

疏水多孔淀粉的制备及其吸油性能

黄强, 林晓瑛, 曹亚飞, 张斌

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文结合酶解预处理、辛烯基琥珀酸酐 (OSA) 疏水改性和 Al^{3+} 交联复合改性制备疏水多孔淀粉。探讨了加酶量对疏水多孔淀粉结构及理化性质的影响, 并对其吸油性能进行探讨。研究发现: α -淀粉酶与淀粉葡萄糖苷酶协同处理, 使玉米淀粉颗粒表面形成了孔洞, 成为多孔淀粉。在相同 OSA 添加量下, 随着加酶量的增加, 疏水多孔淀粉的取代度降低。激光共聚焦显微镜显示酯化处理后辛烯基琥珀酸 (OS) 基团在整个颗粒均有分布, 随着酶水解率的提高, OS 基团更多地分布在疏水多孔淀粉颗粒的内部。疏水多孔淀粉的吸油率随水解率的增大而增大, 最高可达 52.30%。对玉米油、机油、柴油的吸附率分别为 80.41%, 52.30% 和 41.93%。在油水体系中吸水率在 6% 左右, 表现出很好的油水选择性, 且保油性好。

关键词: 多孔淀粉; 油水分离; 吸油材料

文章编号: 1673-9078(2018)05-123-129

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.05.018

Preparation of Hydrophobic Porous Starch and Its Oil Absorption Properties

HUANG Qiang, LIN Xiao-ying, CAO Ya-fei, ZHANG Bin

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydrophobic porous starch was successfully prepared in this paper by the combination of enzymatic hydrolysis pretreatment, octenyl succinic anhydride (OSA) modification and Al^{3+} cross-linking. The effects of enzyme addition amount on the structure, physicochemical properties, and the oil absorption capacity of hydrophobic porous starch were studied. Results showed that the synergistic treatment of α -amylase and amyloglucosidase made holes on the surface structure of corn starch granules, and the porous starch was formed. Under the same OSA addition, the degree of substitution of the hydrophobic porous starch decreased with the increase of enzyme dosage. The results of laser confocal microscope showed that the octenyl succinic acid (OS) groups were distributed throughout the particles after esterification, and the OS groups tended to distribute inside the hydrophobic porous starch granules with the increase of hydrolysis rate. In addition, the oil absorption rate of hydrophobic porous starch increased with the increase of hydrolysis rate, and the maximum oil absorption rate could be 52.30%. The adsorption rates of corn oil, engine oil and diesel oil were 80.41%, 52.30% and 41.93%, respectively. In the oil-water system, the water absorption rate was only about 6%, indicating good oil-water selectivity and oil retention ability were realized.

Key words: porous starch; oil-water separation; oil absorption material

吸油材料可分为天然无机类、天然有机类和化学合成类吸油材料^[1,2]。天然无机类包括二氧化硅、沸石和珍珠岩等, 天然有机类有稻草、麦秆和种子纤维^[3]等, 具有廉价、易得等优点, 但普遍存在油水选择性差、饱和吸油能力低等不足。聚丙烯纤维、聚氨酯泡沫和吸油性树脂等化学合成的吸油材料的疏水性较好, 但由于其生物降解能力差, 对自然界造成了二次污染^[4]。

收稿日期: 2017-10-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31771929); 广州市科技计划项目 (201704020080)

作者简介: 黄强 (1976-), 男, 博士, 教授, 主要从事碳水化合物科学与工程技术研究

淀粉是一种廉价的天然高分子, 是制备绿色吸油材料的重要原料。原淀粉颗粒比表面积小、疏水性弱、微孔数量少等不足导致其吸油率不高^[5]。Xu 等^[6]通过双螺杆挤出制备低密度的开孔聚丙烯/淀粉共混泡沫体, 采用不同成核剂并改变模具几何形状来控制共混泡沫的微孔直径, 使泡沫体能吸收达自身重量 32~60 倍的油量; Xu 等^[7]将淀粉与丙烯酸或丙烯酰胺接枝共聚后, 提高了淀粉基树脂的吸收能力。然而, 上述材料多作为吸油的辅料, 或油水选择性差, 需对其进一步改性方可作为吸油材料。多孔淀粉是一种具有蜂窝状结构的新型吸附材料, 具有环境友好、原料来源广泛、价格低廉和无毒害等优点^[8]。多孔淀粉的孔容可达 50%, 具有较强的吸附能力, 并可通过复合改性弥

补多孔淀粉在机械强度和吸附疏水性物质等方面的不足。譬如,化学交联可提升多孔淀粉的机械强度;而疏水改性可提高多孔淀粉吸附非极性或者弱极性物质的能力^[9]。

本文通过辛烯基琥珀酸酐(OXA)酯化和 Al^{3+} 交联的方法对多孔淀粉进行复合改性,研究水解率对产物理化性质的影响,采用显微技术和傅里叶变换红外光谱仪等分析技术对淀粉颗粒的表面结构、取代基团在淀粉颗粒的分布情况进行研究,考察疏水多孔淀粉的吸油性能,为新型油污吸附材料的研发提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

食用玉米淀粉(直链淀粉含量26.5%),中粮生化能源有限公司;辛烯基琥珀酸酐,南京古田化工有限公司;分析纯(纯度99.9%);淀粉葡萄糖苷酶(酶活力100 kU/mL)、 α -淀粉酶(酶活力800 kU/mL),诺维信生物有限公司;其他试剂或药品均为分析纯。

1.2 主要设备与仪器

YLS16A型快速水分测定仪,上海精密科学仪器有限公司;VECTOR33型红外光谱分析仪,德国Bruker公司;BH-2型偏光显微镜,日本奥林巴斯公司;TCS SP5型激光共聚焦显微镜,德国Leica公司;TDA-5A型离心机,上海菲哈尔分析仪器有限公司;QUANTA 200型扫描电子显微镜,荷兰FEI公司。

1.3 实验方法

1.3.1 多孔淀粉的制备

称取一定质量的普通玉米淀粉分散于pH为5的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液中,配成23% (m/m)的淀粉乳,加入一定量的复合酶(α -淀粉酶与淀粉葡萄糖苷酶按体积比1:3混合),复合酶的添加量分别设定为淀粉干基的0.4%、1.2%、2.0%、2.8%、3.6% (V/m),50℃酶解12 h。反应完成后,用5% (m/m)的盐酸调节pH至3,反应15 min,灭酶,最后用3% (m/m) NaOH中和。将反应液真空抽滤,取滤液,采用3,5-二硝基水杨酸法测定其水解率^[11]。淀粉用去离子水洗涤2~3次,45℃下烘箱干燥24 h,粉碎,过80目筛,得到多孔淀粉^[10]。

1.3.2 多孔淀粉 OXA 酯化和 Al^{3+} 交联

配制质量分数35%的多孔淀粉乳,置于35℃水浴锅中不断搅拌,用NaOH溶液(3%, m/m)调节淀

粉乳pH至8.5,逐滴加入OSA进行反应,OSA添加量为淀粉干基的5%。反应结束后用5%盐酸调节pH至中性。多次醇洗、水洗,抽滤并烘干样品^[12]。取酯化多孔淀粉配制成质量分数35%的淀粉乳,用5%盐酸调节反应体系的pH为4,加入 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液,添加量为5%。反应结束后,水洗、抽滤后置于45℃的烘箱中干燥24 h,制得复合改性多孔淀粉。

1.3.3 酶解酯化淀粉取代度的测定

准确称取2.0 g已知水分含量的酶解酯化淀粉样品,用90% (m/m)异丙醇润湿,搅拌10 min,加入15 mL盐酸-异丙醇溶液(2.5 mol/L),磁力搅拌30 min,后加入50 mL 90%的异丙醇溶液,继续搅拌10 min,将样品转移,用90%的异丙醇溶液洗涤至无Cl⁻存在,再将样品移入烧杯中,加蒸馏水至300 mL,沸水浴20 min,加入2滴酚酞,趁热用0.1 mol/L的NaOH标准溶液滴定至粉红色^[12]。取代度(DS)计算公式如下:

$$DS = \frac{0.162 \times (A \times M) / W}{1 - [0.209 \times (A \times M) / W]} \quad (1)$$

其中,A为滴定时所用NaOH的体积(mL),M为NaOH溶液的摩尔浓度,W为OS淀粉的干基质量(g)。

1.3.4 结构表征

1.3.4.1 偏光显微和扫描电镜分析

偏光显微和扫描电镜分析参考文献中的方法^[13]:将淀粉样品颗粒分散于水和甘油的混合液中,配成2%的分散液,取一滴于载玻片上,盖上盖玻片,将其放于样品台上,放大500倍观察后拍摄显微和偏光形貌;将干燥冷却的淀粉样品贴在样品台的双面胶上,使其分散均匀,在真空条件下喷金处理后,观察并拍摄表面形态。

1.3.4.2 结晶结构测定(XRD)

淀粉样品在100%相对湿度下平衡24 h后进行测定,测定条件:Cu-K α 射线,电压30 kV,电流30 mA,起始角5°,终止角35°,扫描速度5°/min。采用MDI Jade5软件计算样品的相对结晶度^[12]。

1.3.4.3 红外光谱分析

将少量淀粉样品与KBr混合均匀,并在玛瑙研钵中充分研磨,同时高温钠灯下照射30 min,用压片磨具在20 kPa~25 kPa的压力条件下压制成薄片后,立即用红外光谱仪扫描。具体扫描条件为:分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为64次,波长范围为4000~400 cm⁻¹。

1.3.4.4 激光共聚焦显微镜分析

称取淀粉样品0.5 g,加入30 mL去离子水,用NaOH溶液将pH调至8.0,加入1% (m/m)亚甲基蓝(methylene blue, MB⁺)溶液,室温振荡3 h后,用甲醇洗去过量的MB⁺。将淀粉颗粒混合于甘油、水混

合液中。取一滴淀粉悬浮液于载玻片上，盖上盖玻片，利用激光共聚焦显微镜观察荧光染色后 OS 基团在淀粉颗粒中分布情况。使用的镜头为 40×/1.25 oil，气体激光器 Argon 激光发射波长为 514 nm^[14]。

1.3.5 吸油性能测定

1.3.5.1 疏水多孔淀粉吸油率的测定

准确称取 5.00 g 淀粉样品，按淀粉样品与机油为 1:2 (m/m) 的比例混合，室温磁力搅拌 30 min 至充分吸收，将其转入砂芯漏斗中，真空抽滤 1 h，直至没有油滴滴下。抽滤完成后，将吸附机油的淀粉样品从砂芯漏斗中全部转移至称量纸上，根据其前后的质量差计算淀粉样品的吸油率。其计算公式如下：

$$\text{吸油率}(\%) = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

其中， m_1 代表未吸附机油前淀粉样品的质量 (g)， m_2 代表吸附机油后的淀粉样品的质量 (g)。

1.3.5.2 纯油体系中吸油率的测定

选取水解率为 27.80% 的疏水多孔淀粉，分别在动态条件和静态条件下测定其对玉米油、机油和柴油的吸收率，动态条件的具体操作和测定方法同 1.3.5.1，静态条件是在关闭磁力搅拌的条件下进行，其他实验步骤与 1.3.5.1 相同。

1.3.5.3 油水选择性能测定

准确称取 100 g 去离子水，分别加入 2 g 玉米油、机油和柴油，置于磁力搅拌器上搅拌使其分散均匀，加入水解率为 27.80% 的疏水多孔淀粉，磁力搅拌 1 h 后，将其转入砂芯漏斗中，真空抽滤至没有油滴滴下。最后，将其从砂芯漏斗中全部转移至称量纸上。依据公式(4)、(5)计算疏水多孔淀粉的吸油率 q 、吸水率 Q ，并计算油水选择性。

$$M_w = m_0 - m_1 \quad (3)$$

$$q = (M_2 - M_0 - M_w) / M_0 \quad (4)$$

$$Q = M_w / M_0 \quad (5)$$

其中： m_0 (g) 为疏水多孔淀粉吸油前原烧杯中水的质量， m_1 (g) 为取出吸油的疏水多孔淀粉后烧杯中剩余水的质量； M_0 (g) 为疏水多孔淀粉吸油前质量， M_w (g) 为疏水多孔淀粉

粉吸水的质量， M_2 (g) 为疏水多孔淀粉吸油后质量。

1.3.5.4 保油能力测定

准确称取 5.00 g 水解率为 27.80% 的疏水多孔淀粉，动态条件下于机油中吸附饱和后称重并迅速转移至离心管中，分别于不同离心力下高速离心 5 min，迅速浸出离心出来的油并重新称量样品质量。根据下式计算保油率。

$$\text{保油率} = (m_2 / m_1) \times 100\% \quad (6)$$

其中： m_1 (g) 为疏水多孔淀粉离心前的质量， m_2 (g) 为离心后的质量。

1.3.6 数据统计分析

用 origin 8 软件对数据进行处理并作图，各组实验数据均为 3 次重复测定之后的平均值。

2 结果与讨论

2.1 多孔淀粉水解率及其对 OSA 改性取代度的影响

的影响

不同加酶量对玉米淀粉水解率、结晶度及 OSA 改性取代度的影响如表 1 所示，淀粉的水解率随加酶量的增大而增加，随着水解率从 3.47% 增加到 27.80%，多孔淀粉的相对结晶度从 18.7% 升高到 23.9%，制备的疏水多孔淀粉的取代度 (DS) 从 0.0210 降低到 0.0169，这与 Huang 等^[15]报道利用 α -淀粉酶水解玉米淀粉后用辛烯基琥珀酸酐酯化取代度变化规律一致。酶水解同时水解无定形区和结晶区，但优先水解无定形区，致密的结晶区较难水解，故无定形区相对比例下降，相对结晶度上升。OSA 改性的淀粉在酶解处理后取代度下降，而且随着加酶量的增加，取代度逐渐降低。这是因为酯化反应主要发生在淀粉的无定形区^[16]，取代基大多位于无定形区的支链束状点附近^[15]，当无定形区被破坏时，酯化反应难以进行，导致酶解处理后淀粉的取代度下降。且加酶量越大，无定形区破坏越严重，取代度越低。

表 1 多孔淀粉水解率及其对相对结晶度、OSA 改性取代度的影响

Table 1 Hydrolysis rate of porous starch and its effect on degree of relative crystallinity and substitution for OSA modification

| 加酶量(%, V/m) | 水解率/% | 相对结晶度/% | OSA 改性取代度 |
|-------------|------------|----------|----------------|
| 0 | / | 18.7±0.1 | 0.0222±0.00040 |
| 0.4 | 3.47±0.52 | 20.9±0.2 | 0.0210±0.00048 |
| 1.2 | 10.57±0.94 | 21.6±0.1 | 0.0205±0.00043 |
| 2.0 | 16.00±0.64 | 22.8±0.5 | 0.0197±0.00045 |
| 2.8 | 20.50±1.02 | 23.2±0.3 | 0.0176±0.00045 |
| 3.6 | 27.80±0.98 | 23.9±0.9 | 0.0169±0.00042 |

2.2 疏水多孔淀粉的结构表征

2.2.1 疏水多孔淀粉的形貌分析

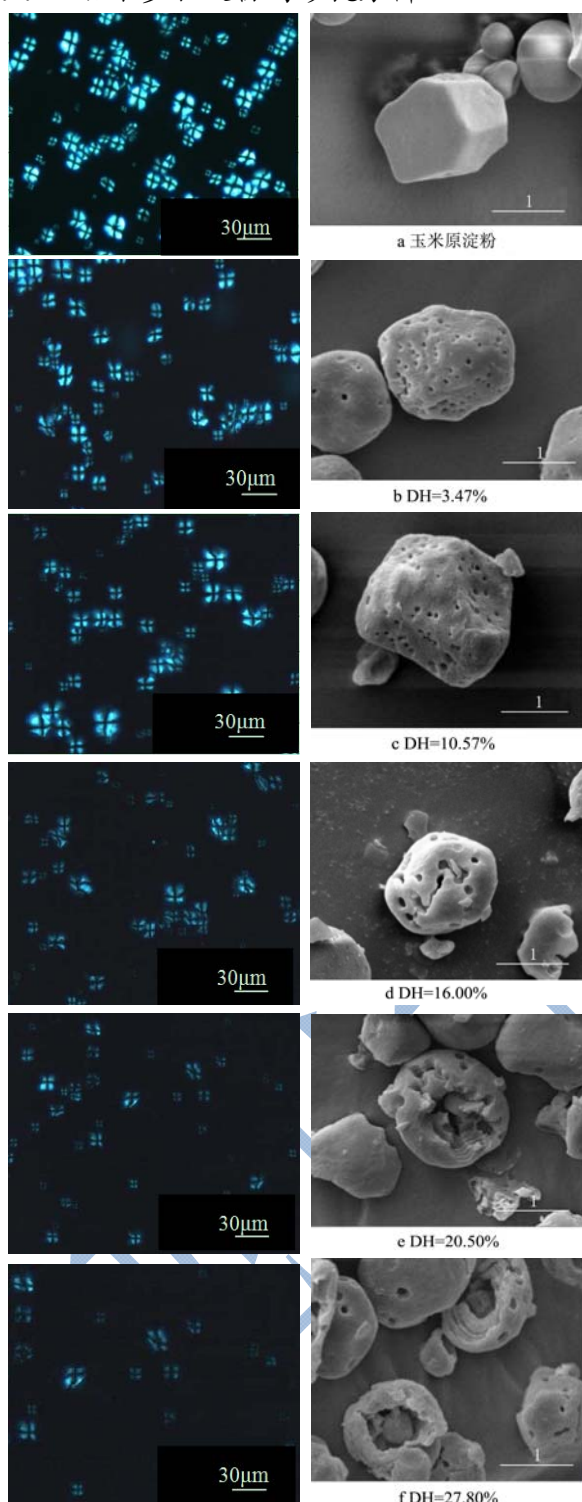


图1 不同水解率疏水多孔淀粉偏光显微和扫描电镜图

Fig.1 Polarized and SEM micrographs of hydrophobic porous starch with different hydrolysis rates

图1为疏水多孔淀粉的偏光显微和扫描电镜图。原淀粉的颗粒较为完整，偏光十字明显，大多呈不规则多角形，且部分颗粒表面存在微孔，这些孔有助于

酶与淀粉的接触^[17]，影响酶对淀粉的作用形式^[17,18]。淀粉颗粒经酶解预处理后，仍有偏光特性，但是随着酶解程度的增加，淀粉颗粒表面出现部分破损，疏水多孔淀粉偏光十字的双折射强度逐渐减弱。当水解率超过20%时，偏光十字不明显，表明淀粉颗粒的结晶结构无序化程度增加。

随着水解率的升高，淀粉颗粒逐渐被破碎，表面孔径增大，孔洞加深。尤其是当水解率为20.50%和27.80%时，内部完全被水解，形成空腔，符合“由内向外”的水解模式，这与 Sarikaya 等^[19]报道的 α -淀粉酶对玉米淀粉水解模式一致，即淀粉酶先通过颗粒本身的孔洞或者对易水解区域进行水解，进入淀粉颗粒内部，然后又从内部向外开始水解，减弱淀粉颗粒结构，最终使淀粉颗粒破碎。

2.2.2 红外光谱分析

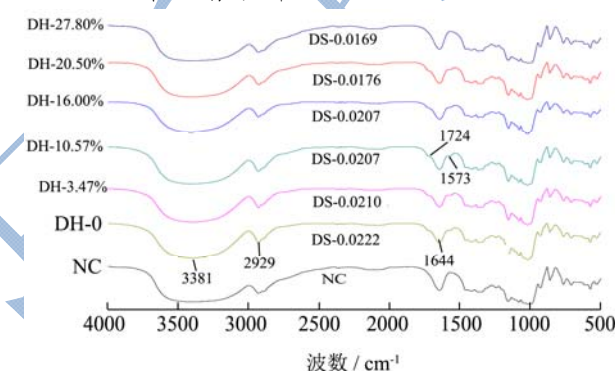


图2 疏水多孔淀粉的红外图谱

Fig.2 FT-IR spectra of hydrophobic porous starch

淀粉的基本单位是 α -D-(+)无水葡萄糖，主要的特征吸收峰来自C2和C3连接的仲醇羟基，C6连接的伯醇羟基以及 α -D-吡喃环结构。

这些结构的特征峰分别是在 3381 cm^{-1} ，由O-H伸缩振动产生的； 2929 cm^{-1} 为C-H的伸缩振动产生的； 1644 cm^{-1} 是 H_2O 的弯曲振动产生的； 1082 cm^{-1} 是与仲醇羟基相连的C-O的伸缩振动产生的； 1015 cm^{-1} 是与伯醇羟基相连的C-O的伸缩振动产生的吸收峰。淀粉经辛烯基琥珀酸酐酯化后，在 1724 cm^{-1} 和 1573 cm^{-1} 处出现新的吸收峰，分别为C=O和 COO^- 产生的特征吸收峰，并且随着取代度的增大， 1724 cm^{-1} 和 1573 cm^{-1} 处的吸收峰增强^[20]。

图2为玉米原淀粉及经酶解预处理和OSA改性的淀粉红外图谱，从图中可看出，与玉米原淀粉相比，改性淀粉在 1724 cm^{-1} 和 1573 cm^{-1} 位置出现了两个新的吸收峰，证明淀粉与OSA发生了酯化反应^[21]，但峰强度不大，说明OS基团的酯化程度较低。而且随着水解率的增大，两个特征吸收峰变得更为扁平，DH-27.8%样品的两个特征吸收峰峰面积明显小于

DH-3.47%样品,说明随着水解率的增加,改性淀粉的取代度逐渐降低,这与取代度的测定结果一致(表1)。

2.2.3 疏水多孔淀粉的取代基团分布

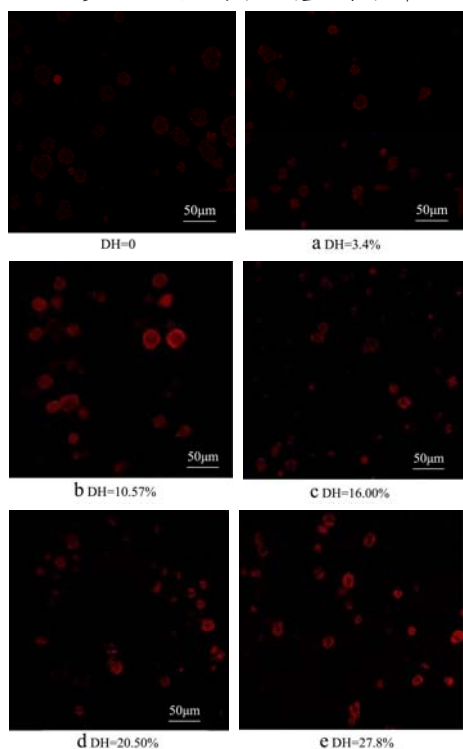


图3 疏水多孔淀粉激光共聚焦显微图

Fig.3 CLSM of hydrophobic porous starch

图3是疏水多孔淀粉的激光共聚焦显微照片,图中红色部分为OS基团荧光显色部分。玉米原淀粉未被激发出荧光(照片未列出),而不同水解率的酯化多孔淀粉样品均检测到不同程度的荧光强度,这表明 MB^+ 可特异性标记OS基团的 $-COO^-$ 。

由图可见,OS基团在整个颗粒均有分布,大部分荧光反映在颗粒的外围。由于OSA在水中溶解度较低,水相中共存溶解的OSA及其小液滴。根据OSA液滴的大小,一般只在淀粉颗粒表面进行反应,也有可能渗透到淀粉颗粒的孔道从而进入内核区域。只有充分溶解的OSA才能渗透到整个淀粉颗粒。由于颗粒表面既能与OSA小液滴反应,也能与充分溶解的OSA反应,所以未经酶解预处理时,OS淀粉表面的荧光强度较内部大。这与Shogren等^[22]利用背景散射电子显微镜报道OS基团在淀粉颗粒的分布情况是一致的,认为OS基团主要分布在淀粉颗粒的表面及非结晶区,淀粉颗粒的表面是颗粒内部的2~4倍。

随着水解率的增加,淀粉颗粒的表面荧光强度逐渐降低,而淀粉颗粒内部的荧光强度却逐渐升高。这是因为普通玉米淀粉颗粒是A型谷物淀粉,其内核结构松散,且有大量的通道将淀粉颗粒表面与中心相连,OSA液滴可由小孔通道进入玉米淀粉颗粒的内部发

生酯化反应;同时酶水解破坏淀粉颗粒的表面结构,形成了由外至内的孔道,OSA通过孔道进入颗粒内部发生酯化反应。Zhang等^[23]在研究玉米淀粉消化性时发现,酶(α -淀粉酶:~5 nm;淀粉葡萄糖苷酶:8~10 nm)可以通过淀粉颗粒表面孔径(0.1~0.3 μm),经通道(0.07~0.1 μm)进入到淀粉的内部,然后由内向外进行酶解。

2.3 疏水多孔淀粉的吸油性能

2.3.1 吸油率和油的选择性

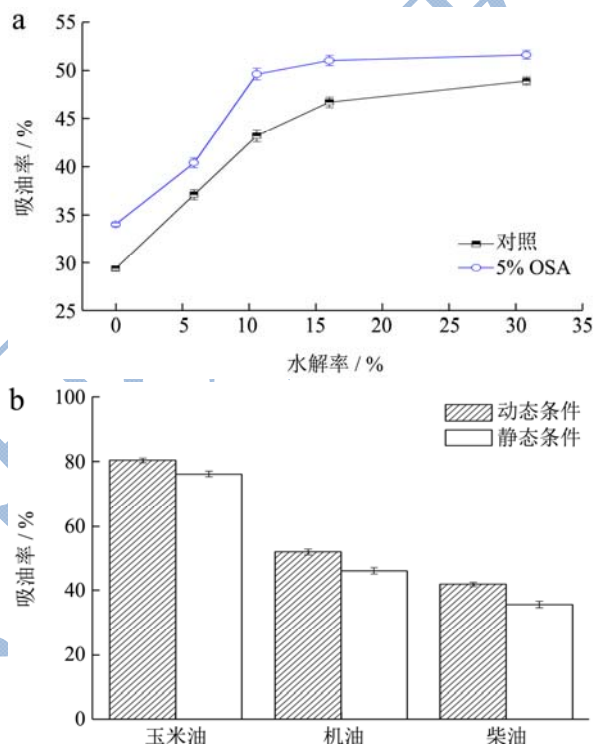


图4 疏水多孔淀粉的吸油率和对不同油的吸收性能

Fig.4 Oil absorption rate of hydrophobic porous starch and oil absorption capacity for different kinds of oil

注: a 为吸油率, b 为对不同油的吸收性能

图4a为不同水解率下疏水淀粉吸油率的变化。由图可知随着水解率增加,疏水多孔淀粉的吸油率升高。当水解率为27.80%时,其吸油率高达52.30%,较玉米原淀粉提高了77.89%,可能是因为随着水解率的增大,多孔淀粉的孔洞加深,孔径增大,但淀粉颗粒结构并未完全被破坏,吸油率仍表现随水解率增加而升高趋势。而添加OSA和 Al^{3+} 后,其吸油率与对照相比增加,如当水解率为27.80%,较未疏水改性的多孔淀粉提高7.84%,这是因为OSA酯化淀粉的长链酯基取代原淀粉亲水的羟基,提高了淀粉颗粒的亲油性能^[12],且通过有机酯键与淀粉的羟基结合引入化学键,强化了颗粒中的氢键;同时 Al^{3+} 的添加取代了淀粉颗粒表面的多个羧基氢原子,通过交联和桥连实现对淀

粉颗粒表面羟基的屏蔽,进一步提高了淀粉的疏水性,使改性淀粉的吸油率随之提高。结合图3可知,水解率较小时,OS基团多分布于颗粒外部,吸油率较低,当水解率较大时,OS基团更多分布于淀粉颗粒内部,吸油率越高。

图4b为疏水多孔淀粉对不同油的吸收性能,由图可知疏水多孔淀粉对玉米油、机油和柴油的吸附能力分别为80.41%、52.30%和41.93%。疏水多孔淀粉主要是利用微弱的范德华力吸油以及淀粉颗粒内部的孔洞容积吸油,对不同油的吸收能力受油的密度^[24,25]和粘度^[25]影响。常温下,玉米油、机油和柴油的密度分别为0.92、0.91和0.83 g/mL,粘度分别为72~500、65~1000和2.28~6.08 cP,一定空间内可存储质量更大的玉米油和机油,而储存的柴油质量相对较小。

从图4(b)还可看出疏水多孔淀粉在动态条件下的吸油率大于静态条件下的吸油率。这是因为在静态条件下,淀粉颗粒之间的粘滞性阻碍了油滴与淀粉颗粒之间的接触,使其难以渗入疏水多孔淀粉颗粒内部,因此在静态条件下其吸油率较低;相反在动态条件下,磁力搅拌的作用使油滴充分渗透进入淀粉颗粒的内部孔洞,并且呈分散状态的淀粉颗粒之间也能吸附更多的油,均有助于疏水多孔淀粉吸油率的提高。

2.3.2 油水选择性和保油能力

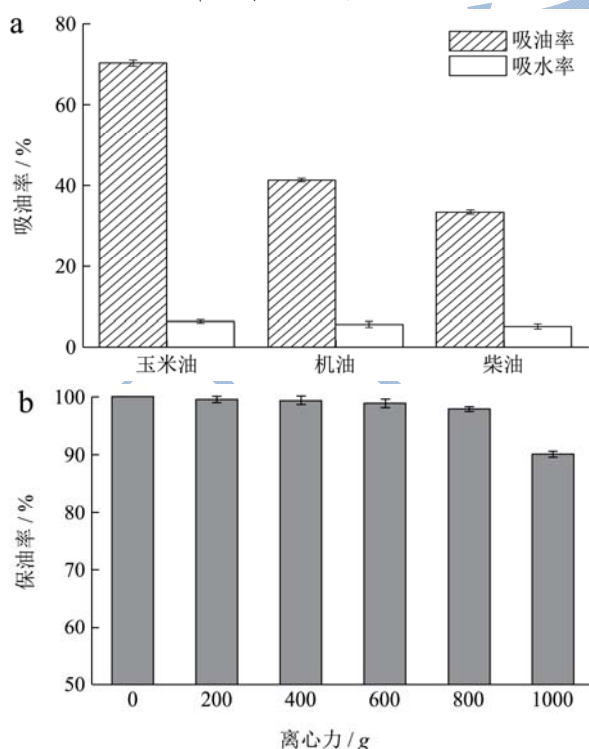


图5 疏水多孔淀粉的油水选择性和保油性能

Fig.5 Oil-water selectivity and oil retention capacity of hydrophobic porous starch

注: a 为油水选择性, b 为保油性能

图5a为疏水多孔淀粉在油水体系中的吸油率和吸水率,吸水率在6%左右,表明疏水多孔淀粉在吸油的同时也会吸水,但是其吸水量很小。这是因为淀粉经疏水酯化和金属 Al^{3+} 交联后,铝离子桥连上三个羧基,屏蔽了淀粉表面的羟基,淀粉颗粒的亲水性迅速减弱,导致对水的吸收率较小。同时对比图5a与图4b,发现在油水体系中,疏水多孔淀粉对油的吸附性较饱和和吸油率降低,是因为在油水体系中,疏水多孔淀粉吸收的水占据了部分淀粉颗粒的孔洞,导致其吸油量减小。

图5b是不同离心力下疏水多孔淀粉的吸油率,从图中看出随着离心力的增大,淀粉的保油率有所降低,但是降低幅度很小,基本保持在90%以上,说明所制备的疏水多孔淀粉吸油材料的保油性能良好。疏水多孔淀粉因酶解形成的孔道吸收油之后,在其表面形成一层油膜以阻止油的溢出;酶解后进行酯化交联使淀粉具有很好的机械性能而且不易变形,增强保油性能。

3 结论

采用酶解、OSA酯化和 Al^{3+} 交联的处理方式制备了疏水多孔淀粉,提高了玉米淀粉对机油的吸附能力,当水解率为27.80%时,疏水多孔淀粉吸油率高达52.30%,比玉米原淀粉提高了77.89%;对玉米油、机油和柴油的吸油率分别为80.41%、52.30%和41.93%;在油水体系中吸水率只有6%左右,油水选择性能好;具有很好的保油性能,在800 g离心力下保油率基本不变。

参考文献

- [1] Zheng Y, Cao E, Tu L, et al. A comparative study for oil-absorbing performance of octadecyltrichlorosilane treated *Calotropis gigantea* fiber and kapok fiber [J]. *Cellulose*, 2017, 24(2): 989-1000
- [2] Teas C, Kalligeros S, Zanikos F, et al. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up [J]. *Desalination*, 2001, 140(3): 259-264
- [3] Likon M, Remškar M, Ducman V, et al. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 114: 158-167
- [4] Khosravi M, Azizian S. Synthesis of a novel highly oleophilic and highly hydrophobic sponge for rapid oil spill cleanup [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25326-25333
- [5] Majzoobi M, Hedayati S, Farahnaky A. Functional properties of microporous wheat starch produced by α -amylase and

- sonication [J]. Food Bioscience, 2015, 11: 79-84
- [6] Xu M, Bian J, Han C, et al. Hydrophobic modification of polypropylene/starch blend foams through tailoring cell diameter for oil-spill cleanup [J]. RSC Advances, 2016, 6(85): 82088-82095
- [7] Xu Z, Fei Q, Zhang X. Synthesis of the starch grafting of superabsorbent and high oil-absorbing resin [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25: S97-S100
- [8] Ma X, Liu X, Anderson D P, et al. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution [J]. Food Chemistry, 2015, 181: 133-139
- [9] Chang F, He X, Fu X, et al. Preparation and characterization of modified starch granules with high hydrophobicity and flowability [J]. Food Chemistry, 2014, 152: 177-183
- [10] Zhang B, Cui D, Liu M, et al. Corn porous starch: Preparation, characterization and adsorption property [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50(1): 250-256
- [11] 赵凯,许鹏举,谷广焯.3,5-二硝基水杨酸比色法测定还原糖含量的研究[J].食品科学,2008,29(8):534-536
ZHAO Kai, XU Peng-ju, GU Guang-ye. Study on determination of reducing sugar content using 3,5-dinitrosali-cyclic acid method [J]. Food Science, 2008, 29 (8): 534-536
- [12] Ruan H, Chen Q H, Fu M L, et al. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch [J]. Food Chemistry, 2009, 114(1): 81-86
- [13] Wang C, He X W, Huang Q, et al. Physicochemical properties and application of micronized cornstarch in low fat cream [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(4): 881-888
- [14] Jayaraj S E, Umadevi M, Ramakrishnan V. Environmental effect on the laser-excited fluorescence spectra of methylene blue and methylene green dyes [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2001, 40(3): 203-206
- [15] Huang Q, Fu X, He X W, et al. The effect of enzymatic pretreatments on subsequent octenyl succinic anhydride modifications of cornstarch [J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(1): 60-65
- [16] Shogren R L, Viswanathan A, Felker F, et al. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch [J]. Starch/Stärke, 2000, 52: 196-204
- [17] Fannon J E, Hauber R J, BeMiller J N. Surface pores of starch granules [J]. Cereal Chemistry, 1992, 69(3): 284-288
- [18] Karim A A, Sufha E H, Zaidul I S M. Dual modification of starch via partial enzymatic hydrolysis in the granular state and subsequent hydroxypropylation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22): 10901-10907
- [19] Sarikaya E, Higasa T, Adachi M, et al. Comparison of degradation abilities of α - and β -amylases on raw starch granules [J]. Process Biochemistry, 2000, 35(7): 711-715
- [20] Paris M, Bizot H, Emery J, et al. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy 1: Spectral decomposition [J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 39(4): 327-339
- [21] Liu Z, Li Y, Cui F, et al. Production of octenyl succinic anhydride-modified waxy corn starch and its characterization [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(23): 11499-11506
- [22] Shogren R L. Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 319-326
- [23] Zhang B, Dhital S, Gidley M J. Synergistic and antagonistic effects of α -amylase and amyloglucosidase on starch digestion [J]. Biomacromolecules, 2013, 14(6): 1945-1954
- [24] Liu Y, Ma J, Wu T, et al. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(20): 10018-10026
- [25] Chu Y, Pan Q. Three-dimensionally macroporous Fe/C nanocomposites as highly selective oil-absorption materials [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(5): 2420-2425