穎的電漿修飾澱粉技術具有常壓、非熱、快速及無化學藥品殘留疑慮等優點，因此，近年來應用電漿技術修飾澱粉為被公認的新興加工技術(Deeyai *et al.*, 2010; Deeyai *et al.*, 2013)。

「電漿」一詞是一位美國化學家 Iruing Langmuir 於 1920 年做氣體放電實驗時所採用的，他發現低壓放電時管中之電離氣體具特有的振盪，從此電漿之名稱漸被普遍使用(廖，2001b)，若對物質施加高溫，溫度逐漸上升會經過固態、液態、氣態三態，繼續提高溫度達到攝氏千度時，氣體便會成為離子化的型態，而這現象即為電漿型態，日常可見電漿如環繞在太陽四周的氣體或是霓虹燈，電漿狀態為活性離子態，由於電漿的性質不同於物質的固、氣、液三態，與液晶同稱為物質之第四態(徐等，2014)。電漿(plasma)中之粒子，包括了未被外力游離之自由基(radicals)，原子(atom)或分子(molecules，總稱中性粒子 neutral particle，約占 98%)、離子(ion，約占 1%)以及游離電子(ion electrons，約占 1%)，(張，2015)，為一種離子化或部分離子化之氣體(ionized gas or partially ionized gas)之總稱，因此，電漿定義

為部分游離準電中性氣體或一種氣體金屬，以其兼具氣體特性與金屬之導電度。

2.3.1 電漿原理及種類

電漿係指利用各種形式的能量供給，在一個低壓($10^{-2}\sim 10^{-3}$ mm Hg)的系統內激發這個系統內的分子，就能促使電漿解離為離子態，產生電漿需要能量來源，一般可由電極放電或高溫熱能等方式來提供，通常以供給電能來激發電漿產生的方式較常被使用(陳，2004)。電漿產生原理是經由碰撞，藉著電子在電場中加速產生極高的動能與速度，當碰撞到氣體分子或原子時將能量傳遞過去，因為電子遠較原子、分子或氣體分子小，因此碰撞造成的結果不是增加氣體的動能，而是提高其位能(洪，1995)。物質要離子化的方法有兩種，一為在液態離子性溶劑中溶解，這種方法需要在有極性溶劑或是離子性溶劑下才可進行；二為在氣相中承受高能量(例如：電、熱、光等)使電子遠離而解離，像是放電現象(例如：極光、太陽光、霓虹燈、電弧、火光放電或是閃電等)(陳等，2004)。

電漿形式可依照能量需求和氣體離子化的程度，分為平衡電漿(equilibrium plasma)與非平衡電漿(non-equilibrium plasma)(表 2.1)，平衡電漿亦可稱為熱電漿或高溫電漿(thermal plasma)是指在大於 13332 Pa 的條件之下氣體密度較高，且有較短之平均自由徑而碰撞

頻率增加並產生能量，因此局部熱平衡電漿內部之離子能量和電子能量容易達到能量累積與平衡，平衡時溫度可高達 10000 K，有較強的能量(胡等，2015)，廣泛應用於航空部門方面，非平衡電漿亦可稱為冷電漿或低溫電漿(cold plasma)，是指小於 133.32 Pa 的條件之下有較長的平均自由徑，能量大部分落在電子上而較重的粒子並沒有獲得太多的能量，特性為電子的能量遠大於離子的能量，因此造成氣體與離子本身的溫度遠小於電子的溫度，溫度約為室溫(胡等，2015)，廣泛應用於高分子材料表面改質、廢棄處理、生醫材料殺菌、鍍膜或是半導體產業光阻去除等。電漿於分類上可分為五個類別(圖 2.4)，圖中 T_e 表示為電漿中游離電子溫度(單位分別以 eV 和 K 表示)， n_e 表示為電漿密度(單位以 cm^{-3} 表示)， n_g 表示為氣體密度(單位以 100 cm^{-3} 表示)， p 表示為氣體壓力(單位以 Torr 表示)， V_m 表示為碰撞頻率，(單位以 5 GHz 表示)，其中三類為自然電漿，包括太陽內部電漿、太陽外圍電漿與地球外圍電漿；另外兩類為人造電漿，包括人造高溫電漿與人造低溫電漿(張，2015)。

非熱電漿依照操作壓力不同，可分為低壓非熱電漿(表 2.2)和常壓非熱電漿(表 2.3)，低壓電漿需昂貴的真空系統，且樣品大小容易受真空反應腔的限制以及受到笨重真空系統的限制，因而無法製成小型可攜式的設備，例如：輝光放電(glow discharge)；常壓非熱電漿可

在常壓下進行操作，且電漿設備成本較低，相較於低壓非熱電漿，常壓非熱電漿於各種領域之應用較為廣泛，例如：介電質屏蔽放電 (dielectric barrier discharge)、電暈放電(corona discharge)及常壓噴射式電漿(atmospheric pressure jet)。本篇研究所選用之電漿為常壓非熱噴射式電漿，此電漿屬於非熱平衡、非均勻性的電漿，特色為電漿的面積小、能量較容易集中、產生臭氧的濃度較低、靜電荷累積較小、處理效率高等優點，目前廣泛應用於材料表面改質、電漿蝕刻、生醫材料殺菌等(詹等，2013)。



表 2.1、平衡電漿與非平衡電漿之比較表。

Table. 2.1 Properties of equilibrium plasma and non- equilibrium plasma.

	平衡電漿	非平衡電漿
定義	完全離子化氣體	部分離子化氣體
離子化程度	100%	$10^{-4} \sim 10^{-1}\%$
系統壓力	>1 大氣壓	≤ 1 大氣壓
電漿溫度(T_g)	>10,000K	~300K(室溫)
電子溫度(T_e)	$T_e = T_g$	$T_e/T_g = 10 \sim 100$
氣體狀態	熱平衡狀態	非熱平衡狀態

(資料來源：陳等，2013)

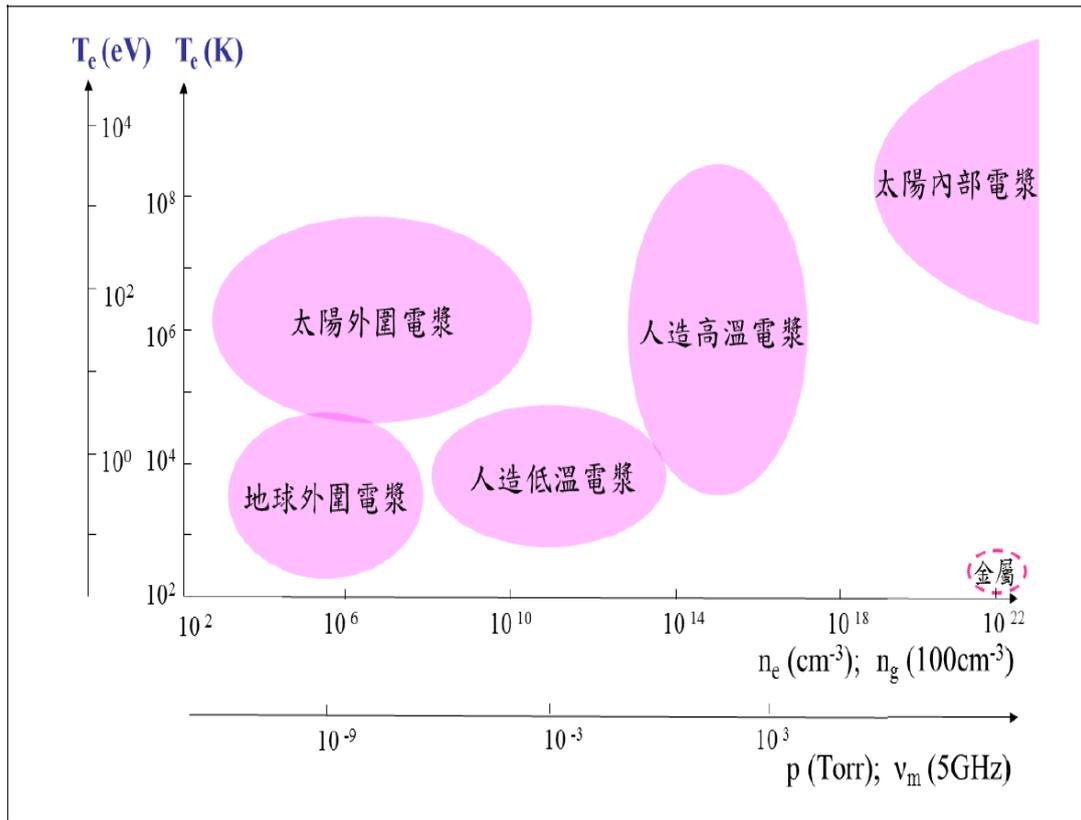


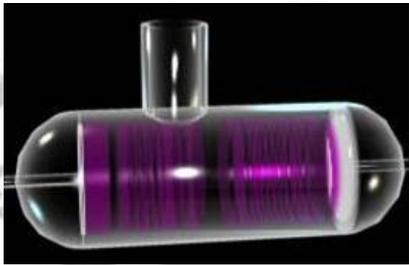
圖 2.4、電漿的分類。

Fig.2.4 Classification of plasma.

(資料來源：張，2015)

表 2.2、常見低壓非熱電漿類型。

Table. 2.2 Type of low pressure non-thermal plasma.

	低壓非熱電漿
特色	具有良好的電漿空間分布均勻性，含有多樣化的化學物性種。
電漿類型	輝光放電
示意圖	
電漿產生原理	於板狀電極的玻璃管內充入低壓氣體，當兩極間電壓較高時，稀薄氣體中的殘餘正離子在電場中加速，有足夠的動能轟擊陰極，產生二次電子，經簇射過程產生更多的帶電粒子，使氣體導電。
工業應用	高分子材料表面改質、半導體元件製造。

(資料來源：謝等，2010)

表 2.3、常見常壓非熱電漿類型。

Table. 2.3 Type of atmospheric non-thermal plasma.

	常壓非熱電漿		
特色	可於常壓條件條件下進行操作，反應腔體不受樣品大小限制，操作成本低，且有效率。		
電漿類型	介電質屏蔽放電	電暈放電	常壓噴射式電漿
示意圖			
電漿產生原理	於兩電極間加入一層或一層以上之介電材，並因為介電質存在，故電源只能使用交流電源供應器，且操作電壓較高。	採用尖端放電，一般是利用線狀或針狀電極對另一平板或管狀電極放電，放電通常集中在尖端、細線和金屬板邊緣。	兩電極一端接地一端接電源供應器，藉由高流氣體流經圓管內將電弧噴出產生穩定電漿。
工業應用	臭氧產生、廢氣處理、鍍膜。	表面改質、生醫材料殺菌。	電漿蝕刻、印刷前處理、光阻去除。

(資料來源：謝等，2010)

2.3.2 電漿設備基本組成

一般電漿設備裝置係由電源供應器、反應腔體、進氣系統及壓力量測系統所組成，電源供應器依照形式不同，可分為直流電源(direct current, DC)、交流電源(alternating current, AC)、射頻電源(radio frequency, RF)，其頻率為 13.56 MHz，是目前最普遍應用的電源，微波電源(microwave, MW)，其頻率為 2.45 GHz，具增加解離率之特性，反應腔體設計原則為符合放電形式為主，內部材料的選擇應以耐腐蝕、不易包覆氣體、表面平滑等因素作為考量，進氣系統係將氣體儲存於高壓鋼瓶內，利用管路輸送至反應腔體內，中間經過氣體流量計控制流量，壓力量測系統係由背壓(base pressure)在高真空度($\sim 10^{-5}$ torr)與工作壓力在數 torr 到 0.1 torr 之間，此兩種壓力量測計需分開裝置。本篇研究所選之電漿設備為常壓非熱噴射式電漿(圖 2.5)，其具低溫能使樣品於處理過程不易因高溫影響而破壞樣品性質，且具低壓電漿之空間分布均勻特性，應用範圍相當廣泛，例如：表面改質和蝕刻等(張等，2013)。

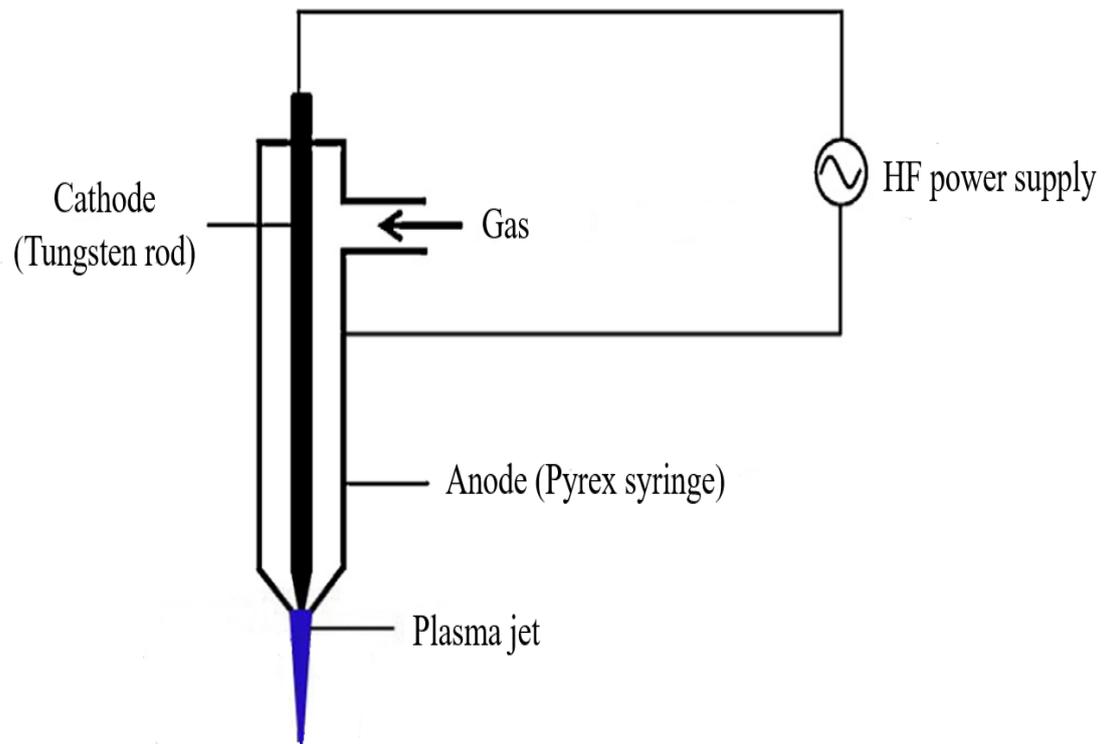


圖 2.5、常壓噴射式電漿設備系統示意圖。

Fig.2.5 Schematic diagram of non-thermal atmospheric plasma jet.

(資料來源：Wongsagonsup *et al.*, 2014)

2.3.3 電漿修飾澱粉機制

電漿可以於短時間內改變澱粉的性質，例如：酸鹼值、透光度和表面型態等，是一種迅速、無汙染，且不需化學藥品即可達成澱粉修飾之方法，電漿的產生相當複雜，這是由於電漿不是熱、光、放射線之類單色(monochromatic)能源(陳等, 2004)，其產生主要是由帶高能量之電子碰撞離子化反應(electron impact ionization)，再利用電極放電來激發氣體分子，在此過程中並非所有的原子或氣體分子都能夠因電子撞擊而形成離子，大部分的氣體分子只能被提升到不穩定的高能階狀態，之後這些不穩定的氣體分子會迅速回到低能階的位置，而呈現穩定的狀態。電漿表面處理是於反應腔內通入各種不同工作氣體(例如：空氣、氧氣、氫氣等)，使氣體分子因電子撞擊，產生活化性反應，當固體樣品暴露於此狀態下，樣品表面受活化氣體之影響而改變樣品表面特性，因通入不同氣體而有不同反應產生，例如：由於活性氣體分子將表面之較低結合鍵打斷的分解性反應，使表面因殘留自由基而活化，並交聯產生 C=O、C-OH 之極性官能基或因分子相互結合而沉積產生一層新的薄膜(陳等, 2004)。

電漿於澱粉表面修飾機制，可分為三種類型：

1. 交聯反應(crosslinking reaction)：形成電漿期間會產生自由基和電子，利用電漿活化後產生的活性物質能使澱粉發生交聯反應(圖

2.6)，交聯反應的位置於澱粉分子聚合物(C-OH)之間，此聚合物於還原端之間發生裂解，且交聯反應過程由於水分子的去除，使 C-OH 之間產生新的糖苷鍵(C-O-C)(Thirumdas *et al.*, 2017b)，經交聯反應後之澱粉可提高澱粉穩定性。

2. 解聚反應(depolymerization reaction)：解聚反應過程中電漿所產生的離子扮演相當重要的角色，高能量的離子撞擊澱粉分子使直鏈澱粉與支鏈澱粉側鏈發生解聚反應(圖 2.7)，並產生較小的澱粉分子片段(Thirumdas *et al.*, 2017b)，澱粉發生解聚反應的程度會依據電漿產生的活性物質、自由基、離子濃度、工作氣體、澱粉性質與形態等因素而有所不同。
3. 蝕刻反應(etching reaction)：蝕刻為表面現象，是由電漿所產生的活性物質去轟擊樣品表面所產生的反應(圖 2.8)，澱粉表面蝕刻反應的差異會取決於離子碰撞澱粉表面能量大小和電漿密度等因素而有不同的蝕刻效果(Thirumdas *et al.*, 2017b)，澱粉表面產生蝕刻反應能使水分子更容易地滲入於澱粉顆粒，進而增加澱粉親水性及提升澱粉對水分的吸收率。

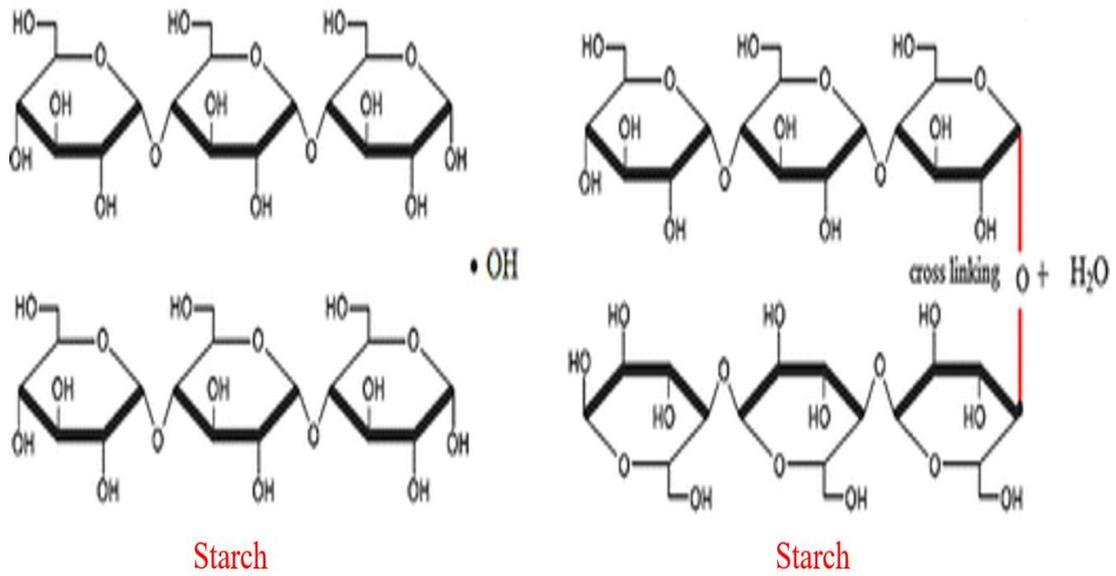


圖 2.6、電漿修飾澱粉機制圖(交聯反應)。

Fig.2.6 Mechanism diagram of plasma modified starch (crosslinking reaction).

(資料來源：Thirumdas *et al.*, 2017b)

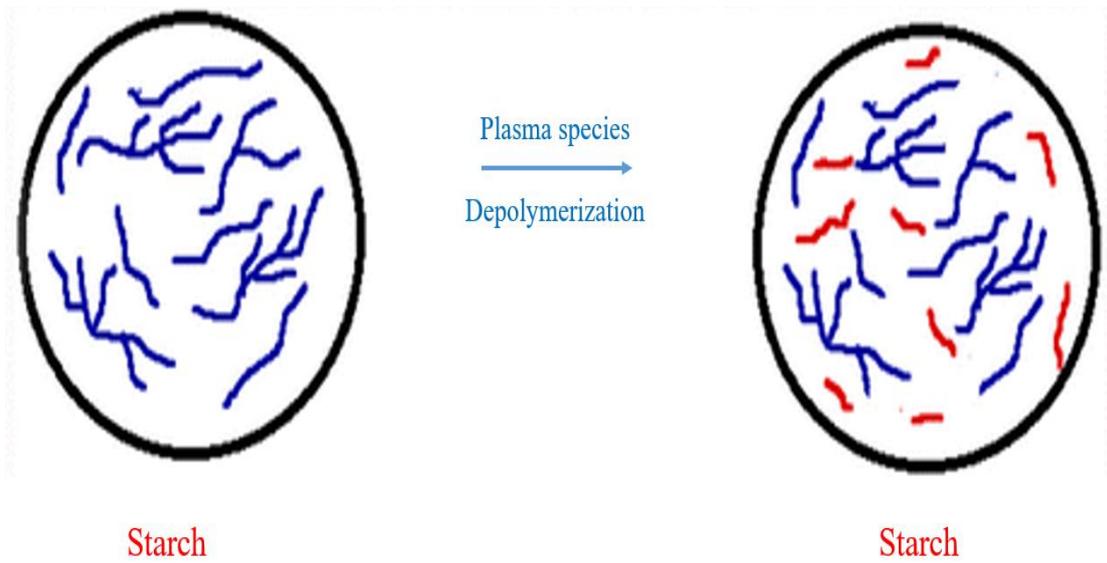


圖 2.7、電漿修飾澱粉機制圖(解聚反應)。

Fig.2.7 Mechanism diagram of plasma modified starch (depolymerization reaction).

(資料來源：Thirumdas *et al.*, 2017b)



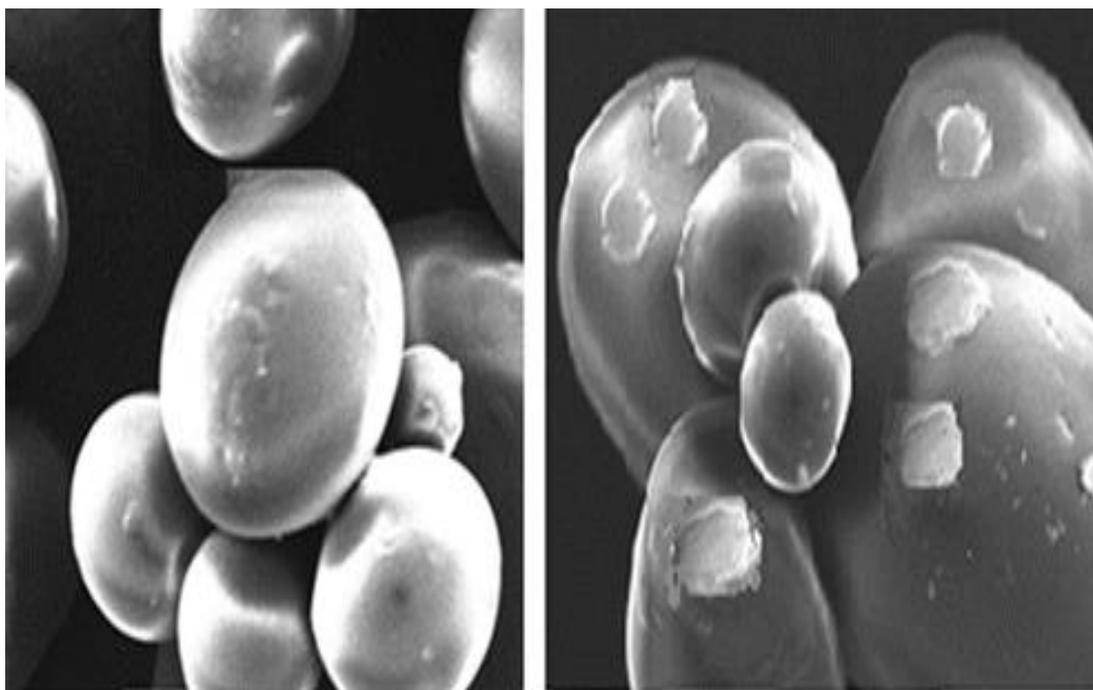
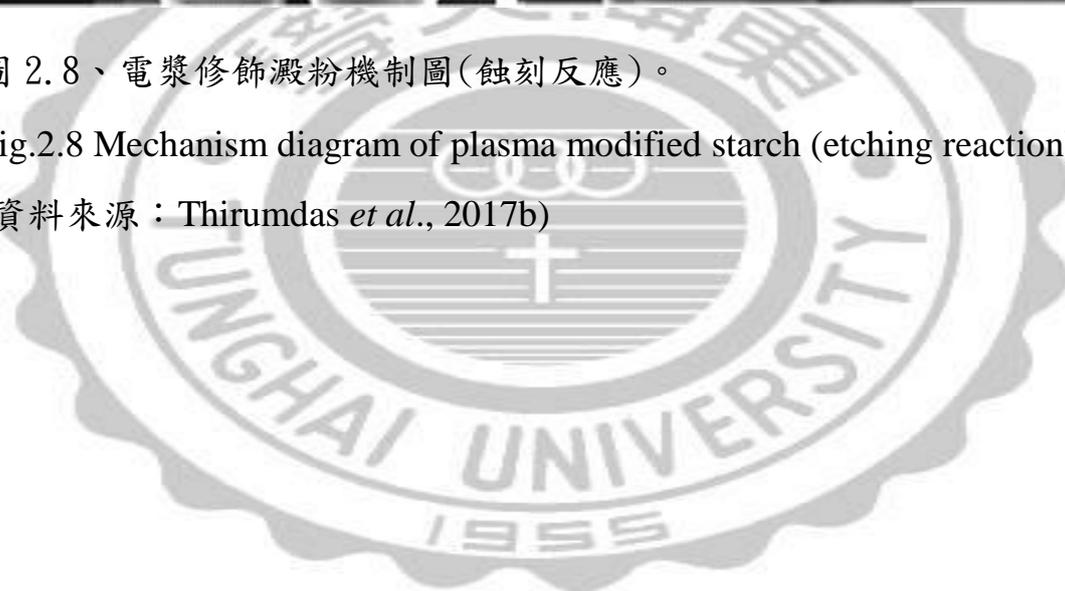


圖 2.8、電漿修飾澱粉機制圖(蝕刻反應)。

Fig.2.8 Mechanism diagram of plasma modified starch (etching reaction).

(資料來源：Thirumdas *et al.*, 2017b)



2.3.4 電漿技術於澱粉修飾之應用

電漿具有常溫、操作快速、環保、無化學藥品殘留和適用性廣等優點，為新穎的澱粉修飾方法之一，有關電漿修飾澱粉之應用，整理文獻如下：

1. 電漿技術於玉米澱粉修飾之應用：

廖(2001b)以低壓電漿處理糯性玉米澱粉，電漿參數為電壓 2 kV，電流 1 mA，處理時間 30 min，探討不同工作氣體，包括氦氣、氬氣及氧氣對糯性玉米澱粉表面結構之影響，藉由掃描式電子顯微鏡觀察發現，經由氦氣處理後的糯性玉米澱粉顆粒表面較不平整，且明顯凹陷；經氬氣處理者，表面似乎有脆裂情形；經氧氣處理者，則可明顯發現許多圓形小空洞，可能原因為電漿造成之氧化現象。電漿參數於電壓 2 kV，電流 1 mA，處理時間 30 min，工作氣體為空氣，以低壓電漿處理樹薯澱粉、玉米澱粉及高直鏈玉米探討不同澱粉經電漿處理後表面結構之影響，結果顯示，澱粉於掃描式電子顯微鏡觀察下，隨澱粉顆粒種類不同，澱粉顆粒表面則會產生不同變化，樹薯澱粉顆粒表面凹陷面積大，玉米澱粉表層小孔洞明顯，高直鏈玉米澱粉改變程度不明顯，經電漿處理後，造成根莖類澱粉與禾穀類澱粉於顆粒表面結構有所差異，其原因為澱粉顆粒對電漿之感受性不同。

Bie 等(2016)利用介電質電漿處理玉米澱粉，電漿參數為電壓 50 V，電流 1.5 A，電極間距 6.5 mm，工作氣體為空氣，處理時間分別為 1、5、10 min，探討玉米澱粉於不同處理時間對澱粉顆粒型態與特定分子結構之影響，結果顯示，玉米澱粉經電漿處理後，澱粉分子產生降解反應，澱粉顆粒表面型態發生變化；電漿處理期間玉米澱粉之特定官能基，O-H、C-H、CH₂、C-O-C、C-O 及 C-C 均沒有顯著變化，羰基(C=O)則有顯著變化，表示玉米澱粉顆粒表面澱粉分子發生氧化反應。

2. 電漿技術於樹薯澱粉修飾之應用：

Wongsagonsup 等(2014)利用常壓非熱噴射式電漿處理樹薯澱粉，電漿參數為頻率 600 MHz，電極間距 1 cm，工作氣體為氫氣，處理時間 5 min，功率 50 及 100 W，分別處理兩種型式之澱粉，即顆粒澱粉(granular starch)及熟澱粉(cooked starch)，探討不同功率對樹薯澱粉透明度和顯微鏡觀察之影響，結果顯示，顆粒澱粉經電漿功率 50 W 處理後，透明度從 34.9 % 下降至 32.6 %，熟澱粉經電漿功率 100 W 處理後透明度從 75.0 % 下降至 72.8 %，表示樹薯澱粉於電漿處理期間發生交聯反應(cross-linking)，導致澱粉透明度下降；從光學顯微鏡下觀察澱粉糊結構，結果顯示，未經電漿處理之樹薯澱粉經由糊化後，可完全地溶解，經電漿處理功率 50 W 及 100 W 之樣品形成高

度交聯的效應，藉由澱粉修飾機制得知，受電漿處理期間所輸入的功率不同，經處理功率 50 W 的顆粒澱粉和經處理功率 100 W 的熟澱粉，澱粉會發生交聯反應，經處理功率 100 W 的顆粒澱粉和經處理功率 50 W 的熟澱粉，澱粉會發生解聚反應(depolymerization)。

3. 電漿技術於小麥澱粉修飾之應用：

Bahrami 等(2016)利用常壓電漿修飾小麥澱粉，電漿參數為頻率 9 kHz，工作氣體為空氣，探討不同電壓(15、20 V)及處理時間(60、120 sec)對小麥澱粉脂肪含量和蛋白質含量之影響，結果顯示，將小麥澱粉中的脂質萃取分餾成不同的脂質類別，包括非極性脂質、游離脂肪酸、醣脂質及磷脂質，小麥澱粉經電漿處理電壓 20 V、時間 120 sec 時，非極性脂質和醣脂質與控制組相比，無顯著差異，游離脂肪酸和磷脂質與控制組相比，有顯著差異，其原因為游離脂肪酸和磷脂質容易氧化，且不穩定；小麥澱粉中總蛋白質含量從 25.2 至 25.5，無顯著差異，其原因為小麥澱粉中總蛋白質含量與氧化程度無關。

4. 電漿技術於米修飾之應用：

Chen 等(2012)利用低壓電漿處理糙米，電漿參數為電流 1.2 mA，處理時間 30 min，探討不同電壓(1、2、3 kV)對糙米水合特性、烹煮特性、質地特性和顯微鏡觀察之影響，結果顯示，將電漿處理後之糙米浸泡於水中 5 小時，水分吸收率約從 12 %增加至 24.78 %，糙米

經電漿處理後糙米顆粒表面產生裂縫，其能加速糙米對水分的吸收率 (water uptake) 及減少樣品烹煮時間 (cooking time)；糙米經電漿處理電壓 3 kV 時，硬度 (hardness) 從 29.1 下降至 24.83，膠性 (gumminess) 從 15.2 下降至 11.0，咀嚼性 (chewiness) 從 11.0 下降至 8.5，表示糙米經電漿處理後，不僅質地能獲得改善，且能更容易地咀嚼。

Sarangapania 等 (2015) 利用低壓電漿處理蒸穀米，電漿參數為頻率 13.56 MHz，電極間距 3 cm，工作氣體為空氣，探討不同功率 (30、40、50 W) 及處理時間 (5、10、15 min) 對蒸穀米水分吸收率、質地分析和接觸角觀察之影響，結果顯示，蒸穀米經電漿處理時間 15 min，功率 30 W 時，蒸穀米水分吸收率從 19 % 增加至 28 %；功率 40 W 時蒸穀米水分吸收率從 20 % 增加至 34.5 %；功率 50 W 時蒸穀米水分吸收率從 22 % 增加至 36.5 %，表示電漿處理期間破壞蒸穀米表面結構與增加蒸穀米對水的吸收，其能減少樣品蒸煮時間高達 8 min，蒸穀米經電漿處理功率 50 W、時間 15 min，硬度 (hardness) 從 24.50 下降至 12.36；黏性 (stickiness) 從 0.41 增加至 0.65，表示電漿處理過後的蒸穀米質地特性皆能獲得改善，蒸穀米經電漿處理功率 50 W、時間 15 min，接觸角 (contact angle) 從 91.67 下降至 69.70，表示蒸穀米經電漿處理後能提高對水分的吸收率與減少烹煮時間。

Thirumdasa 等 (2015) 利用低壓電漿處理巴斯馬蒂大米 (Basmati

rice，即印度香米)，電漿參數為頻率 13.56 MHz，電極間距 3 cm，探討不同功率(30、40 W)及處理時間(5、10 min)對巴斯馬蒂大米表面結構觀察和烹煮特性之影響，結果顯示，巴斯馬蒂大米經電漿處理功率 40 W、時間 10 min 時，藉由掃描式電子顯微鏡觀察巴斯馬蒂大米結構發現，澱粉顆粒表面出現裂縫與凹陷，表示電漿處理期間巴斯馬蒂大米表面產生蝕刻現象(etching)，其能增加巴斯馬蒂大米對水分的吸水率(water uptake)及減少烹煮時間(cooking time)；巴斯馬蒂大米之蒸煮時間從 20 min 減少至 13 min，其與蝕刻現象具有關聯性。

Sarangapani 等(2016)利用低壓電漿處理蒸穀米粉，電漿參數為頻率 13.56 MHz，電極間距 3 cm，工作氣體為空氣，探討不同功率(30、40、50 W)及處理時間(5、10、15 min)對蒸穀米粉水合特性、凝膠水合特性和熱分析之影響，結果顯示，蒸穀米粉水合特性之保水能力(water holding capacity, WHC)、水結合能力(water binding capacity, WBC)及油保持能力(oil holding capacity, OHC)，經電漿處理功率 50 W、時間 15 min 時，WHC 從 1.78 增加至 1.89；WBC 從 2.04 增加至 2.40；OHC 從 0.86 增加至 1.39，皆顯著上升，這是由於蒸穀米粉於電漿處理期間會產生離子、原子、自由基等物質，這些物質會誘導澱粉分子破壞或降解並於澱粉表面產生蝕刻現象，期能提高蒸穀米粉之水合特性，蒸穀米粉凝膠水合特性之水分溶解率(water solubility

index, WSI)、膨脹力 (swelling power, SP) 及水分吸收率 (water absorption index, WAI), 經電漿處理功率 50 W、時間 15 min 時, WSI 從 1.83 增加至 1.91, 這是由於蒸穀米粉發生解聚作用, 產生低分子量的直鏈澱粉和支鏈澱粉片段; SP 從 4.62 下降至 4.13, 這是由於蒸穀米粉成分中含有蛋白質和脂質的成分, 蒸穀米粉中的蛋白質會降低水的膨脹力, 脂質可與直鏈澱粉形成脂質複合物, 因而抑制澱粉顆粒膨脹; 樣品經電漿處理功率 40 W、時間 10 min 時, WAI 從 4.18 增加至 4.56, 但在提升電漿處理功率至 50 W, 時間 15 min 時, WAI 下降至 4.25, 這是由於提高處理功率使蒸穀米粉損壞程度提升, 因此蒸穀米粉發生交聯反應, 使 WAI 會下降; 蒸穀米粉經電漿處理功率 50 W、時間 15 min 之熱分析結果, 起始糊化溫度(T_0)從 72.51 增加至 75.82, 表示蒸穀米粉於電漿處理期間發生交聯反應, 糊化焓(ΔH)從 7.90 下降至 7.47, 這是由於本篇研究所選用的工作氣體為空氣, 空氣中含有氧氣的成分, 氧氣能有效破壞澱粉並分解澱粉, 因此能降低糊化焓。

Chen 等 (2016) 利用低壓電漿處理糙米, 電漿參數為電流 1.2 mA, 工作氣體為空氣, 處理時間 10 min, 探討不同電壓(1、2、3 kV)對糙米發芽率、 α 澱粉酶含量和抗氧化能力之影響, 結果顯示, 糙米經電漿處理電壓 3 kV、時間 10 min 時, 糙米經過 24 小時後, 發芽率從

40 %增加至約 62 %，糙米之 α 澱粉酶含量增加至 162 %，抗氧化能力之 ABTS 從 6.71 增加至 10.54 mg Trolox eq/g；DPPH 從 11.9 增加至 20.6 mg Trolox eq/g，抗氧化活性皆有顯著增加，表示低壓電漿能有效地改變糙米發芽時間及抗氧化能力。

Lee 等(2016)利用介電質電漿處理糙米，電漿參數為頻率 15 kHz，功率 250 W，電極間距 20 mm，探討不同處理時間(5、10、20 min)對糙米顏色、pH 值與水分吸收率之影響，結果顯示，糙米顏色之亮度從 56.89 增加至 58.28，有顯著增加，糙米烹煮期間糊化溫度增加，使糙米呈較透光的狀態，因而增加糙米亮度；糙米經電漿處理時間 20 min 時，pH 值從 7.18 下降至 7.11，有顯著下降，其原因為電漿處理期間會產生酸性物質，例如： NO 、 O 和 O_3 ，這些物質會使樣品 pH 值下降；糙米於浸泡時間 5 hr 條件下，水分吸收率從 7.30 增加至 24.42，有顯著增加，糙米經電漿處理後，水份能更容易地穿透米糠層結構，進而減少糙米的烹煮時間。

Thirumdas 等(2017a)利用低壓電漿處理大米，電漿參數為頻率 13.56 MHz，電極間距 3 cm，工作氣體為空氣，探討不同處理時間(5、10 min)和功率(40、60 W)對大米直鏈澱粉含量、碘-藍色值和澱粉水解率之影響，結果顯示，大米經電漿處理時間 5 min、功率 60 W 時，直鏈澱粉含量從 29.93 % 下降至 22.83 %，其原因為電漿所產生的活

性物質去撞擊直鏈澱粉鏈，導致澱粉發生解聚反應；碘-藍色值從 0.10 增加至 0.13，其原因為澱粉顆粒表面產生蝕刻現象，使化學品更容易滲入澱粉分子中；大米經電漿處理時間 10 min、功率 60 W 時，澱粉水解率從 91 % 下降至 87 %，其為原因為電漿處理期間澱粉發生交聯反應。

綜觀上述文獻討論，可發現電漿技術於澱粉修飾之應用，能有效地修飾澱粉的物理特性，例如：縮短烹飪時間、減少烹飪損失、增加水分吸收、提供良好質地品質、提高產品營養價值等；因此，此項技術確有其可行性與技術優勢，且相關的研究正蓬勃發展中。



第三章、材料與方法

本章節將介紹所有在研究中所使用之實驗樣品、實驗試藥、實驗儀器設備及電漿修飾澱粉效果評估方法，包含 pH 值、熱分析、傅立葉轉換紅外線分析儀、透明度、黏度及掃描式電子顯微鏡觀察。

3.1 實驗樣品

本實驗所選用之澱粉樣品皆為食品級澱粉，玉米澱粉購自日正食品工業股份有限公司(新北市，台灣)，樹薯澱粉購自耆盛企業股份有限公司(新北市，台灣)，實驗樣品皆放置於相對濕度 50 % 乾燥箱儲存。

3.2 實驗試藥

1. 溴化鉀(potassium bromide, KBr)純度 99~101 %，SHOWA，Japan。
2. 空氣(air)純度 100 %，東洋氣體有限公司，台中，台灣。

3.3 實驗儀器設備

3.3.1 電漿系統

1. 可調式常壓非熱電漿操作平台(電漿噴出直徑 4 mm，噴嘴移動速

度 10-100 mm/sec，電壓 220 V，電流 20 A，頻率 20 kHz)(暉盛科技股份有限公司，台南，台灣)。

2. 常壓非熱電漿噴嘴模組(暉盛科技股份有限公司，台南，台灣)。

3. 常壓非熱電漿電源控制器(CJ160910-162，暉盛科技股份有限公司，台南，台灣)。

3.3.2 其他儀器設備

1. 電子分析天平(BL 120S, Sartorius，台灣哈那精密股份有限公司，台北，台灣)。

2. 超音波洗淨器(5510R-DTH，程揚儀器有限公司，台中，台灣)。

3. 恆溫循環水槽(CY-130，程揚儀器有限公司，台中，台灣)。

4. 微量分注器(Model P1000、P5000, Gilson Pipetman Connecticut, USA)。

5. 電子防潮箱(TMC-75，大同，台北，台灣)。

6. 烘箱(光勝儀器製造所，台北，台灣)。

7. 酸鹼度計，pH meter (inoLab pH Level 1，上泰儀器股份有限公司，台中，台灣)。

8. 紫外光光譜分析儀(GENESYS 10S UV-Vis，上泰儀器股份有限公司，台中，台灣)。

9. 旋轉式流變儀(Dynamic Analyzer II，Rheometrics，USA)。

10. 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀(IRPrestige-21，Shimadzu，Japan)。
11. 示差掃描熱析儀(Pryis 1 DSC 7，PerkinElmer，USA)。
12. 掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-6500F，Japan)。

3.4 實驗架構

本研究以常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉，並於不同電漿參數(處理時間與電壓)條件下處理澱粉，再將經電漿修飾後之樣品分析其理化特性，詳細實驗架構如下(圖 3.1)。



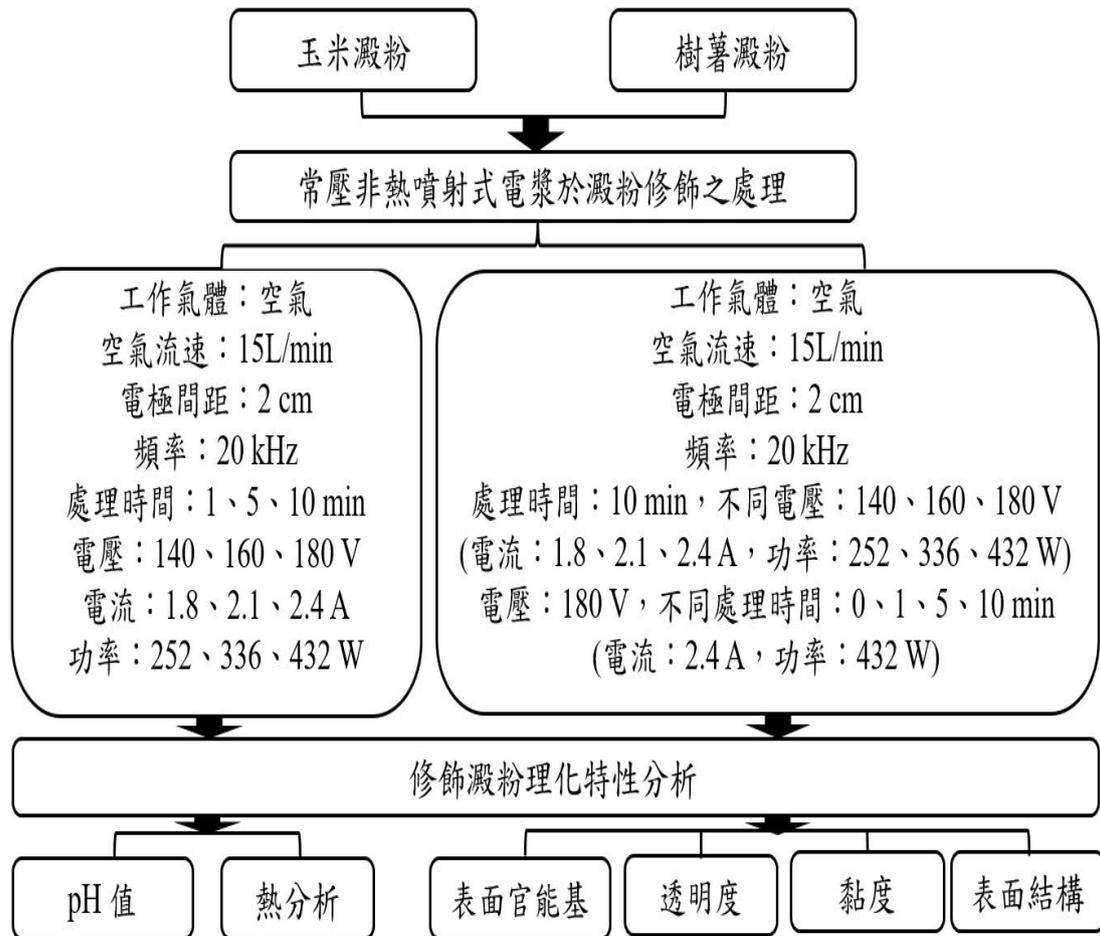


圖 3.1 實驗架構。

Fig.3.1 Framework for this study.

3.5 澱粉樣品之製備

將 0.4 克澱粉(玉米澱粉與樹薯澱粉)及 1.6 毫升蒸餾水置於培養皿內，使澱粉濃度為 20 %，再使用超音波洗淨器震盪澱粉溶液，設定參數功率為 135 W，玉米澱粉震盪 5 min，樹薯澱粉 15 min 使澱粉溶液混合均勻後(震盪澱粉溶液目的為使澱粉與蒸餾水能混合均勻，依照不同澱粉性質，震盪時間會有所差異)，進行電漿處理。

3.6 電漿系統操作方法

本研究應用常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉，設備系統分為三大部分，包括可調式常壓非熱電漿操作平台、常壓非熱電漿噴嘴模組及常壓非熱電漿電源控制器(圖 3.2 及圖 3.3)。

操作方法係先於可調式常壓非熱電漿操作平台內使用教導盒設定所需電漿參數模式，以單點點膠模式設定噴嘴所在的 XY 軸座標位置(X 軸為線段開始位置，Y 軸為線段結束位置)，Z 軸設定 2 cm(Z 軸為噴嘴與樣品間距)，區域塗佈模式選擇矩形塗佈，移動速度為 30 mm/sec，設定好參數後即可將樣品(玉米澱粉與樹薯澱粉)放置於常壓非熱電漿操作平台內，開啟氣體鋼瓶(空氣)，氣體流速為 15 L/min，再開啓常壓非熱電漿電源控制器，藉由常壓非熱電漿電源控制器內的調壓器、增壓器至線流穩定器產生穩定電流後，於噴嘴產生電漿。

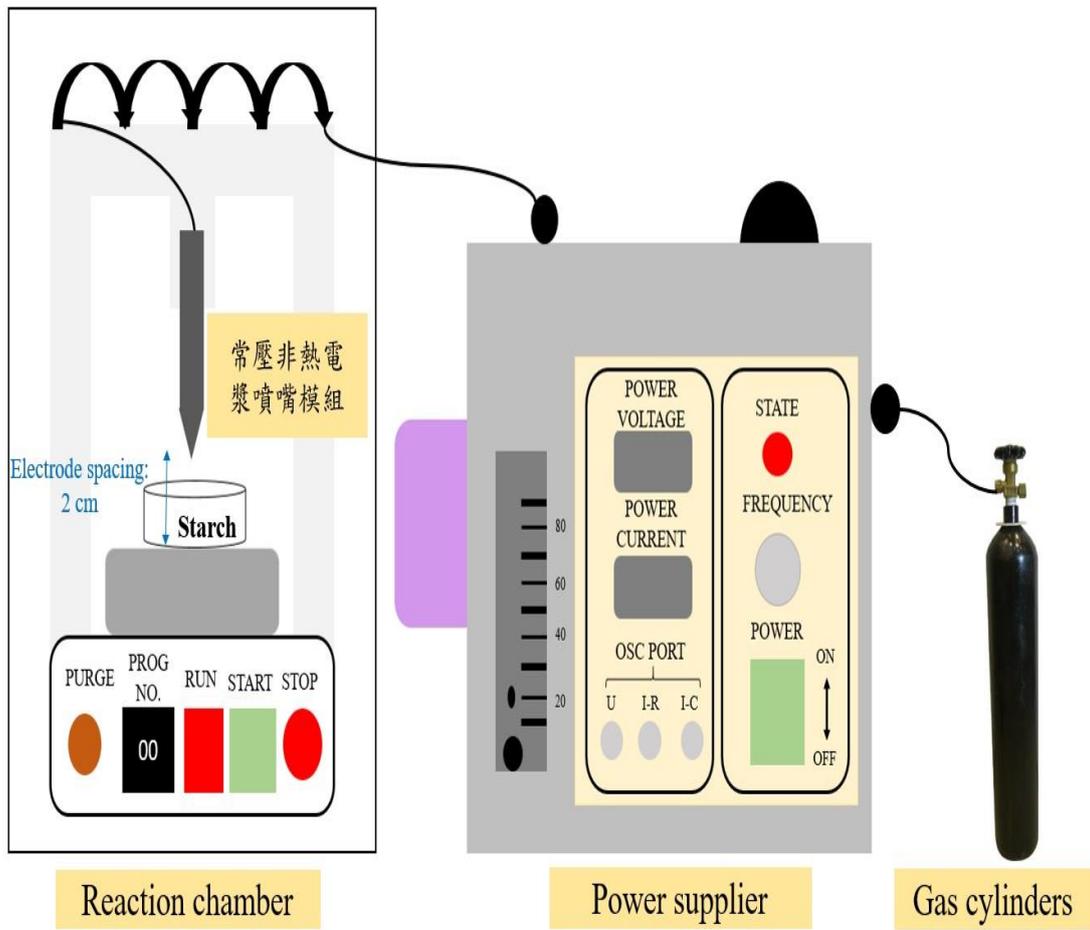
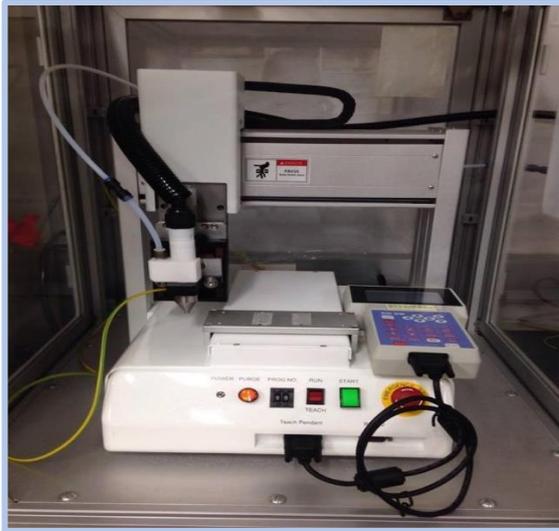
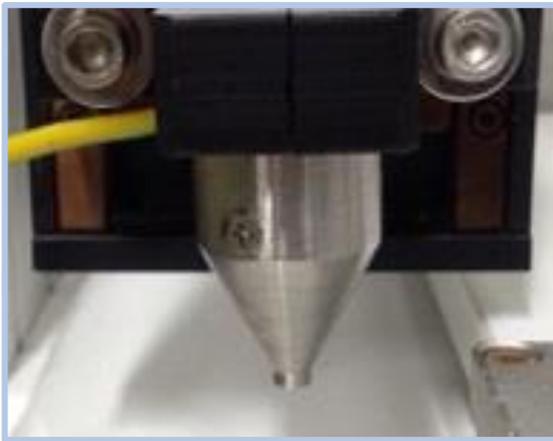


圖 3.2 常壓非熱噴射式電漿設備系統示意圖。

Fig. 3.2 Schematic diagram of non-thermal atmospheric plasma jet.



(A)可調式常壓非熱電漿操作
平台



(B)常壓非熱電漿噴嘴模組



(C)常壓非熱電漿電源控制器

圖 3.3 常壓非熱噴射式電漿設備系統實體圖。

Fig. 3.3 Entity diagram of non-thermal atmospheric plasma jet.

3.7 電漿處理澱粉之操作參數

本研究為應用常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉與樹薯澱粉，並分別探討不同電漿操作參數對於電漿修飾澱粉理化特性之影響，電漿操作參數為電極間距 2 cm，以空氣作為工作氣體，氣體流速 15 L/min，頻率 20 kHz，處理時間分別為 1、5、10 min 與電壓分別為 140、160、180 V。

3.8 澱粉之乾燥

將電漿處理後之 0.4 克澱粉樣品，放置於溫度 40 °C 烘箱內進行乾燥 24 小時，再將乾燥後之澱粉樣品放置於相對濕度 50 % 防潮箱內儲存，以便後續理化特性之分析。

3.9 電漿修飾澱粉效果評估

3.9.1 pH 值

pH 計使用前先以蒸餾水清洗 pH 計之電極後，以吸水紙拭淨，再以 pH 7 及 pH 4 之標準液分別校正，本研究參考廖(2001b)文獻，取澱粉樣品 50 毫克置於 10 毫升去離子水中，以磁石攪拌器攪拌 5 min 後，利用 pH 計測量樣品 pH 值，實驗進行三重覆，並求其平均值。

3.9.2 熱分析

示差掃描熱分析原理係將樣品置於一個可透過程式控制升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入氮氣、氧氣等環境氣體，當樣品發生蒸發、融熔、結晶、分解、脫水等相變化時，會伴隨能量的吸熱或放熱變化，而藉由能量隨溫度或時間的變化情形進行澱粉糊化特性之觀察，本研究參考 Wongsagonsup 等(2014)人文獻，將澱粉與蒸餾水以 1:3(W:W) 比例混合後，使用示差掃描熱分析儀，將樣品放置於熱分析儀專用鋁盤中，鋁盤密封後放在室溫下平衡 1 小時，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率，將樣品從 25°C 加熱至 100°C ，並以密封空鋁盤作為對照組，測定糊化吸熱峰的糊化起始溫度(onset temperature, T_{O})、糊化尖峰溫度(peak temperature, T_{p})、糊化終止溫度(completion temperature, T_{c})和糊化焓(ΔH)，實驗進行三重覆，求其平均值。

3.9.3 傅立葉轉換紅外線光譜分析

化合物分子之組成原子是由化學鍵結合而成，原子與原子之間的鍵會產生彎曲振動或是伸縮振動，當振動的能量與紅外線能量相同時，則會有紅外線光譜訊號(Infrared spectrum, IR)產生，因此紅外線吸收光譜為化合物官能基有利的依據，本研究所使用的傅立葉轉換紅外線光譜分析儀波長範圍為 4000 cm^{-1} 至 400 cm^{-1} ，主要功能為針對有

機化合物之鑑定與辨別，因此，傅里葉轉換紅外線光譜儀可用來量測樣品的分子結構、特定官能基、振動鍵或轉動鍵的性質，同時透過紅外線光譜可以鑑定或分析某一化合物分子結構存在與含量，由於傅立葉轉換紅外線光譜分析儀可直接用於固體及液體樣品之測試，而粉末狀之樣品則需先製成錠劑，才能進行測試，故本研究參考閻(2014)文獻加以修改，澱粉與溴化鉀以 1 比 10 比例於研鉢內研磨成細粉後，置於壓錠器壓成錠劑，再以溴化鉀 (KBr) 作為標準品，進行光譜數據校正，其設定參數為掃描次數 4 cm^{-1} 的 64 次光譜分辨率，掃描範圍 4000 cm^{-1} 至 400 cm^{-1} ，實驗進行三重覆。

3.9.4 透明度

紫外光光譜分析儀係利用可見光及紫外光之燈管做為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，使成單一，且特定波長之光線，而後射入樣品管中之空白水樣品，最後射入光電管中將光能轉換為電器訊號，藉由樣品及空白水樣品間所吸收之光能量差，使樣品中某一待測物質在某個波長下有最佳的吸光值。本研究參考 Wongsagonsep 等(2014)文獻，於 50 毫升離心管內配置 1 %濃度的澱粉溶液(0.25 g 澱粉溶於 25 mL 蒸餾水)，混合均勻，置於沸水中加熱 30 min，加熱期間每隔 5 min 震盪樣品一次，加熱 30 min 後，將樣品放置室溫冷卻 10 min，以去離子水作為空白

組，將紫外光光譜分析儀設定波長 650 nm(Craig *et al.*, 1989)以測定樣品透光度(%T)，實驗進行三重覆，並求其平均值。

3.9.5 黏度

澱粉的流變性質與食品品質、加工操作條件和產品接受度而言密切相關，黏度是食品流變性質中相當重要的性質之一，流變性質是指由外界施力於材料所產生的流動形變，在外力移除後，不會回復到受力前的形狀，外界施加於材料的力轉變成材料的黏滯熱，此為材料的黏性，用來測量材料流變性質的儀器為流變儀，流變儀測量的原理為將待測材料置於已知的簡單流場中，給予刺激後測量其響應，黏度則是指材料流體受外力作用使其流動的阻力(陳，2000)，影響黏度常見的因子包括壓力、溫度、分子量及剪切速率等，依據流體(fluid)特性的不同，可分為牛頓流體(Newtonian fluids)與非牛頓流體(non-Newtonian fluids)，非牛頓流體可再細分為賓漢流體(bingham plastic)、假塑性流體(pseudoplastic fluid)及膨脹性流體(dilatant fluid)三種，其中牛頓流體係指在受力的情況下，隨剪切應力與剪切速率增加，黏度並不會受到影響，賓漢流體係指當流體在流動之前，須先克服最低之剪切力，假塑性流體係指隨剪切速率增加黏度會有所降低，膨脹性流體係指隨剪切速率增加黏度亦會增加。本研究參考 Bie 等(2016)文獻加以修改，於 50 毫升離心管內配置 8 %濃度的澱粉溶液，混合均勻，

置於沸水中加熱 30 min，加熱期間每隔 5 min 震盪樣品一次，加熱 30 min 後，將樣品放置室溫冷卻 10 min，以旋轉式流變儀 (Rheometrics RDA2) 測量澱粉之黏度，其拋棄式平行板夾具(上)為 25 mm，拋棄式杯槽狀平行板夾具(下)為 40 mm，測試溫度 25 °C，剪切速率 1-500 s⁻¹，樣品在測試之前於剪切速率 1 s⁻¹下平衡 10 秒，實驗進行三重覆，並求其平均值。

3.9.6 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡原理是利用電子槍產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃描線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃描，可用於觀察樣品的表面結構，由於本研究的樣品為澱粉，其屬於不良導體，因此利用掃描式電子顯微鏡進行樣品表面結構觀察時，需在真空狀態下將樣品表面進行鍍膜處理，以避免電荷累積，影響圖像品質，本研究參考 Zhong 等(2012)文獻，取少量已乾燥後之澱粉樣品(玉米澱粉及樹薯澱粉)，依照常規處理方式以雙面膠帶固定於載台上，並以電壓 10 kV，放大倍數 3000X 及 5000X 之條件下利用掃描式電子鏡觀察並拍攝樣品。

3.10 統計分析

本研究使用 SAS 9.4 (Statistical Analysis System 9.4)統計軟體分析

實驗數據，計算平均值標準偏差，使用 Duncan's test 的多範圍檢驗進行方差分析(ANOVA)，分析各實驗數據平均值之差異，統計學顯著差異意義($P < 0.05$)。



第四章、結果與討論

4.1 電漿處理時間與電壓對玉米澱粉修飾之理化特性評估

本節將探討應用常壓非熱噴射式電漿對玉米澱粉修飾之理化特性的影響，電漿處理參數為電極間距 2 cm，工作氣體為空氣，氣體流速 15 L/min，頻率 20 kHz，處理時間分別為 1、5 與 10 min，電壓分別為 140、160 與 180 V，探討玉米澱粉經由電漿處理後 pH 值、熱分析之變化，並找尋最佳化之處理時間及電壓，探討玉米澱粉經由電漿處理後表面官能基、透明度、黏度與表面結構之變化。

4.1.1 pH 值

圖 4.1 為玉米澱粉於不同電漿處理時間(1、5 與 10 min)與不同電壓(140、160 與 180 V)條件下 pH 值之變化，未經電漿處理之玉米澱粉 pH 值為 5.54，當電漿處理時間 1 min，電壓分別為 140、160 與 180 V 條件下，電壓 160 V 與電壓 140、180 V 玉米澱粉之 pH 值並無顯著差異；當電漿處理時間分別於 5 及 10 min 時，隨著電壓的增加，玉米澱粉之 pH 下降得更為顯著，其中以電漿處理時間 10 min，電壓 180 V 之條件下，玉米澱粉 pH 值最低為 3.90，由結果得知，隨電漿處理時間及電壓增加，能有效地修飾玉米澱粉，使玉米澱粉 pH 值下

降，澱粉 pH 值之所以會下降是因為電漿處理澱粉期間會產生酸性物質，例如：一氧化氮和臭氧，由於一氧化氮和臭氧為扮演氧化劑之角色，能使澱粉發生氧化反應(Lee *et al.*, 2016)，玉米澱粉為廣泛被使用的澱粉之一，低 pH 值之玉米澱粉因具有耐酸性之特性，可應用於果醬、醬油或番茄醬等產品中。



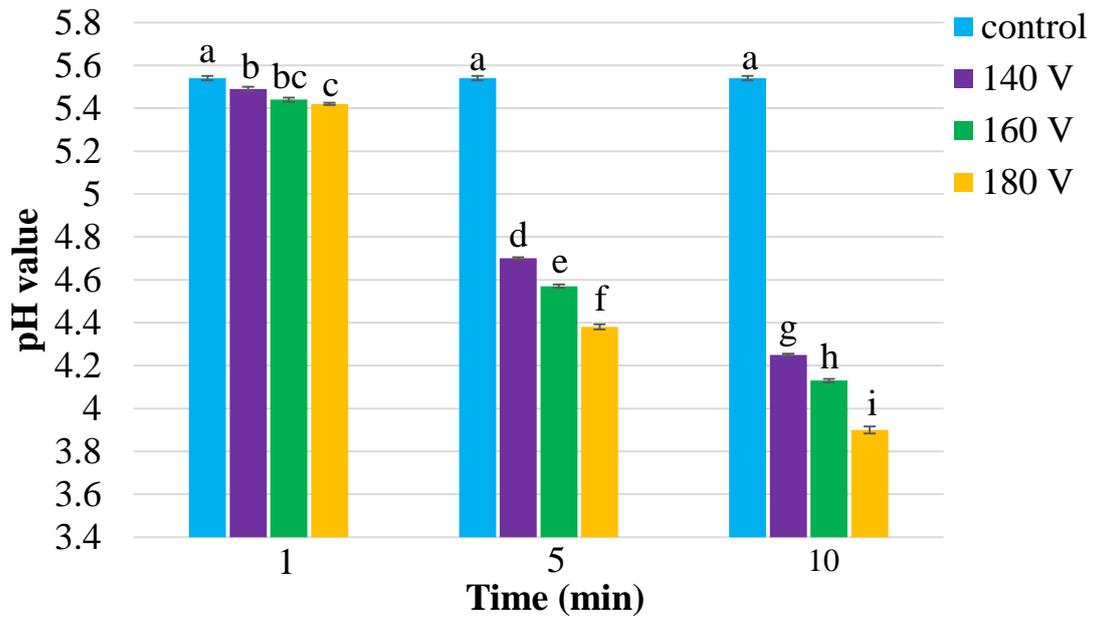


圖 4.1、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對玉米澱粉 pH 值之影響。

Fig.4.1 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time and different voltage on pH value of corn starch.

^a The error bars represent the standard deviation of repetitive measurements (n=3).

^b a-i mean in the same bar with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

4.1.2 熱分析

表 4.1 為玉米澱粉於不同電漿處理時間(1、5 與 10 min)與不同電壓(140、160 與 180 V)條件下熱性質之變化，未經電漿處理之玉米澱粉起始糊化溫度(T_0)為 62.47 °C，峰值糊化溫度為(T_P)76.08 °C，最終糊化溫度(T_C)為 80.87 °C，糊化焓(ΔH)為 36.21 J/g，玉米澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V 及處理時間 5 min，電壓分別 140、160 V 條件下起始糊化溫度並無顯著差異，當電漿處理時間 5 min，電壓 180 V 及處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 時，玉米澱粉起始糊化溫度隨著處理時間增加及電壓增加則顯著增加，由 62.47 °C 增加至 66.17 °C，玉米澱粉起始糊化溫度增加是因為澱粉於電漿處理期間澱粉發生交聯反應所造成(Sarangapani *et al.*, 2016)；玉米澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V，處理時間 5 min，電壓分別 140、160、180V 及處理時間 10 min，電壓 140 V 條件下峰值糊化溫度並無顯著差異，當電漿處理時間 10 min，電壓分別 160、180 V 峰值糊化溫度則有顯著增加，由 76.08 °C 增加至 77.65 °C，玉米澱粉峰值糊化溫度增加也是因為澱粉於電漿處理期間澱粉發生交聯反應所造成(Thirumdas *et al.*, 2017a)；玉米澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V，處理時間 5 min，電壓分別 140、160 條件下最終糊化溫度並無顯著差異，當電漿處理時

間 5 min，電壓 180 V 及電漿處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 最終糊化溫度隨著處理時間增加及電壓增加則顯著增加，由 80.87 °C 增加至 85.66 °C；玉米澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓 140 V 條件下糊化焓並無顯著差異，當電漿處理時間 1 min，電壓分別 160、180 V，處理時間 5 min，電壓分別 140、160、180 V 及處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下糊化焓隨著處理時間增加及電壓增加則顯著下降，由 36.21 J/g 下降至 35.06 J/g，造成玉米澱粉糊化焓下降是因為澱粉於電漿處理期間澱粉分子的雙螺旋結構受到破壞，使澱粉經電漿處理後能降低糊化過程所需的能量(Thirumdas *et al.*, 2017a)，由表 4.1 結果可以得知，在較長時間及較高電壓條件下處理玉米澱粉能有效地改變澱粉的熱性質，使澱粉發生交聯反應，由於交聯澱粉具有不易糊化的特性，因此適用於需耐高溫或耐高機械攪拌的加工條件，使食品具有更佳的安定性。

表 4.1、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對玉米澱粉

熱分析之影響。

Table 4.1 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time and different voltage on thermal analysis of corn starch.

Time(min)	Voltage(V)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH(J/g)
Control	0	62.47±0.17 ^a	76.08±0.09 ^{ab}	80.87±0.09 ^a	36.21±0.03 ^a
1	140	62.78±0.04 ^a	76.10±0.00 ^{ab}	81.00±0.39 ^a	36.04±0.06 ^{ab}
1	160	62.48±0.06 ^a	76.24±0.02 ^{ab}	80.64±0.07 ^a	35.71±0.01 ^{bc}
1	180	62.44±0.40 ^a	75.86±0.56 ^{ab}	80.93±0.37 ^a	35.48±0.02 ^{cd}
5	140	62.49±0.02 ^a	75.61±0.04 ^a	81.16±0.40 ^a	35.28±0.00 ^{de}
5	160	62.86±0.04 ^a	75.37±0.05 ^a	81.30±0.30 ^a	35.24±0.03 ^{de}
5	180	63.64±0.11 ^b	75.50±0.12 ^{ab}	82.60±0.14 ^b	35.15±0.02 ^{de}
10	140	64.61±0.15 ^c	76.05±0.13 ^b	84.10±0.30 ^c	35.16±0.03 ^{de}
10	160	65.79±0.10 ^d	77.43±0.12 ^c	85.38±0.03 ^d	35.09±0.16 ^e
10	180	66.17±0.09 ^d	77.65±0.06 ^c	85.66±0.18 ^d	35.06±0.17 ^e

^a Mean± standard deviation(n=3).

^b a-e mean in the same bar with different superscripts are significantly different (p<0.05).

^c T_o, T_p, T_c are the onset, peak, and conclusion gelatinization temperatures, respectively. ΔH is the gelatinization enthalpy.

4.1.3 表面官能基

玉米澱粉表面官能基變化以電壓固定 180 V，探討不同處理時間 (1、5 與 10 min，圖 4.2) 條件下玉米澱粉表面官能基之影響與處理時間固定 10 min，探討不同電壓 (140、160 與 180 V，圖 4.3) 條件下玉米澱粉表面官能基之影響，玉米澱粉經傅立葉轉換紅外光譜分析儀分析結果光譜圖顯示，玉米澱粉在波數 3100–3600 cm^{-1} 的位置為 O-H，屬於伸縮振動吸收峰，1163 cm^{-1} 的位置為 C-O-C，1089 cm^{-1} 的位置為 C-O，屬於不對稱骨架伸縮振動吸收峰 (Kizil *et al.*, 2002)，控制組與經電漿處理之玉米澱粉上述的這些吸收峰位置皆沒有發生變化，玉米澱粉於電壓 180 V，處理時間 1 與 5 min 時，表面官能基與控制組相比皆沒有明顯變化，延長處理時間於 10 min，由 FTIR 光譜圖可觀察到在波數 1720 cm^{-1} 的位置有吸收峰，此吸收峰所表示的官能基為羧基 (C=O)，玉米澱粉經電漿處理後於波數 1720 cm^{-1} 的位置表面官能基發生變化是因為玉米澱粉於電漿處理過程澱粉顆粒結構受到改變並發生氧化反應 (Bie *et al.*, 2016)；再探討玉米澱粉於處理時間 10 min，電壓分別為 140、160 與 180 V 條件下表面官能基之變化，玉米澱粉於電壓 140 V 條件下進行處理，表面官能基即發生變化，同樣是在波數 1720 cm^{-1} 的位置有吸收峰，此吸收峰所表示的官能基為羧基 (C=O)，且隨著電壓的增加，表面官能基變化則更加明顯。

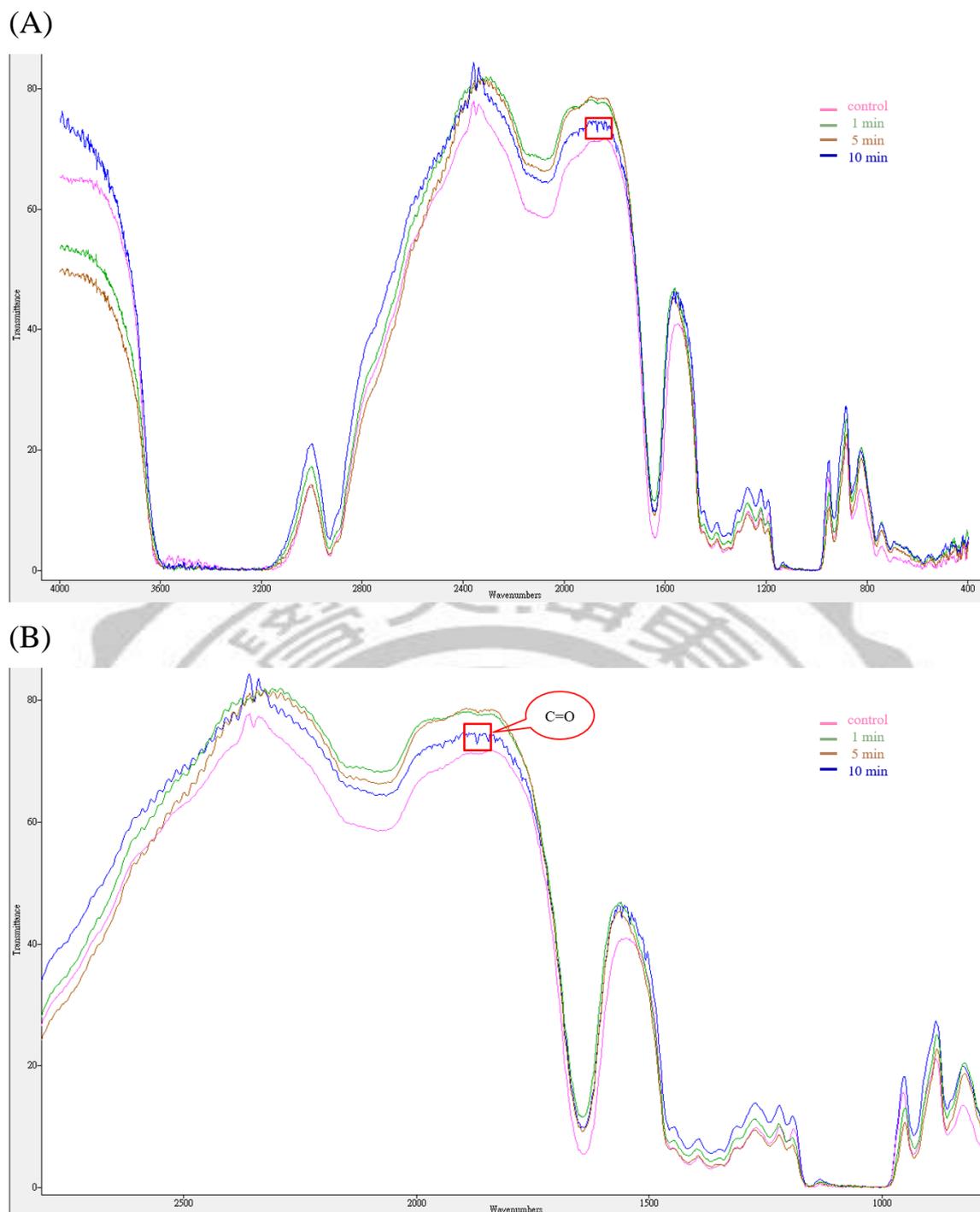


圖 4.2、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾之玉米澱粉 FTIR 光譜(A)原光譜(B)光譜放大。

Fig.4.2 FTIR spectra of corn starch subjected to non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time (A) original spectra (B) amplification spectra.

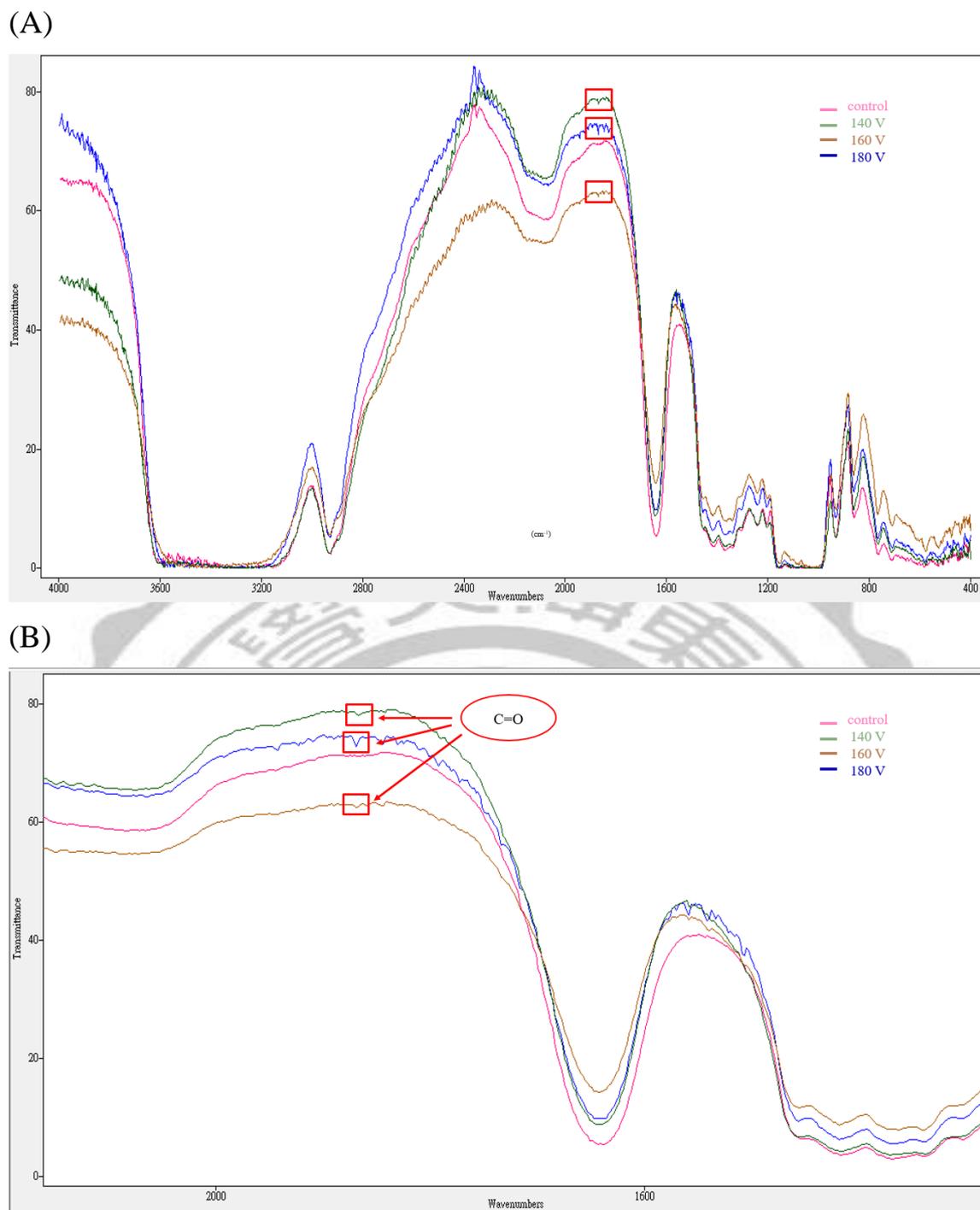


圖 4.3、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾之玉米澱粉 FTIR 光譜(A)原光譜(B)光譜放大。

Fig.4.3 FTIR spectra of corn starch subjected to non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage (A) original spectra (B) amplification spectra.

4.1.4 透明度

玉米澱粉以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min，圖 4.4)條件下玉米澱粉透明度之影響與處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V，圖 4.5)條件下玉米澱粉透明度之影響，控制組之玉米澱粉透明度為 26.83 %，玉米澱粉經電漿處理時間 1 與 10 min 透明度無顯著差異，當電漿處理時間 5 min 時，玉米澱粉透明度最低為 23.60 %；再探討玉米澱粉於處理時間 10 min，電壓分別為 140、160 與 180 V 條件下透明度之變化，結果顯示，無論是哪一種電壓條件下處理玉米澱粉，玉米澱粉透明度皆顯著下降，其中以電壓 140 V 條件下處理玉米澱粉透明度最低為 24.30 %，由圖 4.4 及圖 4.5 結果得知，於不同處理時間及不同電壓條件下處理玉米澱粉，玉米澱粉透明度皆顯著下降，造成玉米澱粉透明度會下降的原因為玉米澱粉於電漿處理期間理化特性發生改變，使澱粉發生交聯反應，由於交聯澱粉比天然澱粉具有更多纏結結構而能防止澱粉分子鏈分解，導致澱粉透明度下降(Wongsagonsup *et al.*, 2014)，有別於天然澱粉，交聯澱粉的澱粉顆粒比天然澱粉更為堅固，且具有延緩澱粉顆粒膨潤的效果及耐酸鹼、耐剪切力的特性，因此交聯澱粉能更利於食品工業之應用。

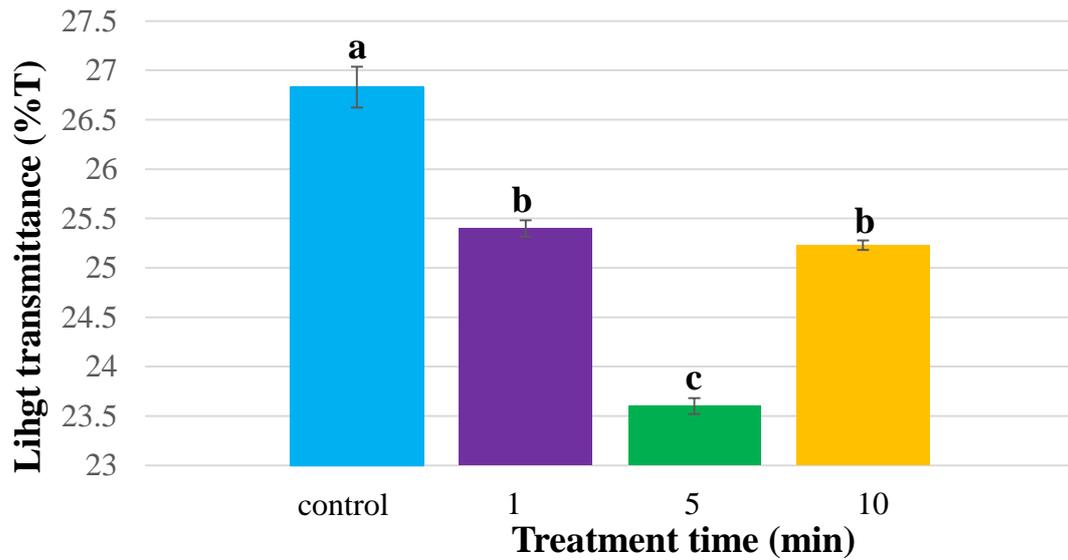


圖 4.4、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉透明度之影響。

Fig.4.4 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on transmittance of corn starch.

^a The error bars represent the standard deviation of repetitive measurements (n=3).

^b a-c mean in the same bar with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

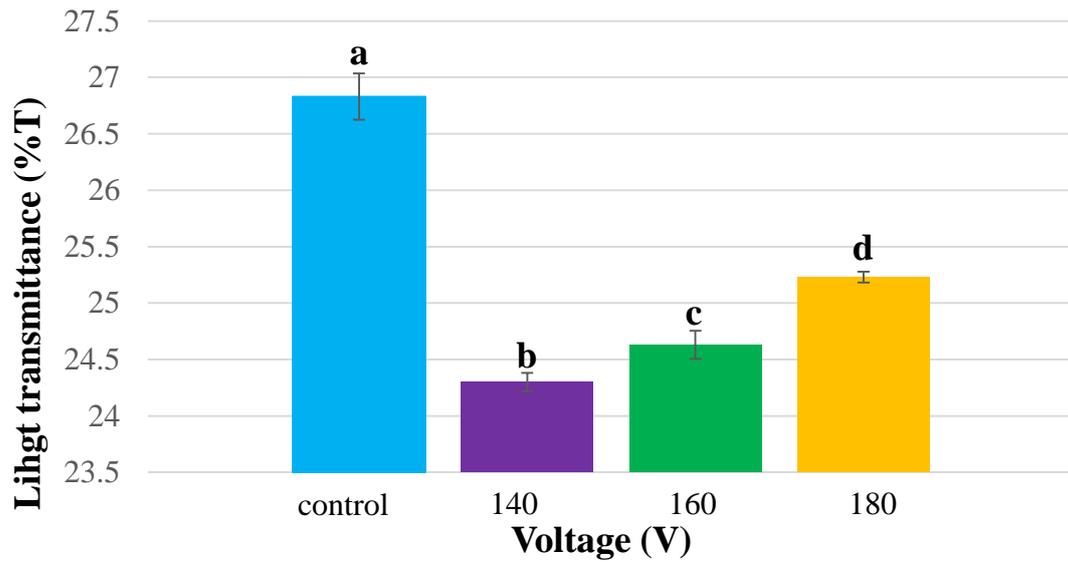


圖 4.5、常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉透明度之影響。

Fig.4.5 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on transmittance of corn starch.

^a The error bars represent the standard deviation of repetitive measurements (n=3).

^b a-d mean in the same bar with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

4.1.5 黏度

玉米澱粉以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min，圖 4.6 和圖 4.7)條件下玉米澱粉流變特性及黏度之影響與處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V，圖 4.8 和圖 4.9)條件下玉米澱粉流變特性及黏度之影響，為了能清楚觀察玉米澱粉於不同處理時間及電壓黏度的變化，故將圖 4.8 及圖 4.9 黏度值的座標間距放大來看，由圖 4.6 及圖 4.7 得知，玉米澱粉經剪切速率 $1-500\text{ s}^{-1}$ 的測試條件之後，於剪切速率 500 s^{-1} 條件下，經電漿處理時間 1 min 之玉米澱粉，剪切應力下降 51.97 %，黏度下降 1.07 %，經電漿處理時間 5 min 之玉米澱粉，剪切應力下降 93.53 %，黏度下降 1.13 %，延長電漿處理時間於 10 min 玉米澱粉，剪切應力則下降 352.75 %，黏度下降 1.73 %；再探討不同電壓條件下玉米澱粉流變特性及黏度之變化，由圖 4.8 及圖 4.9 得知，同樣在剪切速率 500 s^{-1} 條件下，玉米澱粉經電漿處理電壓 140 V 之玉米澱粉，剪切應力下降 171.84%，黏度下降 1.30 %，電壓 160 V 之玉米澱粉，剪切應力下降 269.99 %，黏度下降 1.48 %，增加電漿處理電壓至 180 V 之玉米澱粉，剪切應力下降 352.75 %，黏度下降 1.73 %，由結果得知，玉米澱粉剪切應力會隨剪切速率增加而增加(圖 4.6 及圖 4.8)，而黏度則是會隨剪切速率增加而降低(圖 4.7 及圖 4.9)，這表示玉米澱粉

流變特性是屬於非牛頓流體中的假塑性流體(dilatant fluid)，且隨著處理時間或電壓的增加黏度則會更為下降，玉米澱粉經過電漿處理後黏度會受到改變，是因為電漿處理澱粉期間會產生具有高氧化活性的物質，例如：電子、正負離子及臭氧等，這些高活性物質會使澱粉顆粒表面發生氧化反應，從而降低澱粉的保水能力及增加澱粉的溶解度使黏度下降(Bie *et al.*, 2016)，澱粉的適口性及黏度的穩定性對產品的品質而言是相當重要的品質指標，天然澱粉在食品加工上由於具有高黏度的特性，因此在食品加工應用上經常受到限制，經過電漿處理後的澱粉則能使澱粉黏度降低，其能提升加工製程操作性。



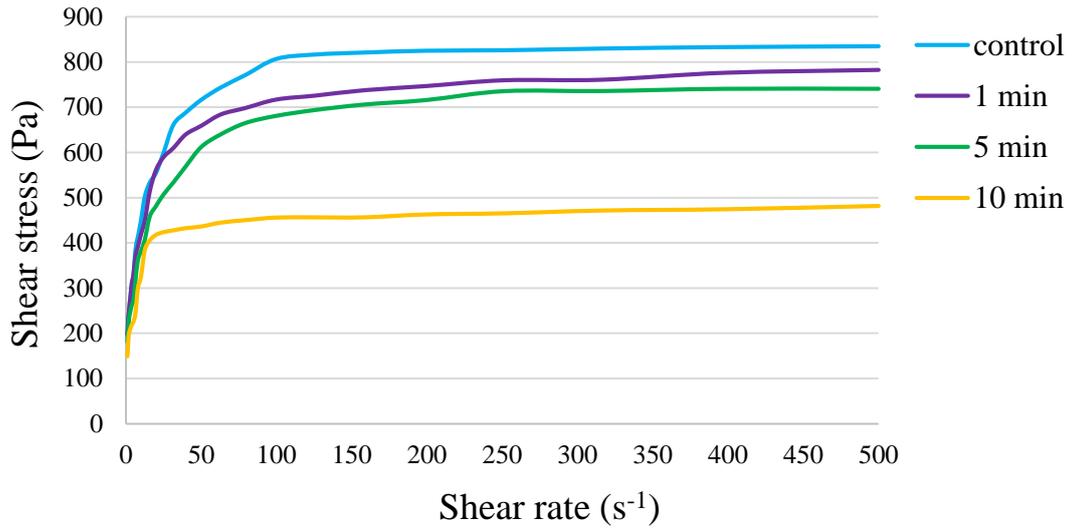
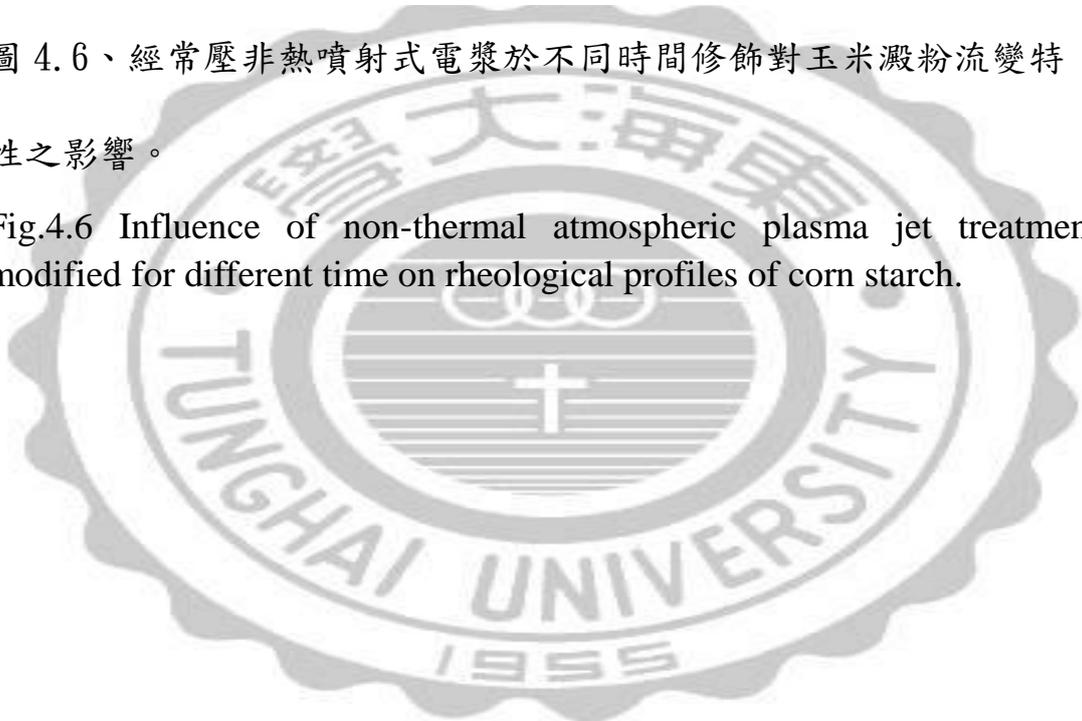


圖 4.6、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉流變特性之影響。

Fig.4.6 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on rheological profiles of corn starch.



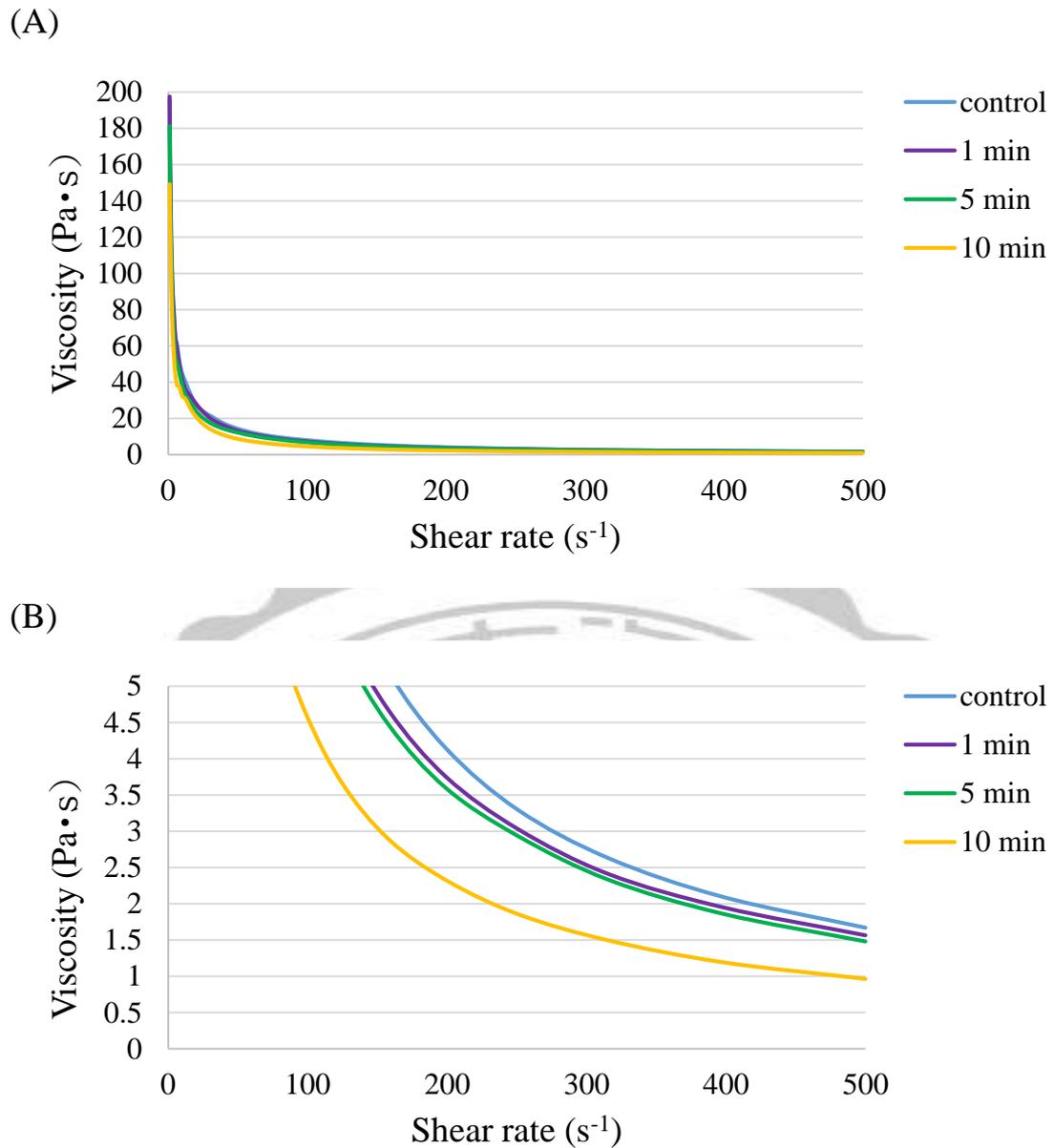


圖 4.7、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉黏度之影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大。

Fig.4.7 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on viscosity of corn starch (A) original plot (B) Y axis coordinates zoom.

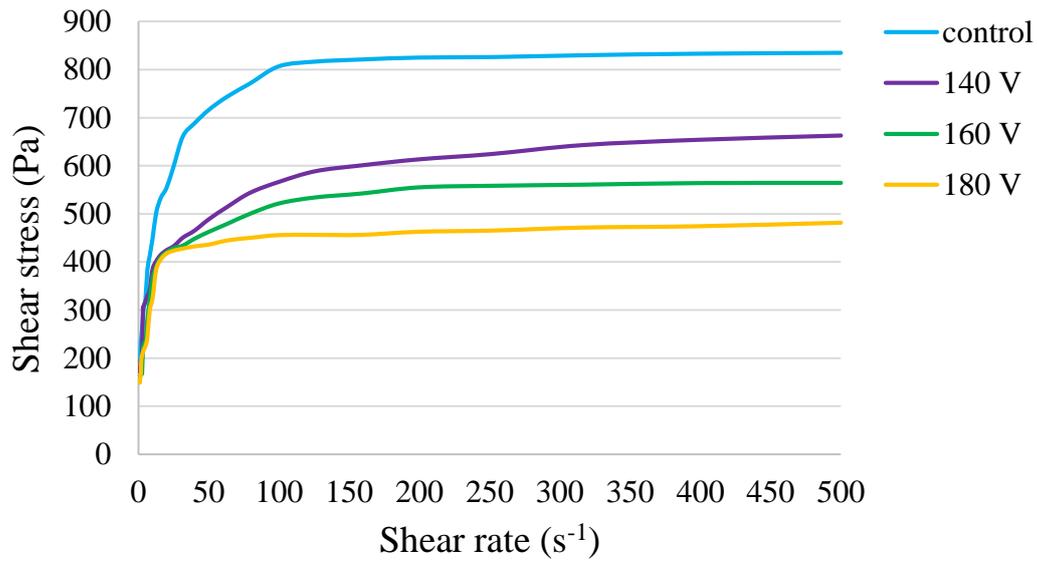


圖 4.8、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉流變特性之影響。

Fig.4.8 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on rheological profiles of corn starch.

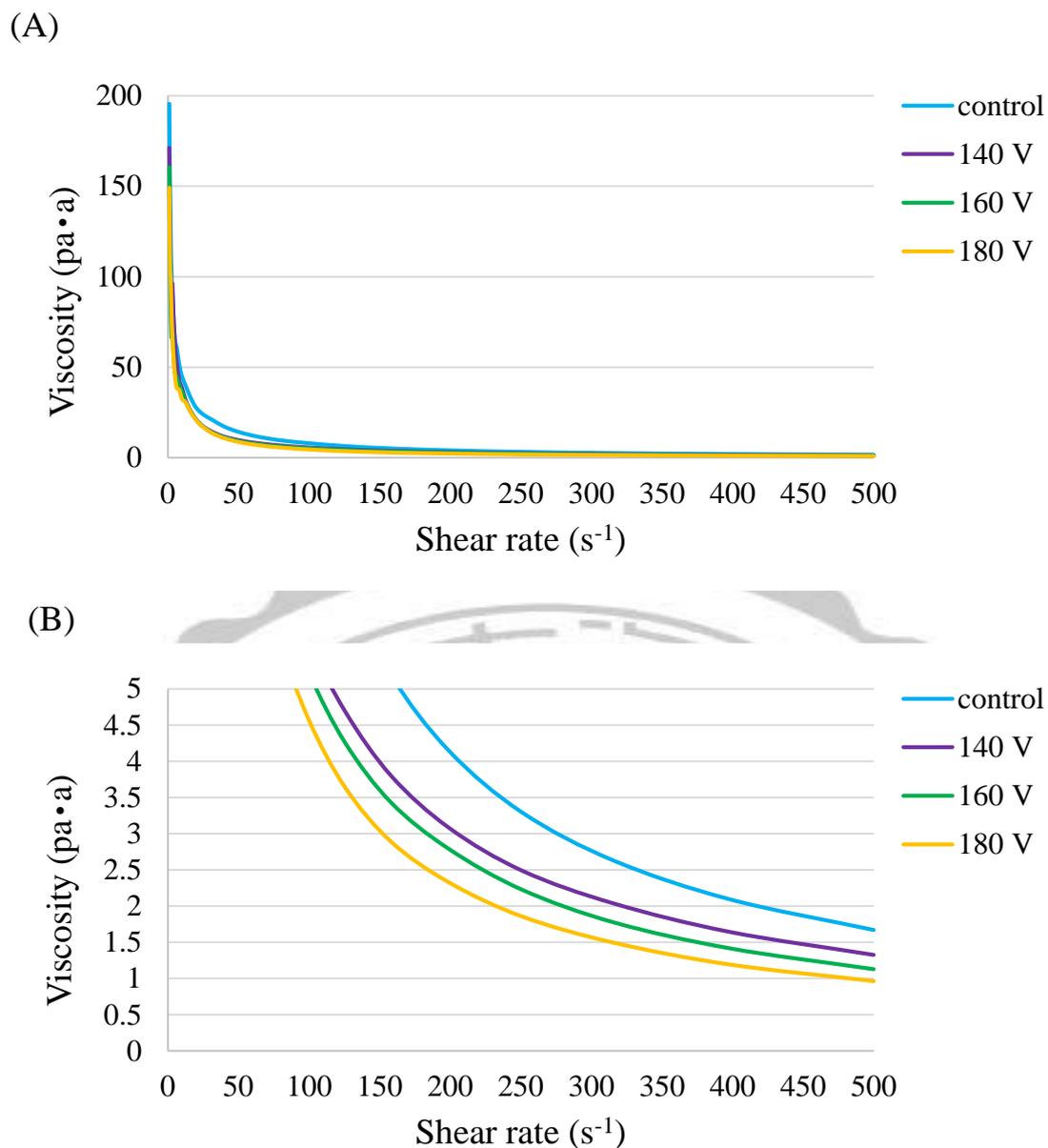


圖 4.9、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉黏度之影響

響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大。

Fig.4.9 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on viscosity of corn starch (A) original plot (B) Y axis coordinates zoom.

4.1.6 掃描式電子顯微鏡觀察

玉米澱粉以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min，圖 4.10)條件下玉米澱粉顆粒表面結構之變化與處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V，圖 4.11)條件下玉米澱粉顆粒表面結構之變化，由掃描式電子顯微鏡所觀察到的澱粉顆粒表面結構圖發現，控制組之玉米澱粉，澱粉顆粒呈現圓形狀，且表面沒有出現裂縫或孔洞，玉米澱粉於電壓 180 V，處理時間 1 min 時，澱粉顆粒表面結構由原本的圓形狀改變為不規則狀，且表面呈現凹陷狀，當處理時間 5 min 時，玉米澱粉顆粒表面結構形狀不僅呈現不規則狀，澱粉顆粒表面還產生孔洞，延長電漿處理時間至 10 min 時，澱粉顆粒表面形狀變得更不規則(圖 4.10)；再探討處理時間 10 min，不同電壓條件下玉米澱粉表面結構之變化，無論玉米澱粉於電壓 140、160、180 V 條件進行處理，澱粉表面顆粒結構皆呈現不規則狀及表面呈現凹陷狀，且澱粉顆粒表面產生許多裂縫或孔洞(圖 4.11)，由圖 4.10 及圖 4.11 結果得知，隨處理時間或電壓增加，澱粉表面顆粒結構變化會更為明顯，玉米澱粉經電漿處理後，會造成澱粉顆粒樣貌的改變是因為電漿處理期間所產生的高氧化活性物質，會使澱粉顆粒表面產生蝕刻現象，此現象能使水分子更容易地滲入澱粉顆粒，導致澱粉發生交聯反應或解聚反應並改變澱粉的流變特性(Thirumdas *et al.*, 2017a)。

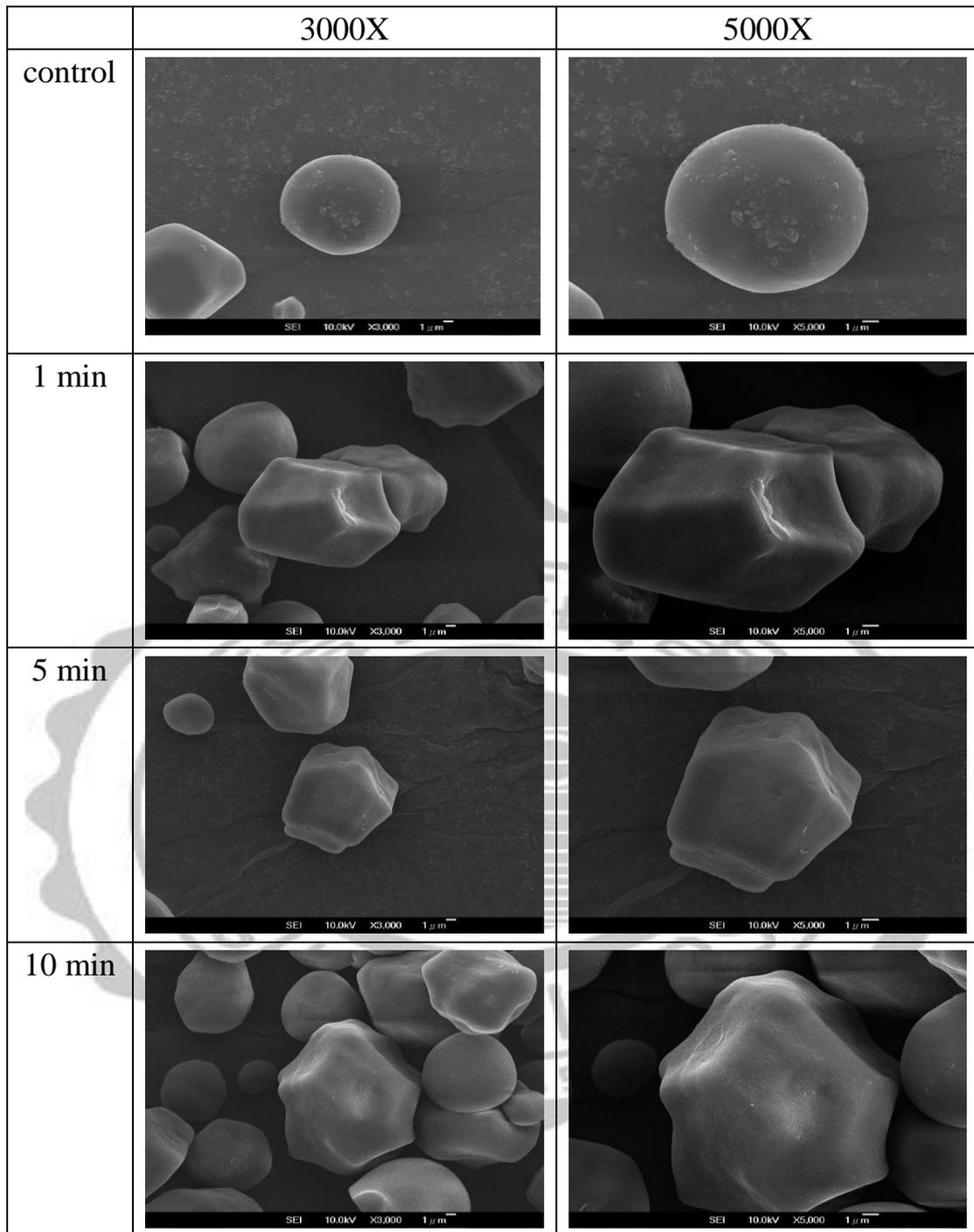


圖 4.10、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對玉米澱粉表面結構之影響。

Fig.4.10 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on surface structure of corn starch.

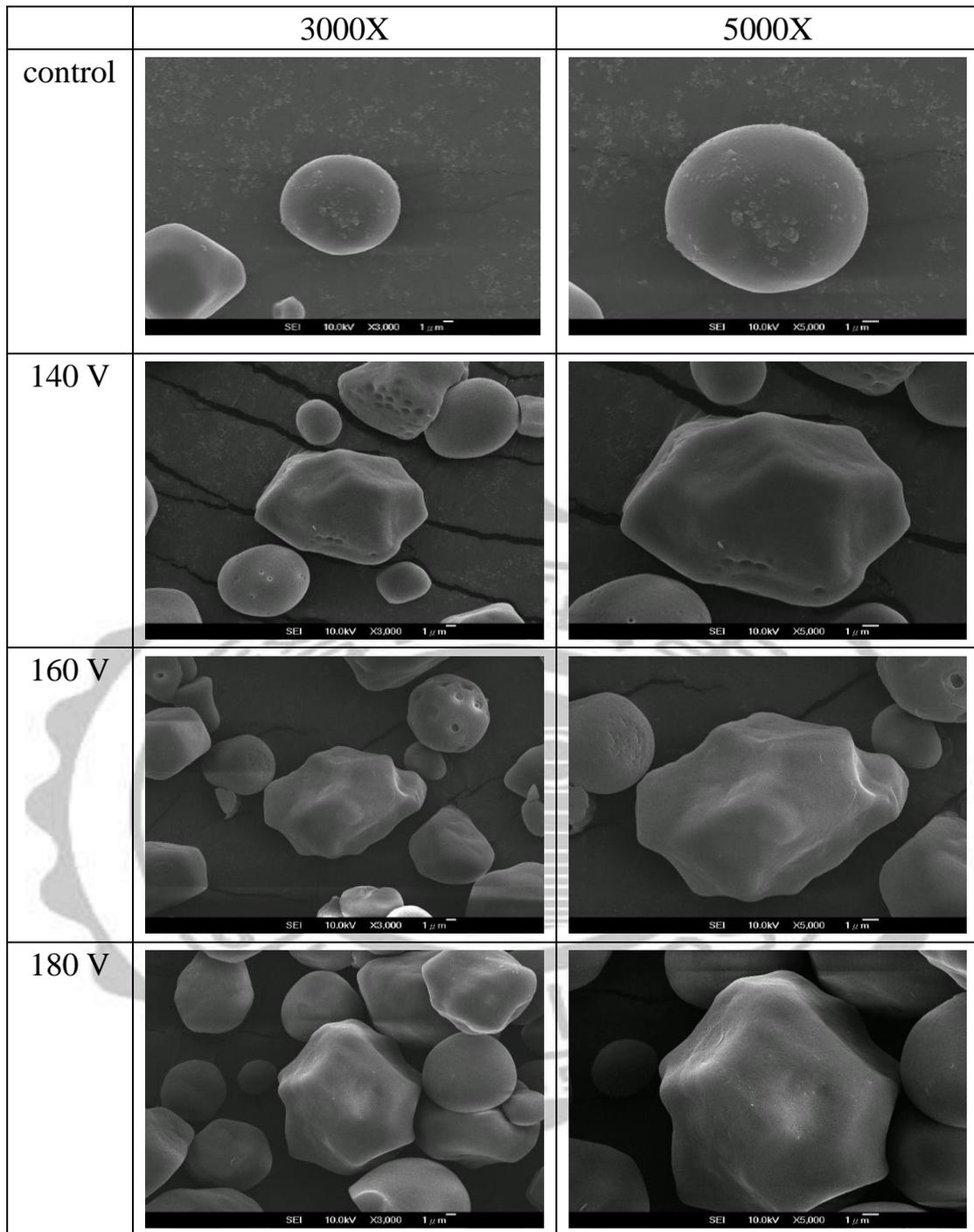


圖 4.11、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對玉米澱粉表面結構之影響。

Fig.4.11 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on surface structure of corn starch.

4.2 電漿處理時間與電壓對樹薯澱粉修飾之理化特性評估

本節將探討應用常壓非熱噴射式電漿對樹薯澱粉修飾之理化特性的影響，電漿處理參數為電極間距 2 cm，工作氣體為空氣，氣體流速 15 L/min，頻率 20 kHz，處理時間分別為 1、5 與 10 min，電壓分別為 140、160 與 180 V，探討樹薯澱粉經由電漿處理後 pH 值、熱分析之變化，並找尋最佳化之處理時間及電壓，探討樹薯澱粉經由電漿處理後表面官能基、透明度、黏度與表面結構之變化。

4.2.1 pH 值

圖 4.12 為樹薯澱粉於不同電漿處理時間(1、5 與 10 min)與不同電壓(140、160 與 180 V)條件下 pH 值之變化，未經電漿處理之樹薯澱粉 pH 值為 5.56，當電漿處理時間 1 min，電壓分別於 140、160 與 180 V 條件下，樹薯澱粉之 pH 值並無顯著差異；當電漿處理時間 5 min，電壓分別於 140 與 160 V 條件下，樹薯澱粉之 pH 值無顯著差異，提高電壓至 180 V 時，樹薯澱粉之 pH 值則有顯著差異；再延長電漿處理時間至 10 min，隨著電壓的增加，樹薯澱粉之 pH 值下降得更為顯著，其中以電漿處理時間 10 min，電壓 180 V 之條件下，樹薯澱粉之 pH 值最低為 4.12，由玉米澱粉與樹薯澱粉 pH 值結果得知，當增加電漿處理時間及電壓，能有效地修飾澱粉，使澱粉 pH 值下降，

而樹薯澱粉 pH 值下降原因與玉米澱粉 pH 值下降原因相同，皆為電漿處理期間澱粉發生氧化反應(Lee *et al.*, 2016)所造成，樹薯澱粉為廣泛被使用的澱粉之一，低 pH 值之樹薯澱粉因具有耐酸性之特性可應用於罐頭食品或糖果等產品中。



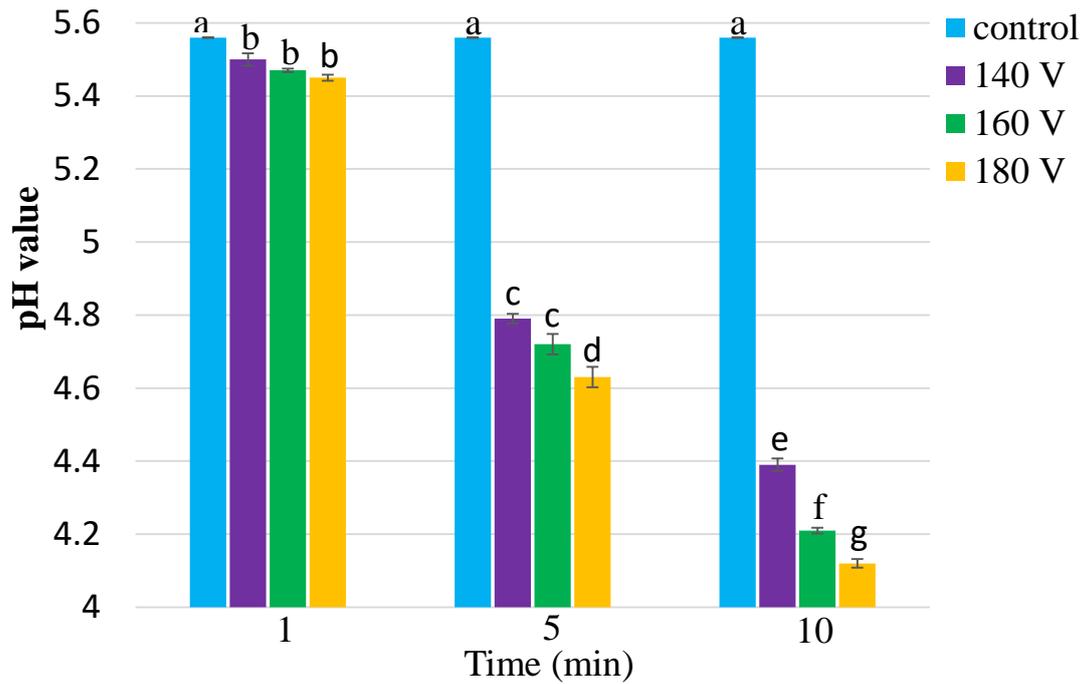


圖 4.12、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對樹薯澱粉 pH 值之影響。

Fig.4.12 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time and different voltage on pH value of tapioca starch.

^a The error bars represent the standard deviation of repetitive measurements (n=3).

^b a-g mean in the same bar with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

4.2.2 熱分析

表 4.2 為樹薯澱粉於不同電漿處理時間(1、5 與 10 min)與不同電壓(140、160 與 180 V)條件下熱性質之變化，未經電漿處理之樹薯澱粉起始糊化溫度(T_0)為 64.00 °C，峰值糊化溫度為(T_p)71.07 °C，最終糊化溫度(T_c)為 80.19 °C，糊化焓(ΔH)為 30.72 J/g，樹薯澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V 及處理時間 5 min，電壓 140 V 條件下起始糊化溫度並無顯著差異，當電漿處理時間 5 min，電壓 160、180 V 及處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 時，樹薯澱粉起始糊化溫度隨處理時間及電壓增加則顯著增加，由 64.00 °C 增加至 65.37 °C，樹薯澱粉起始糊化溫度增加原因與玉米澱粉起始糊化溫度增加原因相同，皆是澱粉於電漿處理期間澱粉發生交聯反應所造成(Sarangapani *et al.*, 2016)；樹薯澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V 及處理時間 5 min，電壓 140 V 條件下峰值糊化溫度並無顯著差異，當電漿處理時間 5 min，電壓 160、180 V 及處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 峰值糊化溫度則顯著增加，由 71.07 °C 增加至 73.48 °C，樹薯澱粉峰值糊化溫度增加也是因為澱粉發生交聯反應所造成(Thirumdas *et al.*, 2017a)；樹薯澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V，處理時間 5 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下最終糊化溫度並無顯著差異，當電

漿處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 最終糊化溫度隨著處理時間及電壓增加則顯著增加，由 80.19 °C 增加至 82.07 °C；樹薯澱粉於電漿處理時間 1 min，電壓分別 140、160、180 V，處理時間 5 min，電壓分別 140、160、180 V 及處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 糊化焓隨著處理時間及電壓增加則顯著下降，由 30.72 J/g 下降至 30.19 J/g，樹薯澱粉經電漿處理後糊化焓會下降，是因為澱粉於電漿處理期間澱粉分子的雙螺旋結構受到破壞所造成，由表 4.2 結果可以得知，樹薯澱粉熱性質的結果與玉米澱粉熱性質的結果類似，澱粉皆是在較長時間及較高電壓條件能有效地改變澱粉的熱性質，使澱粉發生交聯反應，交聯澱粉能提升澱粉糊化溫度的特性，在食品應用上適用於低酸性食品或冷凍食品中，以改善食品的質地。

表 4.2、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間及電壓修飾對樹薯澱粉

熱分析之影響。

Table 4.2. Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time and different voltage on thermal analysis of tapioca starch.

Time(min)	Voltage(V)	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH(J/g)
Control	0	64.00±0.31 ^a	71.07±0.48 ^a	80.19±0.07 ^a	30.72±0.03 ^a
1	140	64.12±0.24 ^a	71.18±0.45 ^{ab}	80.27±0.07 ^{ab}	30.53±0.10 ^b
1	160	64.52±0.07 ^{ab}	71.38±0.28 ^{abc}	80.6±0.55 ^{ab}	30.48±0.03 ^b
1	180	64.75±0.04 ^{abc}	71.52±0.19 ^{abc}	80.42±0.04 ^{ab}	30.39±0.03 ^{bc}
5	140	64.89±0.03 ^{abc}	71.88±0.07 ^{abc}	80.57±0.18 ^{ab}	30.41±0.04 ^{bc}
5	160	65.37±0.09 ^{bc}	72.47±0.05 ^{bcd}	80.69±0.02 ^{ab}	30.32±0.02 ^{cd}
5	180	65.59±0.13 ^c	72.57±0.04 ^{cd}	80.83±0.05 ^{abc}	30.28±0.01 ^{cd}
10	140	66.61±0.30 ^d	72.55±0.42 ^{cd}	81.17±0.17 ^{bcd}	30.26±0.01 ^{cd}
10	160	67.19±0.27 ^d	73.24±0.11 ^d	81.74±0.08 ^{cd}	30.22±0.03 ^d
10	180	66.90±0.21 ^d	73.48±0.25 ^d	82.07±0.24 ^d	30.19±0.07 ^d

^a Mean± standard deviation(n=3).

^b a-d mean in the same bar with different superscripts are significantly different (p<0.05).

^c T_o, T_p, T_c are the onset, peak, and conclusion gelatinization temperatures, respectively. ΔH is the gelatinization enthalpy.

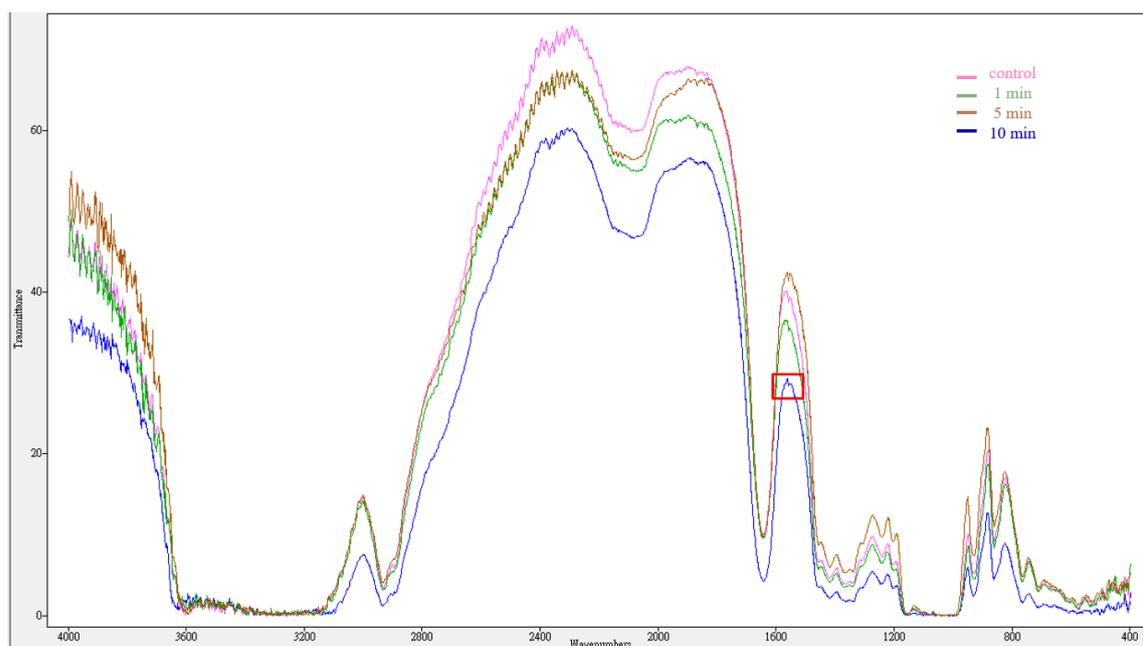
4.2.3 表面官能基

樹薯澱粉表面官能基變化以電壓固定 180 V，探討不同處理時間 (1、5 與 10 min，圖 4.13) 條件下樹薯澱粉表面官能基之影響與處理時間固定 10 min，探討不同電壓 (140、160 與 180 V，圖 4.14) 條件下樹薯澱粉表面官能基之影響，樹薯澱粉經傅立葉轉換紅外光譜分析儀分析結果光譜圖顯示，樹薯澱粉在波數 3272 cm^{-1} 的位置為 O-H 伸縮振動吸收峰， 2885 cm^{-1} 的位置為 CH 和 CH_2 伸縮振動吸收峰， 1630 cm^{-1} 的位置為 H_2O 彎曲振動吸收峰， 1336 cm^{-1} 的位置為 C-O-H 彎曲振動吸收峰和 CH_2 扭曲振動吸收峰， 1149 cm^{-1} 的位置為 C-O-C 不對稱延伸糖苷鍵吸收峰， 1078 cm^{-1} 的位置為 C-O、C-C 和 O-H 鍵結延伸振動吸收峰， 1043 cm^{-1} 的位置為 C-O-H 彎曲振動吸收峰， 1016 cm^{-1} 的位置為 C-O 和 C-C 延伸振動吸收峰和 C-O-H 彎曲振動吸收峰， 924 cm^{-1} 的位置為 C-O-C α -糖苷鍵骨架模式吸收峰 (Deeyai *et al.*, 2013)，控制組與經不同電漿參數處理之樹薯澱粉上述的這些吸收峰位置皆沒有發生變化，樹薯澱粉於電壓 180 V，處理時間 1 與 5 min 時，表面官能基與控制組相比皆沒有明顯變化，延長處理時間於 10 min 時，由 FTIR 光譜圖可觀察到在波數 1500 cm^{-1} 的位置產生新的吸收峰，此吸收峰表示的官能基為羧基 (C=O) (Hana *et al.*, 2013)，其結果與玉米澱粉表面官能基變化相同，於電壓 180 V，處理時間 10

min 條件下處理澱粉，澱粉顆粒結構會受到改變並發生氧化反應，因此，導致澱粉表面官能基發生改變；再探討樹薯澱粉於處理時間 10 min，電壓分別為 140、160 與 180 V 條件下表面官能基之變化，當樹薯澱粉於處理時間 10 min，電壓為 140 與 160 V 時，表面官能基並沒有發生變化，而是在電壓 180 V 條件下，樹薯澱粉在波數 1500 cm^{-1} 的位置產生新的吸收峰，此吸收峰表示的官能基為羧基(C=O)，由圖 4.13 及圖 4.14 的結果可以得知，於電漿處理時間 10 min，電壓 180 V 條件下處理樹薯澱粉，會使澱粉發生氧化反應。



(A)



(B)

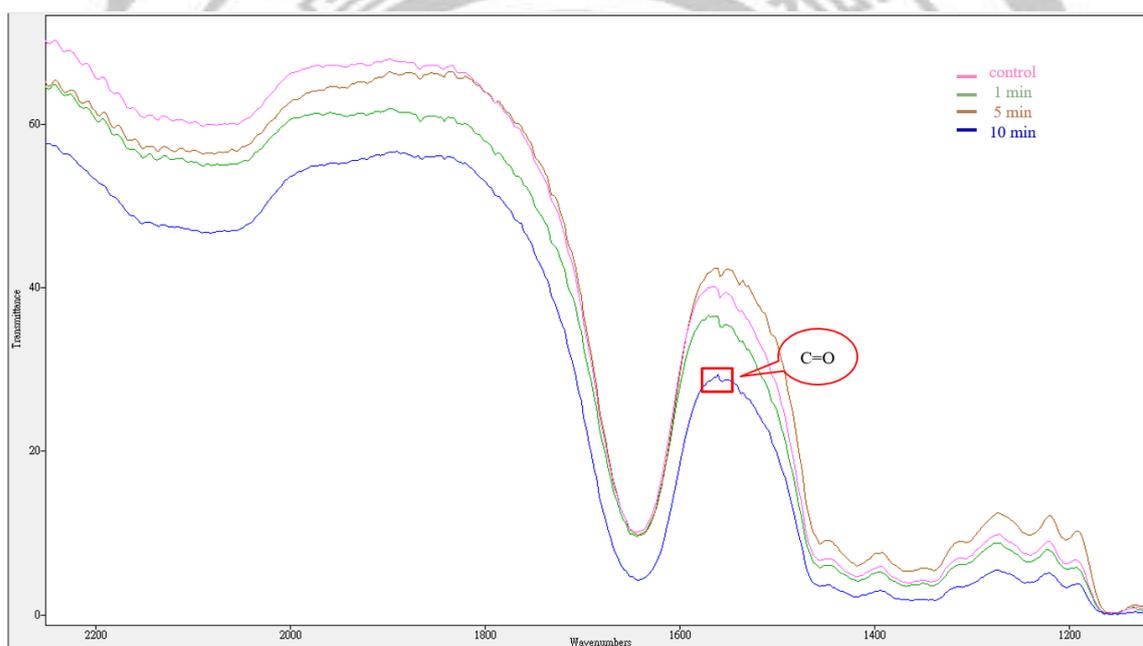
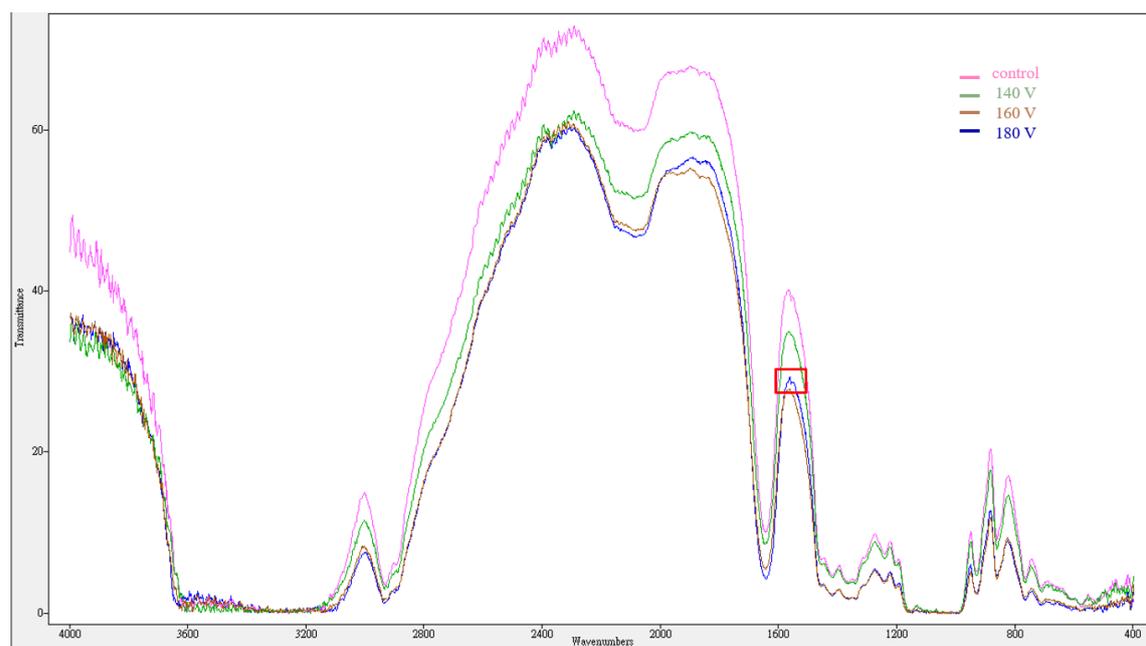


圖 4.13、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾之樹薯澱粉 FTIR 光

譜(A)原光譜(B)光譜放大。

Fig.4.13 FTIR spectra of tapioca starch subjected to non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time (A) original spectra (B) amplification spectra.

(A)



(B)

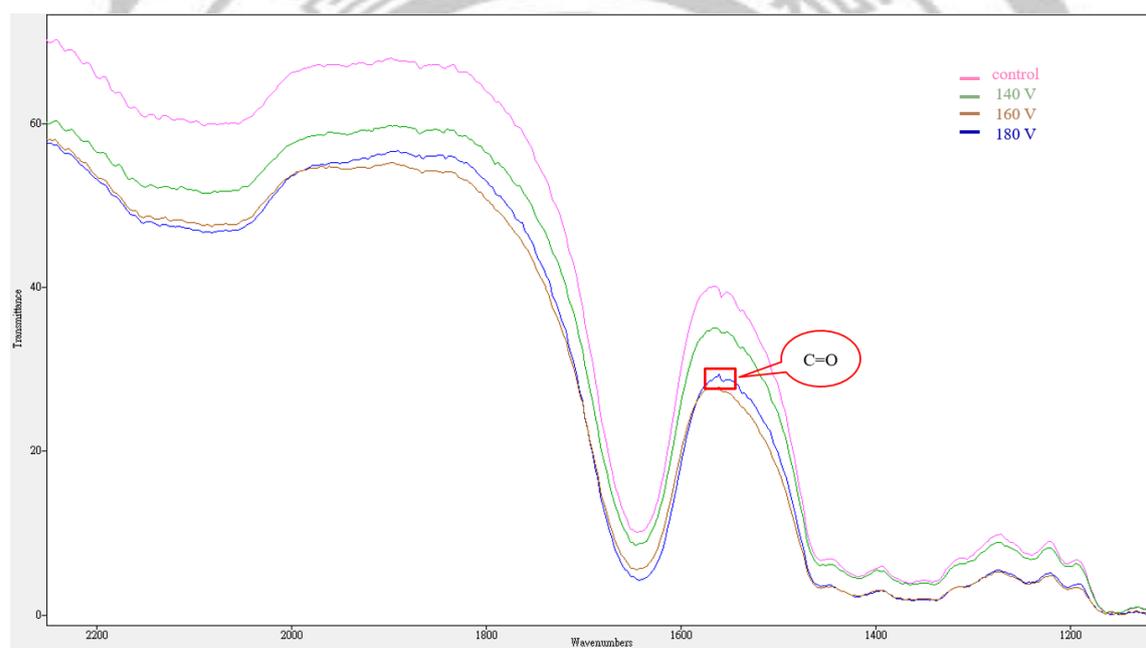


圖 4.14、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾之樹薯澱粉 FTIR 光

譜(A)原光譜(B)光譜放大。

Fig.4.14 FTIR spectra of tapioca starch subjected to non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage (A) original spectra (B) amplification spectra.

4.2.4 透明度

樹薯澱粉以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min，圖 4.15)條件下樹薯澱粉透明度之影響與處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V，圖 4.16)條件下樹薯澱粉透明度之影響，控制組之樹薯澱粉透明度為 66.90 %，當電漿處理時間 1 與 10 min 時，樹薯澱粉透明度顯著下降，其中以電漿處理時間 1 min 樹薯澱粉透明度最低為 61.66 %，當電漿處理時間 5 min 時，樹薯澱粉透明度顯著上升至 67.43 %；再探討樹薯澱粉於處理時間 10 min，電壓分別為 140、160 與 180 V 條件下透明度之變化，當電壓 140 與 160 V 條件下處理樹薯澱粉，樹薯澱粉透明度皆顯著上升，其中以電壓 140 V 樹薯澱粉透明度最高為 75.66 %，當電壓 180 V 時，樹薯澱粉透明度則是皆顯著下降至 64.83 %，由圖 4.15 及圖 4.16 結果可以得知，依據電漿所設定的參數不同，電漿處理期間澱粉透明度會有所差異 (Zou *et al.*, 2004)，澱粉透明度之所以會下降是因為電漿處理澱粉期間澱粉發生交聯反應 (Wongsagonsup *et al.*, 2014)，而澱粉經電漿處理後透明度會上升原因有兩種，一為電漿處理期間產生羥基並與澱粉顆粒中的氫鍵形成水分子，從而增加澱粉透明度 (Thirumdas *et al.*, 2017a)，二為澱粉在糊化過程產生較短或較小的澱粉分子，這些澱粉分子容易於水溶液中分散或溶解，而發生解聚反應，導致澱粉透明度

上升(Wongsagonsup *et al.*, 2014)，由於澱粉透明度的增加能使澱粉維持在糊化的狀態，因此能減少澱粉回凝現象，無論澱粉在電漿處理過程澱粉透明度上升或下降都能於食品工業最為不同用途之應用，透明度較高的澱粉可添加於口香糖或果凍等產品中，透明度較低的澱粉則可添加於羹類產品中作為增稠劑。



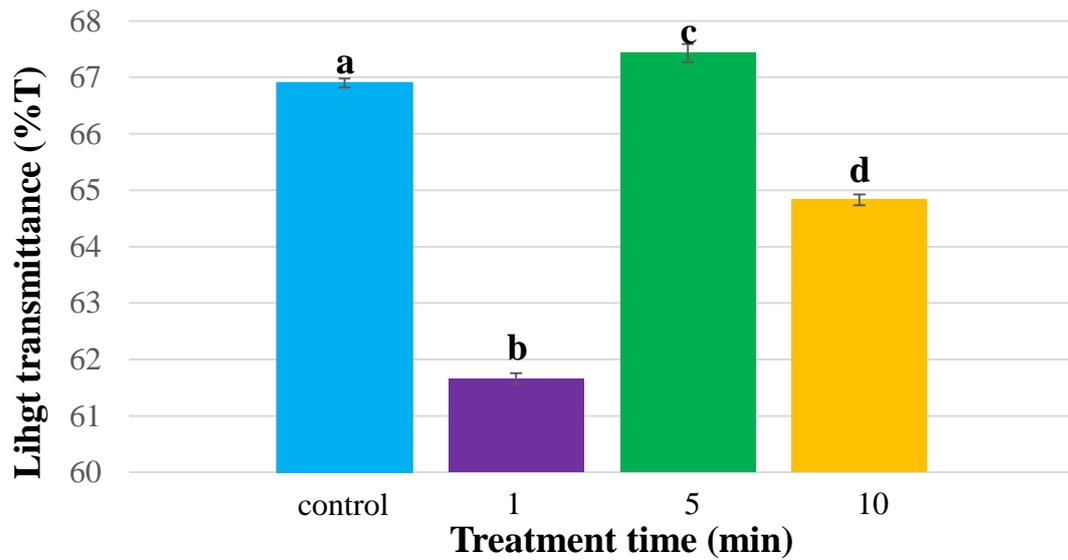


圖 4.15、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉透明度之影響。

Fig.4.15 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on transmittance of tapioca starch.

^a The error bars represent the standard deviation of repetitive measurements (n=3).

^b a-d mean in the same bar with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

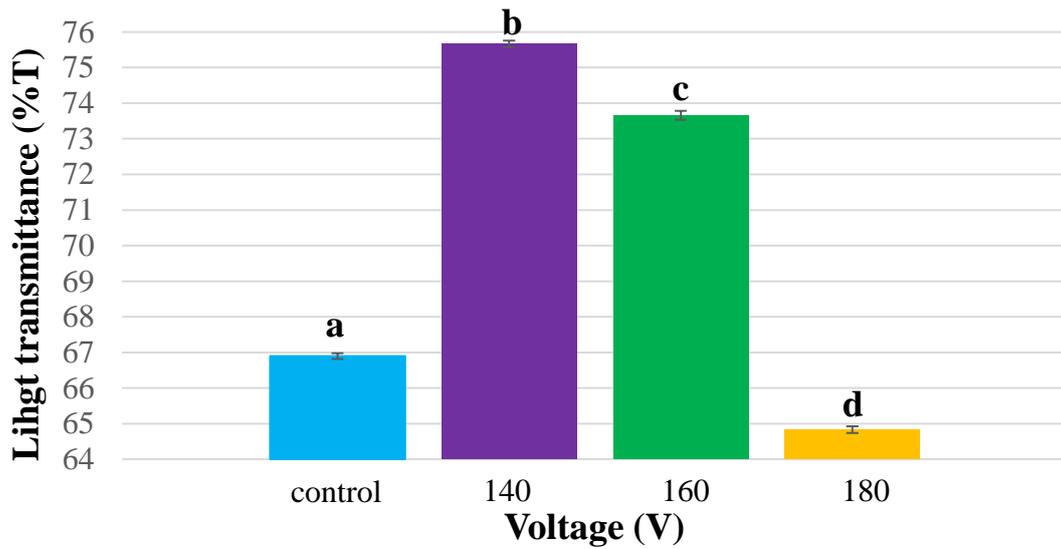


圖 4.16、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉透明度之影響。

Fig.4.16 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on transmittance of tapioca starch.

^a The error bars represent the standard deviation of repetitive measurements (n=3).

^b a-d mean in the same bar with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

4.2.5 黏度

樹薯澱粉以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min，圖 4.17 和圖 4.18)條件下樹薯澱粉流變特性及黏度之影響與處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V，圖 4.19 和圖 4.20)條件下樹薯澱粉流變特性及黏度之影響，為了能清楚觀察樹薯澱粉於不同處理時間及電壓黏度的變化，故將圖 4.18 及圖 4.20 黏度值的座標間距放大來看，由圖 4.17 及圖 4.18 得知，樹薯澱粉經剪切速率 $1-500\text{ s}^{-1}$ 的測試條件之後，於剪切速率 500 s^{-1} 條件下，經電漿處理時間 1 min 之樹薯澱粉，剪切應力下降 203.74%，黏度下降 1.28%，經電漿處理時間 5 min 之樹薯澱粉，剪切應力下降 754.08%，黏度下降 5.20%，延長電漿處理時間於 10 min 樹薯澱粉，剪切應力則下降 883.29%，黏度下降 18.47%；再探討不同電壓條件下樹薯澱粉流變特性及黏度之變化，由圖 4.19 及圖 4.20 得知，同樣在剪切速率 500 s^{-1} 條件下，樹薯澱粉經電漿處理電壓 140 V 之樹薯澱粉，剪切應力下降 859.84%，黏度下降 9.93%，電壓 160 V 之樹薯澱粉，剪切應力下降 868.51%，黏度下降 14.29%，增加電漿處理電壓至 180 V 之樹薯澱粉，剪切應力下降 883.29%，黏度下降 18.47%，由結果可以得知，樹薯澱粉剪切應力隨剪切速率增加而增加(圖 4.17 及圖 4.19)，黏度則隨剪切速率增加而降低(圖 4.18 及圖 4.20)，這

表示樹薯澱粉流變特性屬於非牛頓流體中的假塑性流體，且隨處理時間或電壓增加樹薯澱粉黏度則會更為下降，樹薯澱粉經電漿處理後黏度會受到改變，其原因與玉米澱粉經電漿處理後黏度會受到改變相同，皆是澱粉顆粒表面發生氧化反應所造成，低黏度的樹薯澱粉對食品而言具有增加產品操作的便利性，可應用於糖果或飲料等產品中。



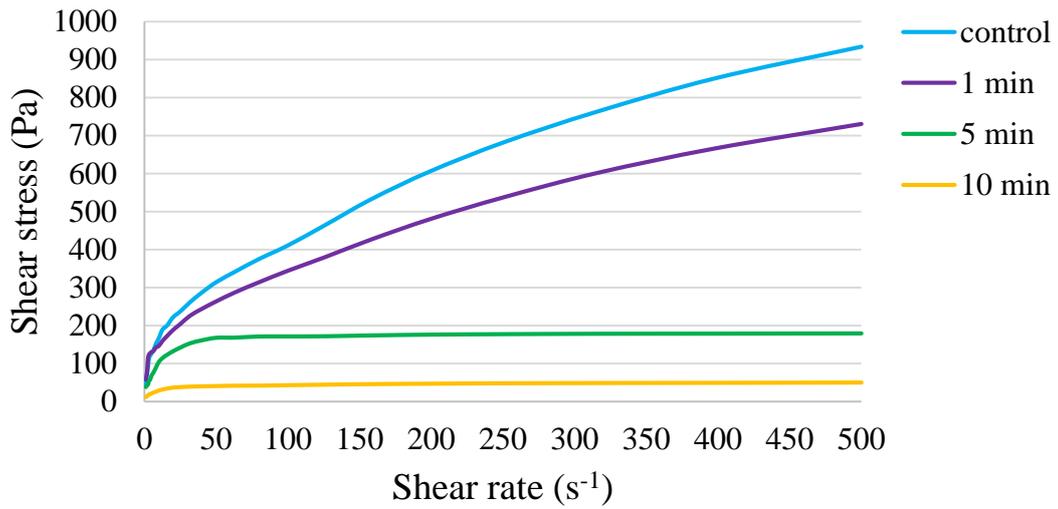
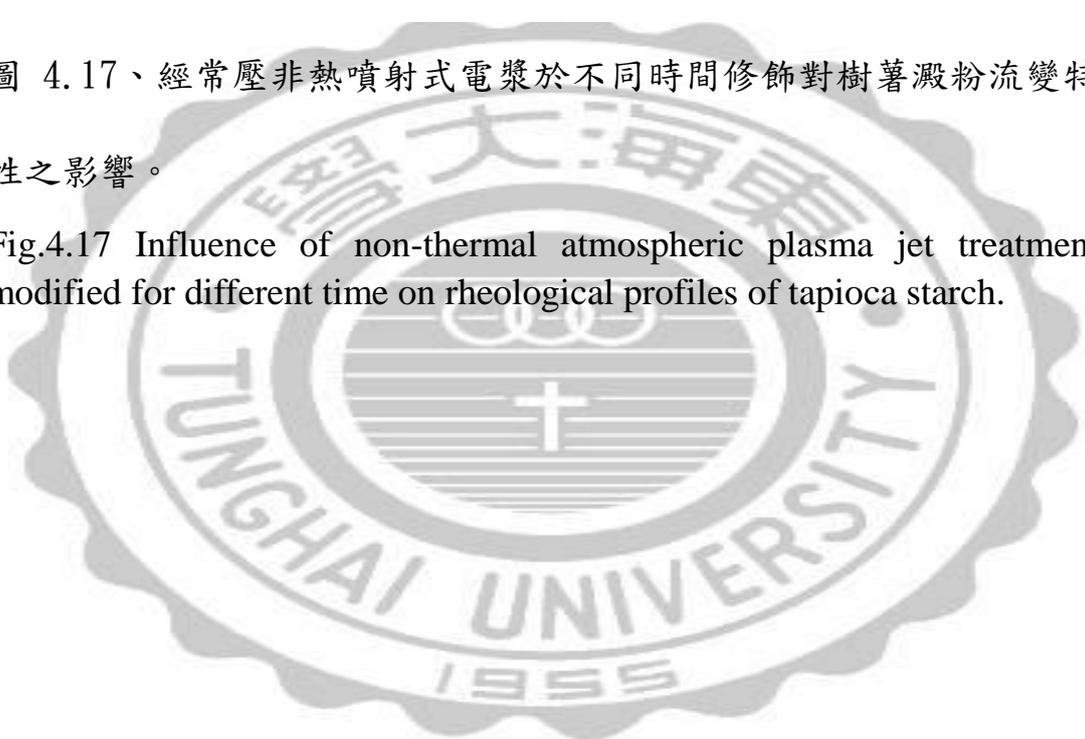


圖 4.17、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉流變特性之影響。

Fig.4.17 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on rheological profiles of tapioca starch.



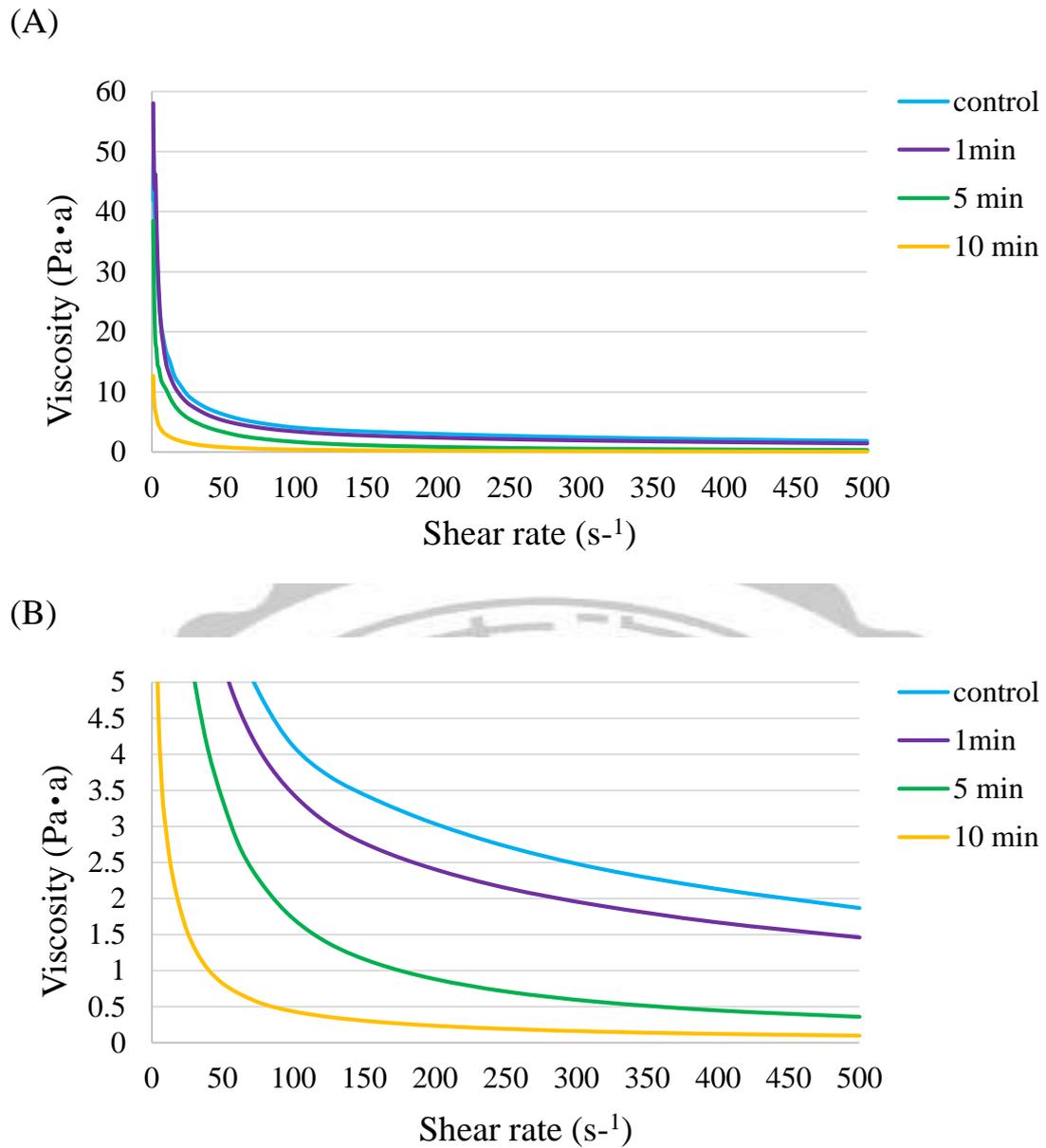


圖 4.18、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉黏度之影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大。

Fig.4.18 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on viscosity of tapioca starch (A) original plot (B) Y axis coordinates zoom.

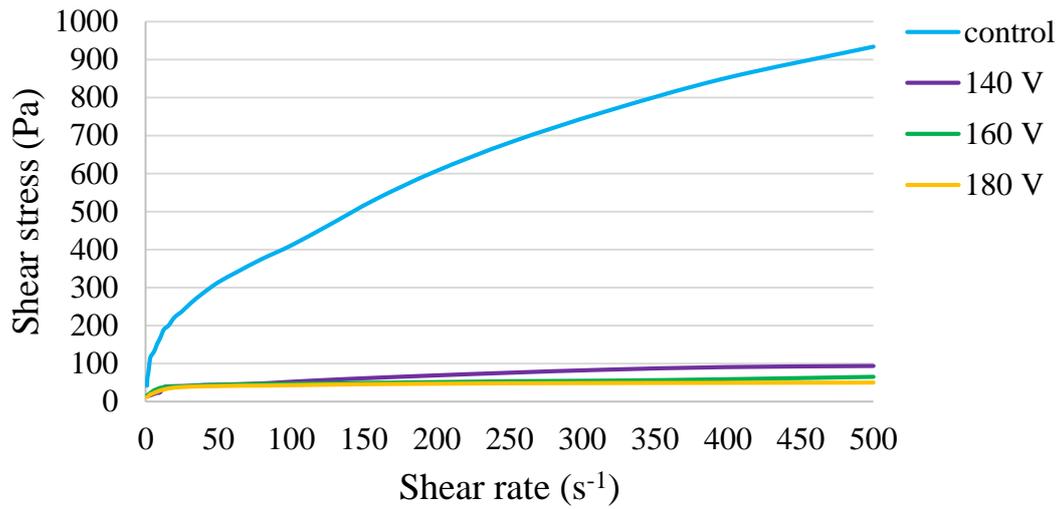
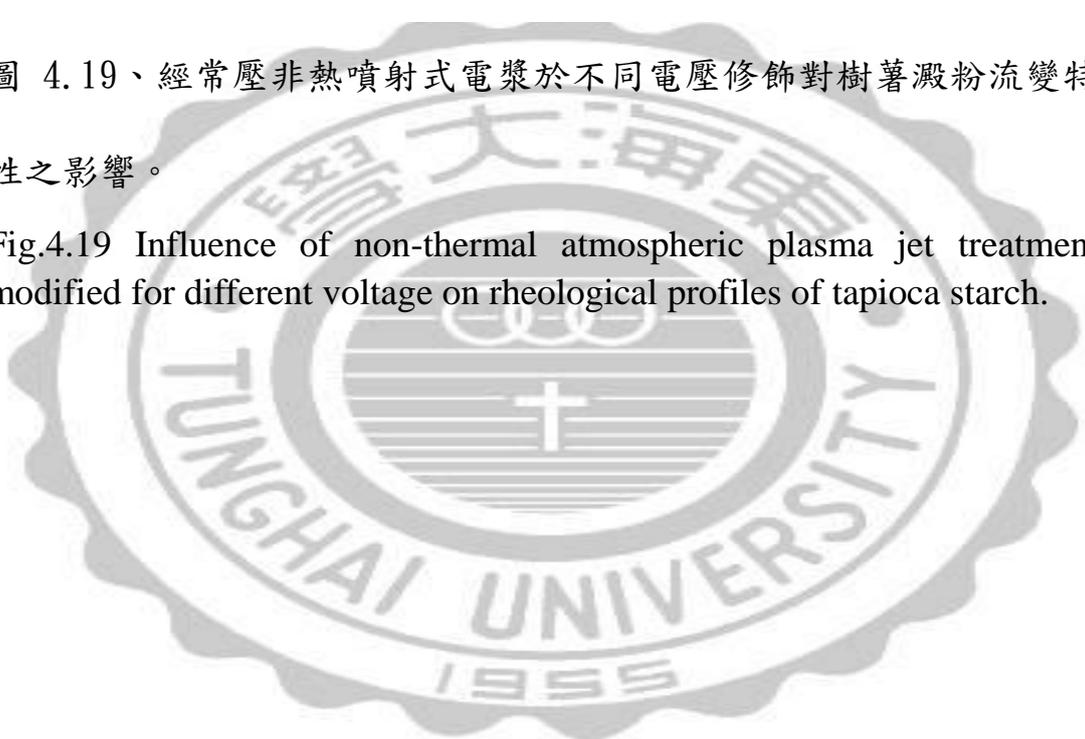


圖 4.19、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉流變特性之影響。

Fig.4.19 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on rheological profiles of tapioca starch.



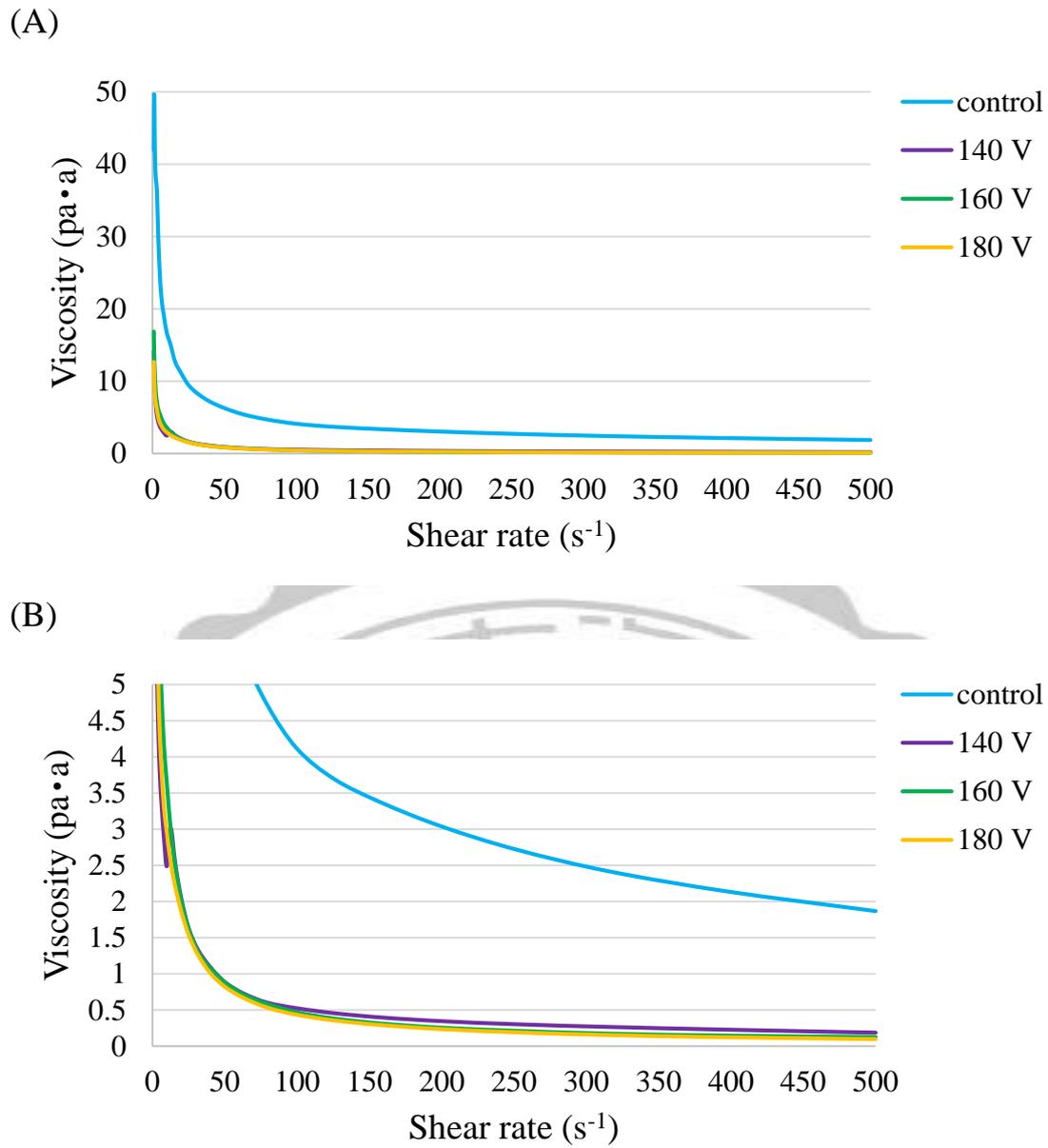


圖 4.20、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉黏度之影響(A)原座標圖(B)Y 軸座標放大。

Fig.4.20 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on viscosity of tapioca starch (A) original plot (B) Y axis coordinates zoom.

4.2.6 掃描式電子顯微鏡觀察

樹薯澱粉以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min，圖 4.21)條件下樹薯澱粉顆粒表面結構之變化與處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V，圖 4.22)條件下樹薯澱粉顆粒表面結構之變化，藉由掃描式電子顯微鏡所觀察到的澱粉顆粒表面結構圖發現，控制組之樹薯澱粉，澱粉顆粒表面平滑，且表面沒有出現裂縫或孔洞，樹薯澱粉於電壓 180 V，處理時間分別於 1 及 5 min 時，樹薯澱粉顆粒表面結構形狀呈現不規則狀及凹陷狀，延長電漿處理時間至 10 min 時，樹薯澱粉顆粒表面結構不僅呈現不規則狀及凹陷狀，且澱粉顆粒表面結構還產生孔洞(圖 4.21)；再探討處理時間固定 10 min，不同電壓條件下樹薯澱粉表面結構之變化，樹薯澱粉於電壓 140 V 時，樹薯澱粉顆粒表面結構呈現不規則狀及表面呈現凹陷狀，當電壓 160 V 時，樹薯澱粉顆粒表面結構呈現不規則狀及表面呈現凹陷狀，且澱粉顆粒表面結構凹陷的情況變得更多，當電壓 180 V 時，樹薯澱粉顆粒表面結構除了呈現凹陷狀之外，澱粉顆粒表面結構還有孔洞的產生(圖 4.22)，經由觀察玉米澱粉與樹薯澱粉顆粒表面結構圖得知，根據電漿處理條件與澱粉種類不同，澱粉顆粒型態則會產生不同程度的改變及造成澱粉於理化性質上不同的變化(Fan Zhu, 2017)。

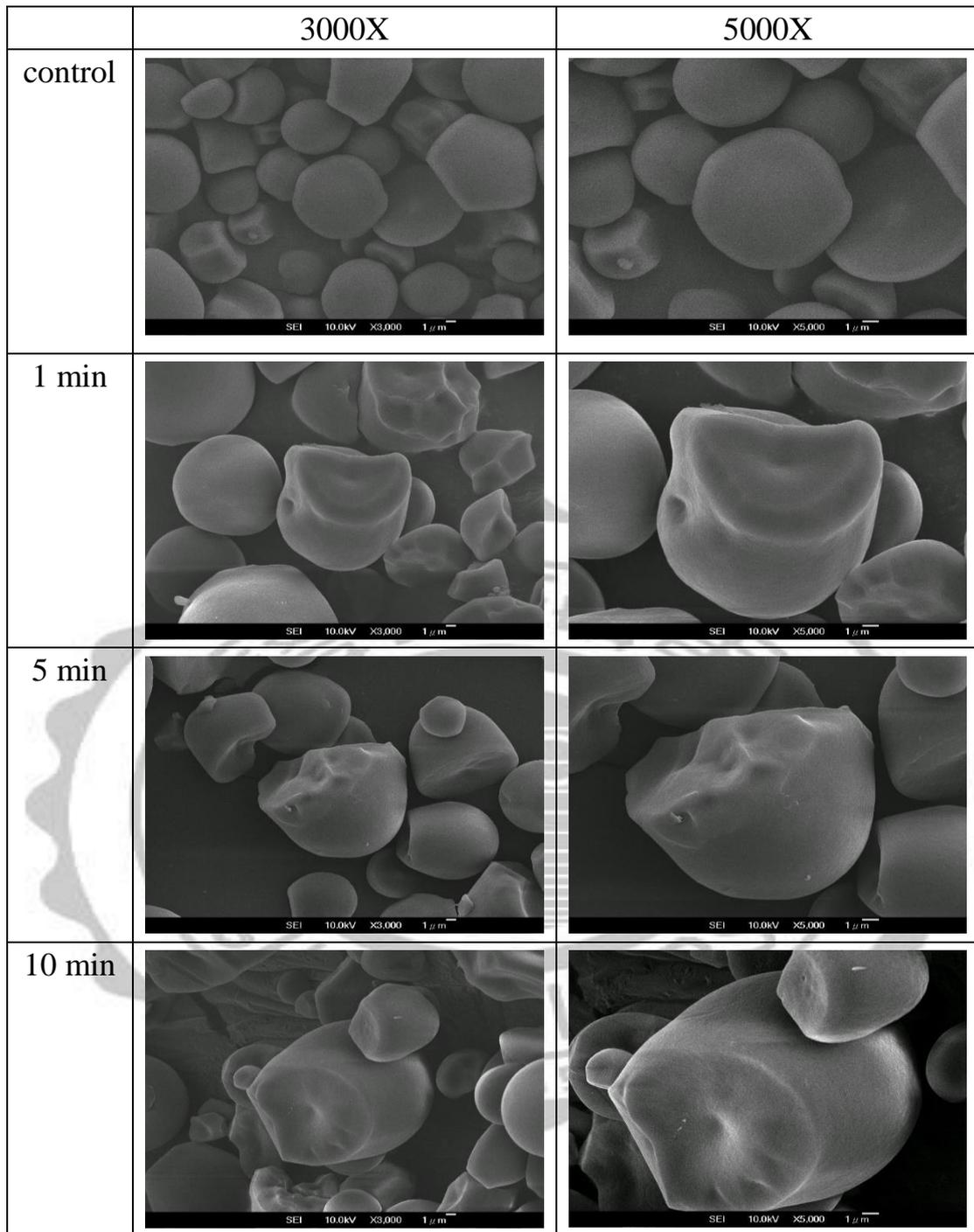


圖 4.21、經常壓非熱噴射式電漿於不同時間修飾對樹薯澱粉表面結構之影響。

Fig.4.21 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different time on surface structure of tapioca starch.

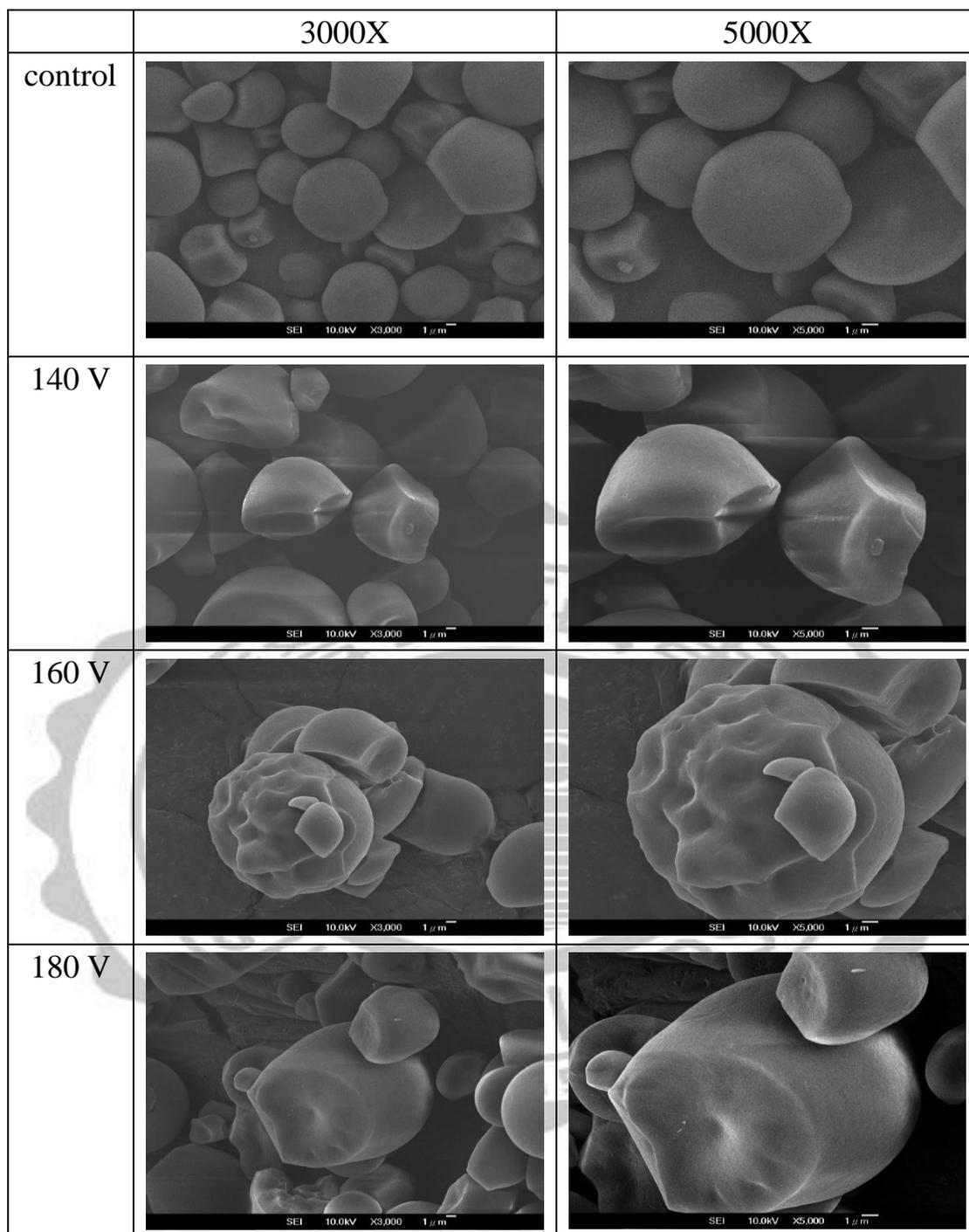


圖 4.22、經常壓非熱噴射式電漿於不同電壓修飾對樹薯澱粉表面結構之影響。

Fig.4.22 Influence of non-thermal atmospheric plasma jet treatment modified for different voltage on surface structure of tapioca starch.

第五章、結論

本研究旨在應用常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉，並探討不同處理時間(1、5 與 10 min)及不同電壓(140、160 與 180 V)對澱粉 pH 值與熱分析修飾效果之影響，並探討以電壓固定 180 V，探討不同處理時間(1、5 與 10 min)對澱粉表面官能基、透明度、黏度與表面結構修飾效果之影響及處理時間固定 10 min，探討不同電壓(140、160 與 180 V)對澱粉表面官能基、透明度、黏度與表面結構修飾效果之影響，由本研究所得之結果，可歸納出以下幾點結論：

1. 常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉對 pH 值之影響：

玉米澱粉及樹薯澱粉於不同電漿處理時間(1、5 與 10 min)及不同電壓(140、160 與 180 V)進行電漿處理，pH 值皆顯著下降。

2. 常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉對熱分析之影響：

玉米澱粉於電漿處理時間 5 min，電壓 180 V，處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下，起始糊化溫度與最終糊化溫度皆顯著增加；電漿處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下，峰值糊化溫度顯著增加；電漿處理時間 1 min，電壓分別 160、180 V，處理時間 5 min，電壓分別 140、160、180

V，處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下，糊化焓顯著下降。

樹薯澱粉於電漿處理時間 5 min，電壓 160、180 V，處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下，起始糊化溫度與峰值糊化溫度皆顯著增加；電漿處理時間 10 min，電壓分別 140、160、180 V 條件下，最終糊化溫度顯著增加；無論是在不同電漿處理時間(1、5 與 10 min)及不同電壓(140、160 與 180 V)條件下樹薯糊化焓皆顯著下降。

3. 常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉對表面官能基之影響：

玉米澱粉於電漿處理時間 10 min，電壓分別 140、160 與 180 V 條件下，在波數 1720 cm^{-1} 的位置有吸收峰，此官能基為羧基(C=O)。

樹薯澱粉於電漿處理時間 10 min，電壓 180 V 條件下，在波數 1500 cm^{-1} 的位置有吸收峰，此官能基為羧基(C=O)。

4. 常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉對透明度之影響：

玉米澱粉於不同處理時間及電壓條件下進行電漿處理，透明度皆顯著下降。

樹薯澱粉於不同處理時間及電壓條件下進行電漿處理，透明

度有顯著下降或上升。

5. 常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉對黏度之影響：

玉米澱粉及樹薯澱粉於不同處理時間及電壓條件下進行電漿處理，黏度皆有下降。

6. 常壓非熱噴射式電漿修飾玉米澱粉及樹薯澱粉對表面結構之影響：

玉米澱粉及樹薯澱粉於不同處理時間及電壓條件下進行電漿處理，表面結構皆產生蝕刻現象。

綜合以上幾點結論可以得知，常壓非熱噴射式電漿能有效地修飾澱粉，並使澱粉能克服天然澱粉於食品應用上的缺點，關於常壓非熱噴射式電漿於修飾澱粉方面的相關研究鮮少，未來期望以常壓、非熱，且無化學藥品殘留的電漿技術開發出一套新穎的修飾澱粉方法並可用於商業之應用。

參考文獻

中文部分

- 吳景陽。1989。修飾澱粉。食品工業 21(9)：9-16。
- 李金馨、吳明穎。2000。高果糖糖漿的製造與應用。中海食品
26(3)：93-114。
- 周惠明。2003。穀物科學原理。中國輕工業出版社，北京，17-46。
- 洪昭南、郭有斌。1995。電漿反應器與原理。化工技術 9(10)：
156-176。
- 胡家睿、梁金興、林冠宇。2015。大氣電漿之電漿源設計介紹。機
械工業雜誌 387(6)：74-81。
- 唐宜軒、張定堃、張芳、楊迎光、楊明、韓麗。2015。多孔澱粉的
製備及其在醫藥應用中的研究進展。37(6)：1321-1324。
- 徐詮亮、高孟誠。2014。電漿殺菌技術原理及其應用。真空科技
17(1)：21-24。
- 張志振。2015。低溫電漿概論。機械工業 387(6)：120-143。
- 張家瑜、蘇昱銘、郭愈麟。2013。以常壓噴射式電漿製備氧化釷摻
雜氧化鈾粉體。陶業季刊 32(3)：41-46。
- 張欽宏。2006。修飾澱粉之性質與應用。食品工業 38(6)：49-65。

- 郭洲獎。2011。利用芽孢桿菌醱酵生產納豆激酶與環狀糊精葡萄糖苷轉移酶之研究。大同大學生物工程研究所博士論文。
- 陳中愷、徐詮亮。2013。電漿技術於食品殺菌之應用現況與展望。食品工業 45(8)：52-62。
- 陳克紹、陳素貞、陳天牧、邱世華。2004。表面電漿改質技術於生醫材料之應用。化工資訊與商情 18(12)：30-39。
- 陳怡蓉。2008。烘焙工業。修飾澱粉之性質及應用。77(1)：47-48。
- 陳建源。2000。塑木複材之流變性質與界面改質之研究。東海大學化學工程學系研究所碩士論文。
- 陳柏賢。2004。電漿技術於生物感測器表面改質與高分子材料表面殺菌之研究。中國文化大學材料科學與製造研究所碩士論文。
- 陳惠添、劉發勇。2008。穀類加工。復文圖書有限公司，台南。63-64。
- 葉安義。1994。玉米澱粉於食品之應用與發展。飼料工業 22(1)：3-21。
- 詹宗佑、傅軍皓、王明誠。2013。低能量的低溫噴射式大氣電漿之牙齒美白研究。長庚科技學刊 19(3)：19-30。
- 廖宏儒。2001a。修飾澱粉的原理及應用。烘焙工業 95(1)：65-68。

廖家鼎。2001b。低壓電漿與電暈對澱粉顆粒理化性質之影響。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。

廖彬仲。2010。探討滲透壓與濕熱-磷酸化處理對山藥澱粉理化性質與抗性澱粉含量的影響。靜宜大學食品營養學系碩士論文。

趙凱。2008。澱粉非化學改性技術。化學工業出版社，北京。32-38。

蔡文福。1994。雜糧作物各論(I)禾穀類。財團法人台灣區雜糧發展基金會，台北。173、309、1541。

鄭美娟。1993。修飾澱粉在食品上的應用。烘焙工業 48(3)：41-46。

盧訓。1991。穀類科學與加工。國立中興大學教材，台中。20-23。

閻欣儀。2014。以化學修飾法修飾樹薯及馬鈴薯澱粉其最適生產條件之探討。弘光科技大學食品科技研究所碩士論文。

謝建正、黃慶堂、蔡弼丞。2010。電漿的奇妙與驚奇。紡織趨勢 218(12)：55-60。

羅梨霞。1984。玉米糖漿的製造及用途。食品工業 17(2)：35-40。

英文部分

- Bahrani, N., D. Bayliss, G. Choje, S. Penson, T. Pehinec, and I. D. Fisk. 2016. Cold plasma: A new technology to modify wheat flour functionality. *202(7)* : 247-253.
- Bie, P., H. Pu, B. Zhang, J. Su, L. Chen, and X. Li. 2016. Structural characteristics and rheological properties of plasma treated starch. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 34(4) : 196-204.
- Chaplin, M. 2014. Starch. Water structure and science. from <http://www1.lsbu.ac.uk/water/hysta.html#top>
- Chen, H. H., H. Chia Chang, Y. Kuo Chen, C. Lun Hung and S. Yi Lind, and Y. Sheng Chen. 2016. An improved process for high nutrition of germinated brown rice production: Low-pressure plasma. *Food Chemistry* 191(1) : 120–127.
- Chen H. H., Y. Kuo Chen, and H. Chia Chang. 2012. Evaluation of physicochemical properties of plasma treated brown rice. *Food Chemistry* 135(1) : 74-79.
- Craig, S. A. S., C. Maningat., P. A Seib, and R. C. Hoseney. 1989. Starch paste clarity. *Cereal Chemistry*, 66(3) : 173-182.
- Deeyai, P., P. Jitsomboonmit, W. Soonthonchaikul, M. Suphantharika, and S. Dangtip. 2010. Effect of atmospheric argon plasma on morphology of tapioca starch granule. *Journal of the Microscopy Society of Thailand* 24(2) : 112-116.

- Deeyai, P., M. Suphantharika, R. Wongsagonsup, and S. Dangtip. 2013. Characterization of Modified Tapioca Starch in atmospheric argon plasma under diverse humidity by FTIR spectroscopy. *Physics Letters* 30(1) : 018103-1–018103-4.
- Fan, Z. 2017. Plasma modification of starch. *Food Chemistry* 232(10) : 476-486.
- Food-Info.net. 2014. Starch. Retrieved. from <http://www.foodinfo.net/uk/carbs/starch.htm>
- Hana, F., C. Gao, M. Liu, F. Huang, and B. Zhang. 2013. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. *International Journal of Biological Macromolecules* 59(8) : 372-376.
- Hizukuri, S. 1986. Polymodal distribution of chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research* 147(3) : 342-347.
- Hizukuri, S. 1996. Starch: Analytical aspects. In: Eliasson AC editor. *Carbohydrate in Food*. Marcel Dekker, Inc. New York. 347-429.
- Imberty, A. and S. Perez. 1988. A revisit to the three dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers* 27(8) : 1205-1221.
- Imberty, A., H. Chanzy, S. Perez, A. Buleon, and V. Tran. 1987. New three-dimensional structure for A-type starch. *Macromolecules* 20(10) : 2634-2636.

- Jo, A. R., H. R. Kim, S. J. Choi, J. S. Lee, M. N. Chung, S. K. Han, C. S. Park, and T. W. Moon. 2016. Preparation of slowly digestible sweet potato Daeyumi starch by dual enzyme modification. *Carbohydrate Polymers* 143(5) : 164-171.
- Kizil. R., J. Irudayaraj, and K. Seetharaman. 2002. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(6) : 3912-3918.
- Lee, K. H., H. J. Kim, K. S. Woo, C. Jo, J. K. Kim, S. H. Kim, H. Y. Park, S. K. Oh, and W. H. Kim. 2016. Evaluation of cold plasma treatments for improved microbial and physicochemical qualities of brown rice. *LWT - Food Science and Technology* 73(11) : 442-447.
- Robin, J. P., C. Mercier, R. Charbonniere, and A. Guilbot. 1974.
- Sarangapani, C., R. Thirundas, Y. Devi, A. Trimukhe, R. R. Deshmukh, and U. S. Annapure. 2016. Effect of low-pressure plasma on physicochemical and functional properties of parboiled rice flour. *LWT - Food Science and Technology* 69(2) : 482-489.
- Sarangapani, C., Y. Devi, R. Thirundas, U. S. Annapure, and R. R. Deshmukh. 2015. Effect of low-pressure plasma on physico-chemical properties of parboiled rice. *LWT - Food Science and Technology* 63(9) : 452-460.
- Sanguanpong, V., S. Chotineeranat, K. Piyachomkwan, C.G. Oates, P. Chinachoti, K. Sriroth, J. Sci. 2003. *Food Agric.* 83 : 760-768.

- Thirumdas, R., R.R. Deshmukh, and U.S. Annapure. 2015. Effect of low temperature plasma processing on physicochemical properties and cooking quality of basmati rice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 31(10) : 83-90.
- Thirumdas, R. and D. Kadam. 2017b. Cold Plasma: an Alternative Technology for the Starch Modification. *Food Biophysics* 12(3) : 129-139.
- Thirumdas, R., A. Trimukhe, R.R. Deshmukh, and U.S. Annapure. 2017a. Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch. *Carbohydrate Polymers*. 157(10) : 1723-1731.
- Wongsagonsup, R., P. Deeyai, W. Chaiwat, S. Horrungsawat, K. Leejariensuk, M. Suphantharika, A. Fuongfuchat, and S. Dangtip. 2014. Modification of tapioca starch by non-chemical route using jet atmospheric argon plasma. *Carbohydrate Polymers* 102(2) : 790-798.
- Zhang, B., S. Xiong, X. Li, L. Li, F. Xie, and L. Chen. 2014. Effect of oxygen glow plasma on supramolecular and molecular structures of starch and related mechanism. *Food Hydrocolloids* 37(6) : 69–76.
- Zhu F., 2016. *Food Hydrocoll.* 52 : 201-212.
- Zobel H.F. 1988a. Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch* 40(1) : 1-7.
- Zou J. J., C. J. Liu, and B. Eliasson. 2004. Modification of starch by glow discharge plasma. *Carbohydrate Polymers* 55(1) : 23-26.