

硬脂酸酶解淀粉的吸附性能研究

杨小玲*, 王珊, 赵维, 陈佑宁

(咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘要: **目的** 研究酶解酯化改性后玉米淀粉的吸附性能。**方法** 以玉米淀粉为原料, 超声乳化后用脱支酶酶解淀粉, 再用硬脂酸进行疏水改性得硬脂酸酶解淀粉。利用红外、X射线衍射对酶解淀粉及硬脂酸酶解淀粉进行结构表征, 并对其吸油性、吸附性进行测试。**结果** 酶解后淀粉的化学结构及结晶结构没有变化, 只是结晶比例增加, 硬脂酸酶解淀粉的衍射峰强度和位置发生变化; 与玉米原淀粉相比, 酶解淀粉及硬脂酸酶解淀粉的吸油率及对亚甲基蓝的吸附性提高, 且随着硬脂酸用量的增加, 硬脂酸酶解淀粉的吸油率增大; 当硬脂酸用量为5%时, 对亚甲基蓝的吸附率最高。**结论** 酶解和硬脂酸酯化处理可有效提高淀粉的吸附性能。

关键词: 玉米淀粉; 酶解; 硬脂酸; 吸附

Study on adsorption properties of stearic acid enzymatic starch

YANG Xiao-Ling*, WANG Shan, ZHAO Wei, CHEN You-Ning

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

ABSTRACT: Objective To study the adsorption properties of corn starch after enzymatic hydrolysis and modification. **Methods** Using corn starch as raw material, after emulsification, the starch was hydrolyzed by debranching enzyme, and then hydrophobically modified with stearic acid to obtain starch hydrolyzed by stearic acid. The structures of the enzymatic starch and stearic acid enzymatic starch were characterized by infrared and X-ray diffraction, and the oil absorption and adsorption. **Results** The chemical structure and crystal structure of starch did not change after enzymatic hydrolysis, but the proportion of crystals increased, and the intensity and position of the diffraction peak of stearic acid enzymatic starch changed. Compared with corn native starch, the oil absorption rate of enzymatic starch and stearic acid enzymatic starch and the adsorption to methylene blue were improved, and as the amount of stearic acid increased, the oil absorption rate of stearic acid enzymatic starch increased. When the amount of stearic acid was 5%, the adsorption rate of methylene blue was the highest. **Conclusion** Enzymatic hydrolysis and stearate treatment can effectively improve the adsorption performance of starch.

KEY WORDS: corn starch; enzymatic; stearic acid; absorbance

1 引言

淀粉是一种价廉易得、无毒、可降解可再生的天然高分子材料, 但存在可塑性、耐水性、吸附性差等缺陷, 可

通过酶解^[1,2]、酯化^[3]、氧化^[4,5]、接枝^[6]等改性扩大淀粉的利用范围。天然淀粉的吸附能力极低, 物理、化学改性及酶改性是提高淀粉吸附能力的有效方法, 如通过酶解^[7]、酯化提高淀粉的疏水性及吸附性^[8-11], 可广泛应用于食

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2018JM2047)

Fund: Supported by the Project of the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2018JM2047)

*通讯作者: 杨小玲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为天然高分子改性。E-mail: yangx128@163.com

*Corresponding author: YANG Xiao-Ling, Master, Senior Engineer, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang Normal University, Wenlin Road, Weicheng District, Xianyang 712000, China. E-mail: yangx128@163.com

品、医药^[12]、化妆品、水处理等领域^[13]。

本研究拟将淀粉的超声预处理、酶解作用处理及酯化处理相结合, 制备一种新型环保吸附材料, 并以硬脂酸与酶解淀粉进行酯化反应制备硬脂酸淀粉, 比较了酶解淀粉和硬脂酸淀粉的吸附性, 以期对扩大淀粉的应用范围及为生物可降解材料的研究提供借鉴。

2 材料与方法

2.1 试剂及仪器

玉米淀粉(食品级, 市售); 硬脂酸、乙醇(99.7%, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司); 糖化酶(100000 U/g, 华迈科生物技术有限公司); 耐热 α -淀粉酶(4000 U/g, 上海金穗生物科技有限公司); IRPrestige-21 型红外光谱仪(日本岛津公司); Mini Flex 600 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学株式会社); KQ-5200DE 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

2.2 酶解淀粉制备

玉米淀粉预处理: 用 90%乙醇浸泡天然玉米淀粉 4 h, 除蛋白, 洗涤干燥。

预处理后的玉米淀粉用 pH 6.0 的磷酸盐缓冲液溶解配置成浓度为 25%的淀粉乳, 40 °C超声波处理 20 min, 加入占淀粉质量的 0.75%的脱支酶(α -淀粉酶: 糖化酶质量比 1:4), 在 50 °C酶解 18 h, 加 4%的 NaOH 溶液 5 mL 调 pH 值至 7, 终止酶解反应, 在 4000 r/min 下离心 20 min, 弃去上清液, 用蒸馏水洗涤沉淀 3 次, 沉淀在 50 °C下真空干燥 48 h, 得酶解淀粉。

2.3 硬脂酸酶解淀粉的制备

10 g 酶解淀粉溶于 100mL 乙醇中, 加淀粉质量 2%、5%、10%、15%、20%、25%的脂肪酸(硬脂酸或月桂酸), 超声处理 20 min, 在 80 °C下搅拌 12 h, 离心 15 min, 倒去上清液, 沉淀在 125 °C烘箱中继续反应 4h, 取出冷却, 用 1:1 乙醇洗涤两次, 40 °C真空干燥。

2.4 结构测定

红外光谱测定: 样品用溴化钾压片, 在 500~4000 cm^{-1} 范围扫描。

X 射线衍射测定: 样品研磨成粉, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 8 °/min, 扫描角度范围 10 °~ 70 °, 采样宽度 0.02°。

2.5 吸油率

精确称取一定量的淀粉样品于锥形瓶中, 加入适量煤油, 在一定的温度下电磁搅拌 30 min, 后置于已知质量的 G4 型砂芯漏斗中抽滤, 直至没有油滴滴下, 称量砂芯漏斗与淀粉总质量, 计算吸油率 A。

$$A(\%) = (m_2 - m_1 - m_0) / m_1 * 100$$

其中, m_0 是砂芯漏斗的质量(g); m_1 是干淀粉的质量(g); m_2 是吸附后砂芯漏斗与淀粉的总质量(g)^[14]。

2.6 亚甲基蓝的吸附

以亚甲基蓝为吸附质, 先配置 20 mg/L 的初始液, 再稀释为 5、10、15、20 mg/L 的溶液, 在 664 nm 下测定吸光度值, 绘制标准曲线。

吸附动力学测定: 以亚甲基蓝为吸附质, 溶液初始浓度取 20 mg/L, 以硬脂酸淀粉(硬脂酸用量为 5%)为吸附剂, 吸附剂用量为 2 g/L, 定时取上清液于波长 664 nm 下测定吸光度, 用标准曲线方程计算吸附率。随时间的变化过程。

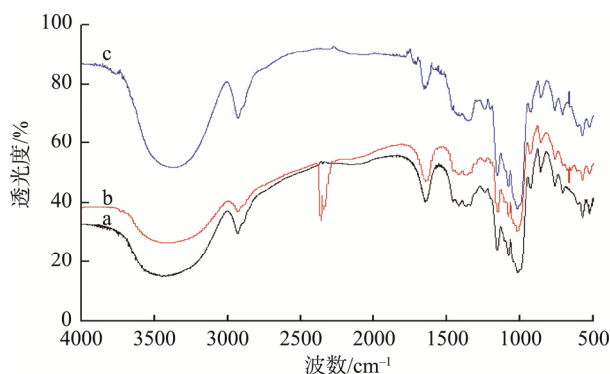
饱和吸附性测试: 以亚甲基蓝为吸附质, 溶液初始浓度取 20 mg/L, 以酶解淀粉、硬脂酸淀粉为吸附剂, 吸附剂用量为 2 g/L, 振荡 1 min, 静置 2 h, 测定其对亚甲基蓝的吸附率。

3 结果与分析

3.1 酶解淀粉和硬脂酸酶解淀粉的结构表征

3.1.1 红外分析

分别对酶解淀粉及硬脂酸淀粉进行红外扫描, 其结果如图 1。从图 1 中可以看出, 酶解淀粉及硬脂酸淀粉图谱中均出现淀粉的特征吸收峰, 与玉米淀粉相比, 酶解后的玉米淀粉图谱并未出现新的吸收峰; 硬脂酸淀粉图谱在 1709~1735 cm^{-1} 间出现了酯羰基 C=O 的吸收峰^[15], 表明淀粉与硬脂酸发生酯化反应形成硬脂酸淀粉酯。



注: a—玉米淀粉; b—酶解淀粉; c—硬脂酸淀粉。

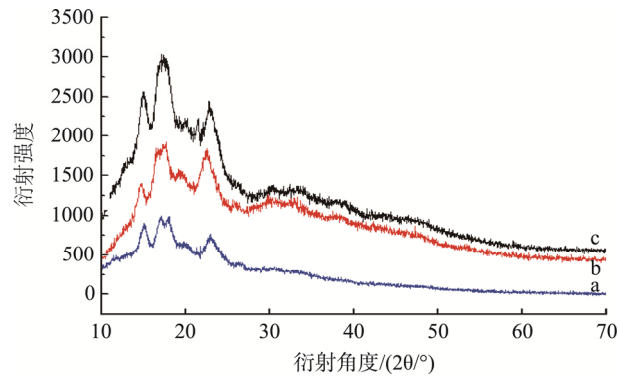
图 1 淀粉、酶解淀粉及硬脂酸淀粉的红外图谱

Fig.1 The IR spectra of starch, enzymatic starch and stearic acid starch

3.1.2 X 射线衍射分析

从图 2 可见, 玉米原淀粉及酶解淀粉在 15 °、17.1 °、18.1 °、23.1 ° 四个 2 θ 角处出现衍射峰, 且酶解淀粉的衍射峰较强。酶解反应是在淀粉颗粒的无定形区域优先发生, 使得无定形区域占比减小, 结晶区域占比增加, 因此酶解淀粉的结晶度高于原淀粉, 说明玉米原淀粉为 A 型晶体^[16], 表

明淀粉在酶解过程中淀粉的晶型并未改变,只是结晶比例增大。硬脂酸淀粉的 2θ 角在 14.9°、17.2°、22.9° 出现较强衍射峰,这可能是由于淀粉的多晶体结构,受到硬脂酸的作用,原有的聚集状态发生了一些改变,造成淀粉衍射图谱的峰强度及位置都发生了变化。



注: a—玉米淀粉; b—酶解淀粉; c—硬脂酸淀粉。

图 2 淀粉、酶解淀粉及硬脂酸淀粉的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of starch, enzymatic starch and stearic acid starch

3.2 性质测定结果

3.2.1 吸油性

通过在同等条件下测定玉米淀粉、酶解淀粉及硬脂酸淀粉吸油率,平行测定 3 次,结果见表 1。从表 1 中可以看出,各淀粉样品的吸油率大小依次为:硬脂酸(20%)淀粉>硬脂酸(15%)淀粉>硬脂酸(10%)淀粉>硬脂酸(5%)淀粉>酶解淀粉>玉米原淀粉。这是因为原淀粉在酶解作用下,淀粉颗粒表面产生微孔,比表面积增大,从而吸油率增大。而硬脂酸淀粉由于引入了疏水性长链脂肪酸基团,吸油率更大,且随着硬脂酸添加量的增加吸油率增大,说明硬脂酸的添加提高了淀粉的疏水性,因此淀粉的吸油性提高。

表 1 淀粉、酶解淀粉及硬脂酸淀粉的吸油率($n=3$)

Table 1 Oil absorption ratio of starch, enzymatic starch and stearic acid starch ($n=3$)

样品	吸油率/%
玉米淀粉	74.7±0.72
酶解淀粉	80.2±1.03
硬脂酸淀粉 5%	84.4±0.98
硬脂酸淀粉 10%	87.3±0.87
硬脂酸淀粉 15%	90.1±1.01
硬脂酸淀粉 20%	91.3±0.85

3.2.2 对亚甲基蓝的吸附

绘制标准曲线,得曲线方程: $Y=0.1405X+0.0266$

($r^2=0.9991$)。吸附试验中,亚甲基蓝初始浓度为 20 mg/L,以 5%的硬脂酸酶解淀粉为吸附剂,其添加量为 2 g/L,在不同时间取上清液,于 664 nm 处测定其吸光度值,平行测定 3 次,动力学吸附结果如表 2 所示。

表 2 硬脂酸酶解淀粉对亚甲基蓝的动力学吸附($n=3$)

Table 2 Dynamic adsorption of stearic acid starch to methylene blue ($n=3$)

吸附时间/min	吸附量/(mg/g)
4	5.433±0.056
10	6.899±0.078
15	7.404±0.053
20	8.198±0.076
30	8.575±0.095
60	8.842±0.083
90	9.258±0.105
120	9.258±0.088

从表 2 可见,在 0~20 min 间,吸附剂对亚甲基蓝的吸附量上升速度较快,之后吸附量增加缓慢,到 90 min 吸附量趋于稳定,达到吸附平衡,平衡吸附量为 9.258 mg/g。这是由于在吸附初期亚甲基蓝溶液的浓度较大,吸附剂的表面比表面积大,亲水活性羟基裸露,染料溶液与聚合材料之间的浓度差较大,此时的传质推动力更大,所以吸附速率较快,后期大量染料分子被吸附,浓度差减小,使得吸附速率减缓,吸附剂表面饱和,最终达到平衡。

当亚甲基蓝溶液浓度为 20 mg/L,吸附剂用量为 2 g/L 时,测定吸附率,平行测定 3 次,结果如表 3 所示。

表 3 淀粉、酶解淀粉及硬脂酸酶解淀粉对亚甲基蓝的热力学吸附($n=3$)

Table 3 Thermodynamic adsorption of stearic acid to methylene blue ($n=3$)

吸附剂	吸附量/(mg/g)
酶解淀粉	8.282±0.115
硬脂酸淀粉 5%	9.258±0.105
硬脂酸淀粉 10%	8.646±0.094
硬脂酸淀粉 15%	7.796±0.102
硬脂酸淀粉 20%	7.689±0.077

从表 3 可见,硬脂酸用量为 5%时制得的硬脂酸淀粉对亚甲基蓝的吸附量最大,为 9.258 mg/g,其次是酶解淀粉,而随着硬脂酸用量增加,对亚甲基蓝的吸附率逐渐降低。这是由于淀粉酶解后淀粉表面产生孔隙,比表面积增大,因而吸附能力增强,添加少量硬脂酸后引入长链脂肪酸基团提高离子吸附位点,但随着硬脂酸添加量的继续增加吸附剂的疏水性逐渐增强,与亲水性染料亚甲基蓝的

亲和力下降, 导致吸附量又减小。

4 结 论

以玉米淀粉为原料通过超声酶解作用制备酶解淀粉, 然后添加硬脂酸制备硬脂酸淀粉。红外分析图谱和 X-射线衍射分析图谱显示, 淀粉经超声酶解处理结构没有发生变化; 结晶形态仍基本保持玉米淀粉的结晶形态, 只是结晶区比例增大; 与原淀粉比较, 硬脂酸淀粉酯的红外图谱出现酯羰基吸收峰, X-衍射图谱衍射峰强度及位置发生变化。

经超声酶解处理后的玉米淀粉的吸油性及对亚甲基蓝的吸附性能均增大; 硬脂酸淀粉的吸油性优于酶解淀粉和玉米原淀粉, 且随着硬脂酸添加量的增加吸油率增大。对亚甲基蓝溶液的吸附实验结果显示, 添加少量硬脂酸的淀粉对亚甲基蓝的吸附性能优于酶解淀粉, 但随着硬脂酸添加量增加吸附量又逐渐降低, 添加 5%硬脂酸的硬脂酸淀粉对亚甲基蓝的吸附量最大。

参考文献

- [1] 黄欢, 王绍帆, 刘敏, 等. 微波-酶解法处理对马铃薯淀粉结构及理化性质的影响[J]. 食品科技, 2019, 44(1): 308-315.
Huang H, Wang SF, Liu M, *et al.* Effect of microwave enzymatic hydrolysis on structure physicochemical properties of potato starch [J]. Food Sci Technol, 2019, 44(1): 308-315.
- [2] 方晨璐, 黄峻榕, 任瑞珍, 等. 酶解薯类淀粉适用于电镜观察其颗粒表面及内部结构[J]. 农业工程学报, 2018, 34(22): 304-312.
Fang CL, Huang JR, Ren RZ, *et al.* Amylases enzymolysis of tuber starch granules for surface and internal structure observation under scanning electron microscopy [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2018, 34(22): 304-312.
- [3] 黄爱民, 孙宁钊, 李大玉, 等. 同步氧化酯化硬脂酸淀粉酯的制备及性能[J]. 广西大学学报, 2018, 43(3): 1235-1241.
Huang AM, Sun NZ, Li DY, *et al.* Preparation and performance research of stearic acid starch ester based on synchronous oxidative esterification method [J]. J Guangxi Univ, 2018, 43(3): 1235-1241.
- [4] 左迎峰, 李萍, 屠茹茹, 等. 基于响应曲面法优化酸解氧化制备高醛基含量的双醛淀粉的工艺条件[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 335-341.
Zuo YF, Li P, Tu RR, *et al.* Optimizing the process conditions for preparing dialdehyde starch with high aldehyde content by acidolysis oxidation based on response surface methodology [J]. Mater Rep, 2019, 33(1): 335-341.
- [5] 易先君, 具本植, 张淑芬. 高羰基含量水溶性氧化淀粉氨基噻唑希夫碱的合成及吸附性能[J]. 精细化工, 2013, 30(7): 766-780.
Yi XJ, Ju BZ, Zhang SF. Synthesis and adsorption performance of aminothiazole Schiff-base of water soluble oxidized starch with high carbonyl content [J]. Fine Chem, 2013, 30(7): 766-780.
- [6] 张朝辉, 徐珍珍, 李伟. 季铵阳离子型接枝淀粉的制备及对纤维的粘合性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9): 171-175.
Zhang CH, Xu ZZ, Li W. Preparation and adhesion property to fibers of starch-grafted quaternary ammonium cation [J]. Polym Mater Sci Eng,

2018, 34(9): 171-175.

- [7] Dura W, Blaszcak CM. Functionality of porous starch obtained by amylase or amyloglucosidase treatments [J]. Carbohydr Polym, 2014, 101(30): 837-845.
- [8] 龙海涛, 孙艳, 张慧秀, 等. 酯化微孔玉米淀粉制备及其吸附番茄红素的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(22): 293-297, 312.
Long HT, Sun Y, Zhang HX, *et al.* Preparation of esterified microporous corn starch and its adsorption property of lycopene [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(22): 293-297, 312.
- [9] 张甲奇, 张燕萍. 大米多孔淀粉及大米多孔酯化淀粉吸附特性的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(8): 108-111.
Zhang JQ, Zhang YP. Adsorption characteristics of porous rice starch and the esterified porous rice starch [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(8): 108-111.
- [10] 徐阮园, 徐敏, 杜先锋, 等. 交联酯化大米多孔淀粉的制备工艺优化及其吸附性能研究[J]. 食品科技, 2010, 35(9): 267-271.
Xu RY, Xu M, Du XF, *et al.* Optimum of process and absorption properties of esterified cross-linked porous rice starch [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(9): 267-271.
- [11] 杨亚提, 魏秀芝, 万卷敏, 等. 疏水改性淀粉的制备及其性能研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(12): 195-199.
Yang YT, Wei XZ, Wan JM, *et al.* Preparation of the hydrophobically modified starch and study of its performance [J]. J Northwest A&F Univ (Nat Sci Ed), 2009, 37(12): 195-199.
- [12] Yang L, Ning X, Chen K, *et al.* Preparation and properties of hydroxyapatite filters for microbial filtration [J]. Ceram Intern, 2007, 33(3): 483-489.
- [13] Guo L, Cao YC, Li GY, *et al.* Preparation of starch sulfate resin and its adsorption performance for malachite green [J]. Desalin Water Treat, 2017, (97): 321-328.
- [14] 甘招娣, 彭海龙, 熊华. 酶解-交联法制备多孔淀粉及其负载红景天苷研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(3): 68-73
Gan ZD, Peng HL, Xiong H. Preparation of crosslinked porous starch by enzymatic hydrolysis combined with crosslinking modification to encapsulate salidroside [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(3): 68-73.
- [15] 王凯, 张燕萍. 硬脂酸多孔玉米淀粉酯的性质与结构研究[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(10): 26-29.
Wang K, Zhang YP. The properties and structural analysis of stearic corn starch ester [J]. Food Ferm Ind, 2008, 34(10): 26-29.
- [16] Norman WH, Cheatham LT. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: An X-ray powder diffraction study [J]. Carbohydr Polym, 1998, 36(4): 277-284.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



杨小玲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为天然高分子改性。

E-mail: yangxl28@163.com