

DOI: 10.7652/xjtuxb202003014

氩等离子体技术降解玉米表面毒死蜱的研究

谢瑾琢, 刘红霞, 冯鑫鑫, 马辛
(西安交通大学环境工程系, 710049, 西安)

摘要: 为克服传统农药降解方法效率低、能耗高、二次污染等问题,在自行设计的介质阻挡放电反应器中,以氩为放电气体、以玉米表面残留的有机磷农药毒死蜱为实验对象,改变放电功率、放电时间、放电间隙、毒死蜱初始质量浓度和氩气流量等放电参数,对毒死蜱降解效果及降解后玉米表面特征和营养成分进行了分析。实验结果表明:当毒死蜱初始质量浓度为 20 mg/L 时,在放电功率为 35 W、放电时间为 60 s、放电间隙为 6 mm、氩气流量为 0.25 L/min 条件下,玉米表面毒死蜱降解率可达 87%,达到农药残留量的国标要求。农药降解过程中,氩等离子体在玉米表面产生轻微刻蚀,同时促使玉米水分含量降低,有利于玉米储存。处理后玉米的重要营养成分维生素 B₂ 质量分数并无显著变化,淀粉的质量分数降低,脂肪酸的质量分数增加,但并不影响玉米品质和贮藏价值。因此,氩等离子体技术是一种高效、快速、安全、绿色无污染的农药残留降解技术,具有进一步工业化应用的潜力。

关键词: 氩等离子体;毒死蜱;降解效果;玉米品质

中图分类号: X503.231 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2020)03-0113-06

Degradation of Chlorpyrifos on Maize Surface by Argon Plasma

XIE Jinzhuo, LIU Hongxia, FENG Xinxin, MA Xin

(Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To overcome the shortcomings of the conventional methods for pesticides degradation, such as low efficiency, high energy consumption, and secondary pollution, a self-designed dielectric barrier discharge reactor was used to degrade pesticides on maize, and chlorpyrifos was chosen as the research object. The effects of chlorpyrifos degradation, as well as the surface characteristics and the nutrients of maize, after degradation were studied by changing the discharge parameters (discharge power, treatment time, discharge gap), initial concentration of chlorpyrifos, and argon flux. The results showed that at discharge power of 35 W, treatment time of 60 s, discharge gap of 6 mm and argon flux of 0.25 L/min, 87% of chlorpyrifos with initial concentration of 20 mg/L could be successfully degraded, which met the national standard about pesticide residues. In the process of pesticides degradation, argon plasma treatment attributed to slight etching on the surface of maize, which could reduce the water content of maize and is conducive to storage. Moreover, there was no significant change in vitamin B₂ content and there was slight change in starch content and fatty acid value for the treated maize, but the quality and storage value were not affected. Therefore, argon plasma has been proved an

收稿日期: 2019-05-30。 作者简介: 谢瑾琢(1996—),女,硕士生;刘红霞(通信作者),女,副教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31871889);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2017JM5067);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(Z201503103)。

网络出版时间: 2019-12-19

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20191218.1147.002.html>

efficient, fast, and safe technology without pollution for pesticides degradation, so it has a lot of potential for further industrial application.

Keywords: argon plasma; chlorpyrifos; degradation efficiency; maize quality

毒死蜱是目前世界上生产和销售最大的杀虫剂品种之一,特别是随着世界各国相继出台禁止生产和使用剧毒、高毒农药使得甲胺磷等5种高毒有机磷农药逐渐退出市场以后,毒死蜱更因其高效、低毒、低残留的特点成为替代高毒农药的主导品种,并成为世界卫生组织许可的有机磷类农药而广泛应用于粮食和经济作物病虫害的防治^[1-4]。但是,这些残留的毒死蜱还是会因其生物蓄积性能强而对生物健康和生态环境造成巨大危害^[5-6]。

常规的农药降解技术在很大程度上受诸多物理、化学因素的影响和限制^[7]。近年来研究人员提出了紫外线、臭氧、光催化、超声波处理、芬顿反应等先进技术来提高农药降解效率,但这些方法仍普遍存在能耗高、处理时间长、易产生二次污染和破坏粮食结构甚至营养成分等诸多问题,导致其未能大规模应用于粮食的农药残留降解^[8-9]。

低温等离子体技术是目前环境工程领域一项新兴的高级氧化技术,其产生的电子、正负离子、自由基、激发态分子等各种活性物质均具有超强氧化能力,因其在农药降解方面具有高效、快速、低成本、无选择性、对环境无二次危害等诸多优点而备受关注并得到了快速发展^[10-12]。Phan等利用氩等离子体处理芒果,发现5 min能够降解74%的毒死蜱并不影响芒果品质^[13];Chen等利用脉冲放电等离子体处理苹果汁中的毒死蜱,并达到了很好的降解效果^[14];Bai等利用氧等离子体降解玉米中的敌敌畏和氧化乐果,均达到了很好的降解效果^[15]。但是,实现玉米表面农药残留降解的同时又不影响其营养品质的研究国内外尚未见报道。

介质阻挡放电(DBD)可在较大空间内获得高能量、高密度的非平衡等离子体,能够满足高质量流量等离子体化学反应的需要,是最有可能获得工业应用的方法^[16-17]。本文以玉米表面残留毒死蜱为实验对象,在自行设计的DBD反应器中,通过调节反应器放电参数、毒死蜱初始质量浓度和氩气流量对玉米表面毒死蜱的降解规律进行了深入研究并确定了反应器最佳操作条件,在此基础上探究氩等离子体对玉米表面形貌、营养成分等的影响程度,从而为低温等离子体技术应用于粮食表面农药残留降解提供参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

氩等离子体降解玉米表面毒死蜱的实验装置如图1所示,包括进气系统、DBD反应器和电源。电源由电源主机(南京苏曼电子有限公司,CTP-2000K)和调压器(南京苏曼电子有限公司,0~220 V,TDGC2-1)组成。反应器(400 mm×220 mm×140 mm)的放电反应区为两块铝电极(50 mm×50 mm×10 mm),介质层为两块3 mm厚玻璃板,通过调节高压电极的高度控制放电间隙(本文放电间隙均指两介质玻璃板之间的距离)。反应器左右两侧开有两个通气孔,氩气经转子流量计(常州双环热工仪表有限公司,LZB-3WB)从右端通气孔进入反应器,在两电极间被电离激发产生反应活性物质,与玉米表面的毒死蜱反应后从左端通气孔排出。

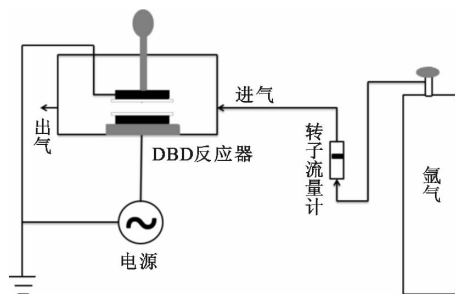


图1 氩等离子体降解玉米表面毒死蜱的实验装置示意图

1.2 毒死蜱降解实验

将玉米样品浸泡于毒死蜱标准溶液(20~40 mg/L)15 s,取出后于干燥通风处放置24 h,称取2.5 g均匀地平铺在DBD反应器中。调节放电参数(放电功率0~50 W,放电时间0~90 s,放电间隙6、7 mm)和氩气流量(0~5 L/min),考察毒死蜱的降解效果。

处理后的玉米经甲醇超声30 min后由0.22 μm微孔滤膜(康宁公司)过滤,用紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司,UV-6100S)于波长293 nm处测量滤液吸光度。按下式计算毒死蜱降解率

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中: C_0 为未处理的对照质量浓度; C_t 为处理后的残留质量浓度。

1.3 表面形貌观测

取反应器中心处玉米上表面的中心点作为观测点,用扫描电子显微镜(MAIA3Tescan,America)观察处理前后玉米表面形貌,在真空、10 kV 的高电压条件下放大 3 000 倍。

1.4 营养成分分析

1.4.1 玉米含水量(质量分数) 用直接干燥法^[18]测定玉米水分含量。将玉米样品研磨后称取 10 g 置于恒温干燥箱中,在 105 ℃ 下干燥 3 h,取出冷却 0.5 h 后称重,实验重复上述步骤(干燥时间 1 h)5 次后,玉米达到质量恒定(质量差小于 2 mg)。干燥前后所得的质量差与烘前质量之比就是玉米样品的含水量。

1.4.2 维生素 B₂ 质量分数 用高效液相色谱法^[19]配备荧光检测器(Waters2695-2475,USA)测定玉米维生素 B₂ 质量分数。将 10 g 均质玉米放入 100 mL 的锥形瓶中,加入 60 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液摇晃均匀,置于 121 ℃ 高压釜中 30 min,将 2 mL 的酶溶液加入混合物中(pH=6.5),置于 37 ℃ 恒温箱中过夜,将酶解液配制至 1 L,用滤纸过滤,通过 0.45 μm 水相过滤得到 2 mL 液体进行测试。

1.4.3 淀粉质量分数 用酸水解法^[20]测定玉米淀粉质量分数。称取 5 g 玉米于 250 mL 锥形瓶中,用 50 mL 乙醚和 150 mL 乙醇冲洗 3 次,加入 30 mL 盐酸在沸水浴下水解 2 h,将 20 mL 200 g/L 乙酸铅加入水解液中,测得葡萄糖质量分数并转换为淀粉质量分数。

1.4.4 脂肪酸的质量分数 用滴定法^[21]测定玉米脂肪酸的质量分数。将 10 g 磨碎玉米浸入 50 mL 苯中振荡 0.5 h,用 0.01 mol/L 标准氢氧化钾溶液和酚酞作为指示剂滴定测得脂肪酸的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 毒死蜱降解效果

根据前期反应器放电特性研究结果,考虑到玉米粒的实际尺寸,研究反应器放电间隙大于 5 mm 时的放电情况,根据放电时的电流波形,只有在放电间隙为 6、7 mm 时,属于均匀放电^[22]。当放电间隙大于 7 mm 后,出现细丝放电,因此本文研究放电间隙为 6、7 mm 均匀放电时毒死蜱的降解效果。

2.1.1 放电功率的影响 图 2 给出了放电功率对毒死蜱降解率的影响,可以看出:无论放电间隙多少,放电功率为 20 W 时毒死蜱未被降解,这归因于此时两极板的外加电压小于氩气的击穿电压而不发

生放电^[22-23];随着放电功率的增加,外加电压达到氩气击穿电压后放电产生并逐渐增强,生成大量高能活性物质与毒死蜱分子剧烈碰撞,使毒死蜱降解率迅速提高;当放电功率大于 35 W 并继续增加时,毒死蜱降解率趋于平缓。考虑到体系的能量效率,确定最佳放电功率为 35 W。

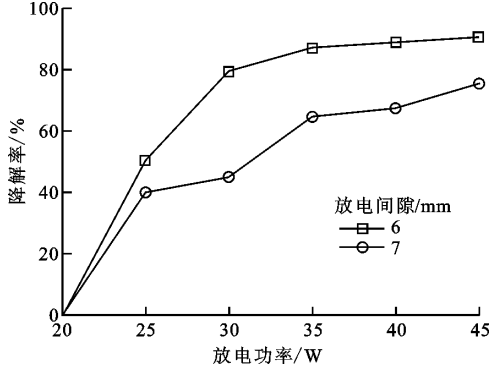


图 2 放电功率对毒死蜱降解率的影响

2.1.2 放电时间的影响 图 3 给出了放电时间对毒死蜱降解率的影响,可以看出:无论放电间隙多少,放电时间小于 60 s 时,毒死蜱降解率都随放电时间的增加而迅速提高,因为增加处理时间相当于增强了各种自由基衍生的相关氧化反应,并在放电区提高了活性物质与毒死蜱分子的碰撞概率和强度^[23];当放电时间超过 60 s 后,延长放电时间并没有显著提高毒死蜱降解率。综合考虑能耗、降解率等因素,实验确定最佳放电时间为 60 s。

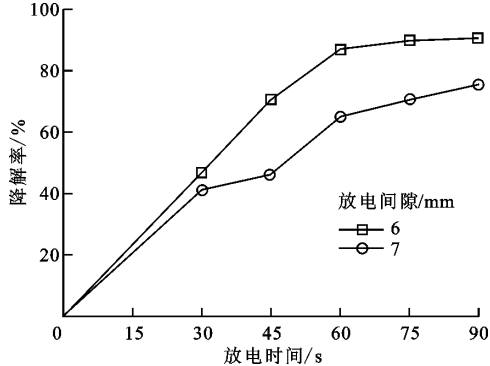


图 3 放电时间对毒死蜱降解率的影响

2.1.3 毒死蜱初始质量浓度的影响 图 4 给出了毒死蜱初始质量浓度对降解率的影响,可以看出:无论放电间隙多少,毒死蜱降解率都随其初始质量浓度的增加而减少,这是因为在固定能量输入条件下,活性物质的数量有限,导致在高浓度下降解率较低。此外,考虑到毒死蜱在玉米中的残留状况,将初始质量浓度控制为 20 mg/L。

2.1.4 氩气流量的影响 图 5 给出了氩气流量对

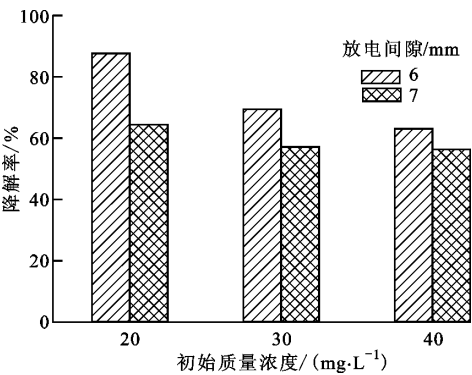


图4 初始质量浓度对毒死蜱降解率的影响

毒死蜱降解率的影响,可以看出:无论放电间隙多少,毒死蜱降解率随氩气流量的增加呈现先迅速增加后迅速下降的趋势并逐渐趋于平稳,在流量为0.25 L/min时降解率达到最大。因为对于固定能量输入的体系,氩气流量的大小决定产生的活性物质的数量、平均能量和停留时间^[15]。当氩气以低流量输送至反应器时,活性物质的平均能量和停留时间均高于高氩气流量,提高了与农药分子的碰撞概率,从而导致降解率增加。当气体流量大于0.25 L/min时,过量的活性物质会因为相互碰撞而消减,导致平均能量和停留时间减小,降解率降低。因此,实验确定最佳氩气流量为0.25 L/min。

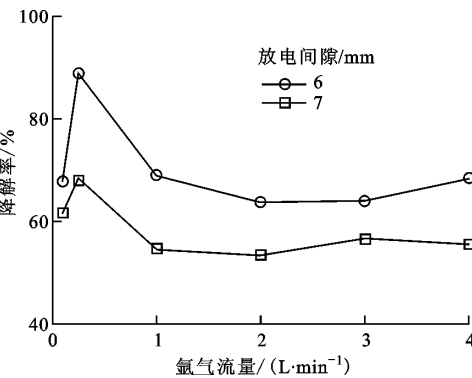


图5 氩气流量对毒死蜱降解率的影响

2.1.5 放电间隙的影响 2.1.1~2.1.4 小节中各操作条件下对毒死蜱降解率的研究结果显示,放电间隙为6、7 mm时毒死蜱降解率的变化趋势基本一致,但是6 mm的降解效果优于7 mm。这是因为放电间隙增加,放电区域中活性物质的质量浓度减少,降低了活性物质与农药分子的碰撞概率,从而表现为降解率降低。因此,确定最佳放电间隙为6 mm。

综合2.1节所述,当毒死蜱初始质量浓度为20 mg/L时,在放电功率为35 W、放电时间为60 s、放电间隙为6 mm、氩气流量为0.25 L/min条件下毒死蜱降解率达到87%,处理后玉米上的毒死蜱残留量达到国标要求。此外,一般农药的化学键能小于10 eV,氩等离子体放电产生的活性物质具有的能量能够将其打断,分解成小分子^[24]。其中,毒死蜱的P=S键容易受到羟基自由基和含氧基团的攻击,被氧化成P=O键,最终转化成磷酸根基团,毒死蜱的含氮杂环容易受到高能电子的攻击而断裂,生成一些碎片化合物,具有比毒死蜱更低的毒性^[25-26]。本文初步确定低温等离子体技术可以将毒死蜱分子降解为毒性更低甚至无毒的小分子,关于毒死蜱在等离子体氧化降解过程中更加具体的化学成分以及最终产物的变化分析将进一步研究。

2.2 玉米表面形貌变化

在最佳降解条件(放电功率为35 W、放电间隙为6 mm、初始质量浓度为20 mg/L、氩气流量为0.25 L/min)下,未处理玉米样品表面相对光滑并呈现清晰的纹理,处理30 s和60 s后玉米样品表面出现刻蚀,而且处理时间越长刻蚀越明显,表面的粗糙程度越大,玉米表面扫描电镜如图6所示。这是因为电介质表面具有能够保留电荷的记忆效应,放电通道通常会在首次出现的位置持续产生,从而导致玉米表面刻蚀痕迹的深度随时间延长而逐渐增加^[27]。此外,玉米表面刻蚀提高了吸水能力,有利于缩短烹煮时间,提高种子发芽率^[28-29]。

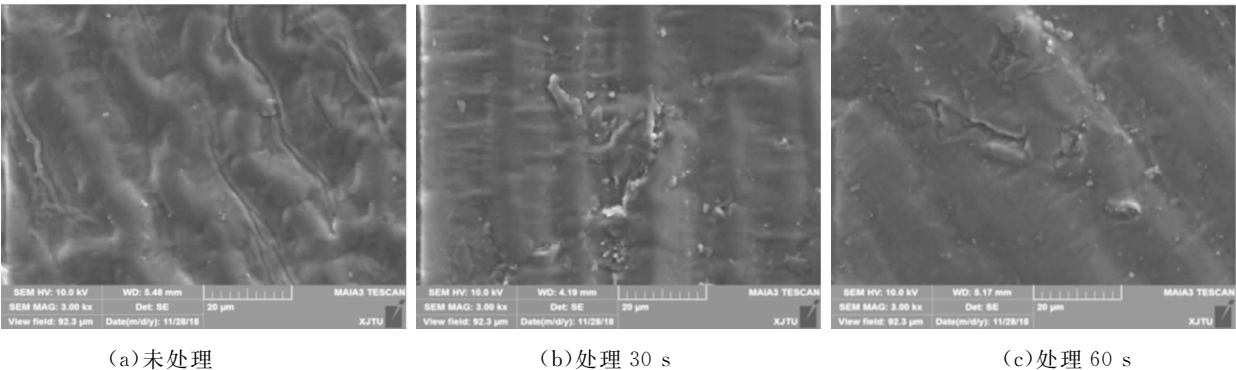


图6 玉米表面扫描电镜图

2.3 玉米营养成分变化

2.3.1 玉米含水量(质量分数) 在最佳降解条件下未处理、处理 30 s 和处理 60 s 玉米含水量(质量分数)分别为 14.1%、13.5%、12.9%。处理后含水量显著降低,这是因为放电对玉米表面的刻蚀会破坏玉米表面的包衣,加速玉米内部水分向周围环境扩散。此外,放电时产生的活性物质与水分子碰撞,产生一些其他的活性物质和含氧物质^[30]。水分是玉米贮藏、运输和播种的安全指标,处理后玉米含水率均在 14% 以下,符合国家质量标准^[31],有利于玉米的储存。

2.3.2 维生素 B₂ 质量分数 在最佳降解条件下未处理、处理 30 s 和处理 60 s 玉米维生素 B₂ 质量分数分别为 0.490、0.512、0.496 mg/kg。处理前后维生素 B₂ 质量分数没有显著变化,这是因为维生素 B₂ 具有相对稳定的化学结构,不易被破坏。此外,等离子体被认为是纳米级的表面修饰工具,对玉米内部维生素 B₂ 的损伤可以忽略不计。维生素 B₂ 质量分数是玉米营养价值的检测指标,处理后不影响玉米营养价值。

2.3.3 淀粉的质量分数 在最佳降解条件下未处理、处理 30 s 和处理 60 s 玉米淀粉的质量分数分别为 631、565、552 g/kg。处理后淀粉的质量分数显著减少,这是因为活性物质直接将淀粉分子分解成小碎片^[32-33]。此外,等离子体处理后 α -淀粉酶活性显著增加,加快淀粉糊精化也间接导致了淀粉的质量分数减少^[34-35]。

2.3.4 脂肪酸的质量分数 在最佳降解条件下未处理、处理 30 s 和处理 60 s 这 3 种情况下玉米脂肪酸的质量分数分别为 414、427、431 g/kg。处理后脂肪酸逐渐增加,这是因为天然脂肪中的不饱和脂肪酸的双键被强氧化环境破坏,同时玉米表面刻蚀加剧氧化。此外,天然脂肪在活性环境中水解成脂肪酸和甘油,消耗更多的氢氧化钾也会导致脂肪酸增加。处理后玉米脂肪酸的质量分数均低于 65 g/100g,符合国家玉米贮藏质量标准^[36]。

3 结 论

本文研究了氩等离子体技术降解玉米表面毒死蜱的规律,并对玉米的表面特征和营养成分进行了分析,得到以下结论。

(1)当毒死蜱初始质量浓度为 20 mg/L 时,在放电功率为 35 W、放电时间为 60 s、放电间隙为 6 mm、氩气流量为 0.25 L/min 条件下毒死蜱降解率

达到 87%,处理后玉米上的毒死蜱残留量达到国标要求。

(2)氩等离子体处理在玉米表面产生轻微刻蚀,同时促使玉米水分含量降低,有利于玉米储存。

(3)处理后玉米中维生素 B₂ 质量分数没有显著变化,淀粉的质量分数降低,脂肪酸的质量分数增加,但对玉米品质和贮藏价值都没有影响。

氩等离子体技术是一种高效、快速、安全、绿色无污染的农药残留降解技术,具有工业化应用的潜力。

参考文献:

- [1] 牛明芬,徐文迪,明铁山,等. 有机磷农药毒死蜱的检测方法 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S2): 485-487.
NIU Mingfen, XU Wendi, MING Tieshan, et al. Organophosphorus pesticide chlorpyrifos detection [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(S2): 485-487.
- [2] 钱伯章. 大吨位毒死蜱工艺开发获突破 [J]. 农药研究与应用, 2008(2): 35.
QIAN Bozhang. Breakthrough on process development of big tonnage chlorpyrifos [J]. Agrochemicals Research & Application, 2008(2): 35.
- [3] 陆阳,陶京朝,张志荣. 高效杀虫剂毒死蜱的合成新工艺 [J]. 世界农药, 2008, 30(4): 24-27.
LU Yang, TAO Jingzhao, ZHANG Zhirong. A new process for the synthesis of chlorpyrifos [J]. World Pesticides, 2008, 30(4): 24-27.
- [4] 华乃震. 毒死蜱农药的进展和剂型加工 [J]. 世界农药, 2009, 31(3): 38-42.
HUA Naizhen. Advance and formulation processing of chlorpyrifos pesticide [J]. World Pesticides, 2009, 31(3): 38-42.
- [5] FU Yan, LIU Feifei, ZHAO Chenglin, et al. Distribution of chlorpyrifos in rice paddy environment and its potential dietary risk [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 35(9): 101-107.
- [6] PALMA P, PALMA V L, MATOS C, et al. Assessment of the pesticides atrazine, endosulfan sulphate and chlorpyrifos for juvenoid-related endocrine activity using daphnia magna [J]. Chemosphere, 2009, 76(3): 335-340.
- [7] MARICAN A, DURAN-LARA E F. A review on pesticide removal through different processes [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(3): 2051-2064.

- [8] KHAN F I, HUSAIN T, HEJAZI R. An overview and analysis of site remediation technologies [J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, 71(2): 95-122.
- [9] ZHU Yuchen, ZHANG Ting, XU Duoxia, et al. The removal of pesticide residues from pakchoi (*Brassica rape L. ssp. chinensis*) by ultrasonic treatment [J]. *Food Control*, 2019, 95: 176-180.
- [10] SUGIARTO A T, TAKAYUKI O, MASAYUKI S. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 407(1/2): 174-178.
- [11] HUANG Haibao, YE Daiqi, LEUNG D Y C. Abatement of toluene in the plasma-driven catalysis: mechanism and reaction kinetics [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011, 39(1): 576-581.
- [12] HOLZER F, ROLAND U, KOPINKE FD. Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds [J]. *Applied Catalysis; B Environmental*, 2002, 38(3): 163-181.
- [13] PHAN K T K, PHAN H T, BOONYAWAN D, et al. Non-thermal plasma for elimination of pesticide residues in mango [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2018, 48: 164-171.
- [14] CHEN Fang, ZENG Lingqing, ZHANG Yuanyuan, et al. Degradation behaviour of methamidophos and chlorpyrifos in apple juice treated with pulsed electric fields [J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(4): 956-961.
- [15] BAI Yanghong, CHEN Jierong, YANG Yun, et al. Degradation of organophosphorus pesticide induced by oxygen plasma: effects of operating parameters and reaction mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(3): 408-414.
- [16] XIAO Chongfa, XU Yong, WANG Wenchun. Diagnosis of optical emission spectrometry of atmospheric dielectric barrier discharges in N_2 [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2004, 44(5): 625-629.
- [17] ROTH J R. *Industrial plasma engineering: volume 2 applications to nonthermal plasma processing* [M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1995: 23-25.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-2
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中维生素 B_2 的测定: GB 5009.85—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-9.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中淀粉的测定: GB 5009.9—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-10.
- [21] 国家粮食储备局成都粮食储藏科学研究所. 粮油检验: 粮食、油料脂肪酸值测定: GB/T 5510—2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 1-5.
- [22] 王新新. 介质阻挡放电及其应用 [J]. *高压电技术*, 2009, 35(1): 1-11.
WANG Xinxin. Dielectric barrier discharge and its applications [J]. *High Voltage Engineering*, 2009, 35(1): 1-11.
- [23] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996: 15-21.
- [24] SARANGAPANI C, MISRA N N, MILOSAVLJEVIC V, et al. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 9: 225-232.
- [25] ZHANG Yuanyuan, XIAO Zhiyong, CHEN Fang, et al. Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(1): 72-77.
- [26] BAVCON K M, FRANKO M, TREBSE P. Photodegradation of organophosphorus insecticides: investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(1): 99-107.
- [27] WAGNER H E, BRANDENBURG R, KOZLOV K V, et al. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment [J]. *Vacuum*, 2003, 71(3): 417-436.
- [28] THIRUMDAS R, SARAPAPANI C, AJINKYA M T, et al. Influence of low pressure cold plasma on cooking and textural properties of brown rice [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2016, 37: 53-60.
- [29] PAWLAT J, STAREK A, SUJAK A, et al. Effects of atmospheric pressure plasma jet operating with DBD on *Lavatera thuringiaca L.* seeds' germination [J]. *PLoS ONE*, 2018, 13(4): e0194349.
- [30] ZOU Jijun, LIU Changjun, ELIASSON B. Modification of starch by glow discharge plasma [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55(1): 23-26.
- [31] 国家粮食局标准质量中心. 玉米: GB 1353—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-12.

(下转第 178 页)

- [9] 国家能源局. 架空输电线路杆塔结构设计技术规定: DL/T5154—2012 [S]. 北京: 中国电力出版社, 2012: 45-47.
- [10] 俞登科, 任吉华, 段松涛, 等. 基于区格法的输电塔有劲塔脚板强度分析 [J]. 电力勘测设计, 2017(2): 42-45.
YU Dengke, REN Jihua, DUAN Songtao, et al. Strength analysis of tower footing plate with stiffening in transmission tower based on lattice method [J]. Electric Power Survey & Design, 2017(2): 42-45.
- [11] 杨攀, 张雷, 孟宪乔, 等. 单角钢八地脚螺栓的受力分析及其塔脚板厚度设计 [J]. 南昌大学学报(工科版), 2016, 38(3): 240-244.
YANG Pan, ZHANG Lei, MENG Xianqiao, et al. Stress analysis of single eight foundation bolts and its design of bottom plate thickness [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2016, 38(3): 240-244.
- [12] 殷黎明, 邓锦辉. 输电铁塔塔脚板厚度有限元分析 [J]. 河南电力技术, 2016(10): 57-59.
YIN Liming, DENG Jinhui. Finite element analysis of thickness for base plate in steel transmission tower [J]. Henan Power Technology, 2016(10): 57-59.
- [13] 刘俊卿, 袁红丽, 文凡, 等. 输电塔结构八地脚螺栓塔座板的抗拉承载力试验与计算方法研究 [J]. 土木工程学报, 2019, 52(7): 48-56.
LIU Junqing, YUAN Hongli, WEN Fan, et al. Experimental research and calculation method for tensile bearing capacity of the base plate with eight bolts in transmission tower structure [J]. China Civil Engineering Journal, 2019, 52(7): 1-9.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 金属材料 拉伸试验: 第1部分 室温试验方法: GB/T 228.1—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 1-19.
- [15] BOUZID A H. Comparative study of bolt spacing formulas used in bolted joint designs [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2014, 120/121: 47-54.
- [16] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 钢结构设计标准: GB 50017—2017 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2017: 128-139.
- [17] CAO J J, PACKER J A, YANG G J. Yield line analysis of RHS connections with axial loads [J]. Journal of Constructional Steel Research, 1998, 48(1): 1-25.

(编辑 武红江)

(上接第 118 页)

- [32] WONGSAGONSUP R, DEEYAI P, CHAIWAT W, et al. Modification of tapioca starch by non-chemical route using jet atmospheric argon plasma [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 790-798.
- [33] LII C, LIAO C, STOBINSKI L, TOMASIK P. Behaviour of granular starches in low-pressure glow plasma [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(4): 499-507.
- [34] CHEN Huahan, CHANG H C, CHEN Yukuo, et al. An improved process for high nutrition of germinated brown rice production: low-pressure plasma [J]. Food Chemistry, 2016, 191: 120-127.
- [35] SARANGAPANI C, THIRUMDAS R, DEVI Y, et al. Effect of low-pressure plasma on physico-chemical and functional properties of parboiled rice flour [J]. LWT: Food Science and Technology, 2016, 69: 482-489.
- [36] 中国储备粮管理总公司成都粮食储藏科学研究所. 玉米储存品质判定规则: GB/T 20570—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 1-16.

(编辑 武红江)

(上接第 168 页)

- [19] IOFFE S, SZEGEDY C. Batch normalization: accelerating deep network training by reducing internal covariate shift [C]//Proceedings of the 32nd International Conference on Machine Learning (ICML). Princeton, NJ, USA: International Machine Learning Society (IMLS), 2015: 448-456.
- [20] LIN M, CHEN Q, YAN S. Network in network [C]//Proceedings of the 2nd International Conference on Learning Representations (ICLR). London, UK: ICLR, 2014: 1-10.
- [21] KINGMA D, BA J. Adam: a method for stochastic optimization [C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Learning Representations (ICLR). London, UK: ICLR, 2015: 1-15.

(编辑 陶晴)