

疏水微孔糯玉米淀粉的制备工艺

唐洪波, 王晓宇, 李艳平, 董四清

(沈阳工业大学理学院, 沈阳 110780)

摘要: 为提高微孔糯玉米淀粉的吸油率, 改善其应用品质, 采用湿法对微孔糯玉米淀粉进行疏水改性。研究了反应温度、反应时间、pH 值、疏水剂用量对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响, 用红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪分别对疏水微孔糯玉米淀粉的结构与热特性进行了表征与测试。结果表明, 微孔糯玉米淀粉经疏水改性后, 其吸油率增加 43.0%。制备疏水微孔糯玉米淀粉的优化工艺条件为: 反应温度 50℃, 反应时间 4 h, pH 值 9.0。微孔糯玉米淀粉经疏水改性后, 其差示扫描量热曲线的峰起始温度、峰值温度、峰结束温度及变焓减小, 热稳定性降低。研究结果可为微孔糯玉米淀粉工业应用提供参考。

关键词: 淀粉, 疏水性, 优化, 六甲基二硅氮烷, 改性

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.15.043

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-15-0270-06

唐洪波, 王晓宇, 李艳平, 等. 疏水微孔糯玉米淀粉的制备工艺[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 270-275.

Tang Hongbo, Wang Xiaoyu, Li Yanping, et al. Preparation process of hydrophobic micro-porous waxy corn starch[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(15): 270-275. (in Chinese with English abstract)

0 引言

微孔淀粉与原淀粉相比, 具有较大的比孔容、比表面积, 颗粒密度、堆积密度降低, 具有良好的吸水、吸油能力, 可用作功能性物质的吸附载体和包埋剂, 广泛用于医药、农药和食品工业^[1-5]。但微孔淀粉在其性能上还存在许多不足^[6-7]。刘雄等^[8]为提高玉米微孔淀粉吸油能力, 利用十二烯基琥珀酸酐对微孔淀粉进行表面酯化改性处理, 以使微孔淀粉更好地满足应用要求。目前国内外已对以玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、葛根淀粉等为原料制备多孔淀粉进行了研究^[9-14], 而以糯玉米淀粉为原料制备多孔淀粉的研究报道较少。糯玉米淀粉几乎为 100%支链淀粉, 具有膨胀力高、糊液透明性好、黏度大等特点^[15-16]。本文以微孔糯玉米淀粉为原料, 采用易分散、反应快的六甲基二硅氮烷为疏水剂, 氢氧化钠为催化剂, 探讨了微孔糯玉米淀粉疏水的改性, 来提高微孔糯玉米淀粉的吸油率, 改善微孔糯玉米淀粉在与有机体结合方面的不足, 为微孔糯玉米淀粉的工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

糯玉米淀粉: 长春大成集团; 微孔糯玉米淀粉: 自制^[17]; 盐酸(分析纯): 沈阳力诚试剂厂; 氢氧化钠(分析纯): 沈阳瑞丰精细化学品有限公司; 无水硫酸钠(分

析纯): 沈阳新化试剂厂; 六甲基二硅氮烷(分析纯): 杭州硅宝化工有限公司; 鲁花生生油(一级): 山东鲁花集团有限公司。

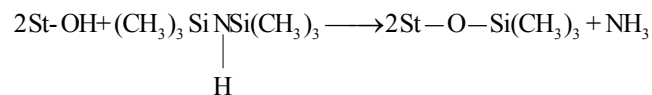
1.2 仪器与设备

SHZ-D 真空泵(河南凡义市英谷豫华仪器厂); PHS-25 酸度计(金坛市大地自动化仪器厂); 1010-2 烘箱(金坛市大地自动化仪器厂); BS334S 电子天平(北京赛斯特仪器有限公司); TDL80-2B 离心机(上海安亭科学仪器厂); IRPrestige-21 红外光谱仪(日本岛津公司); Q50 V20.10 Build 36 热重分析仪(美国 Thermal Analysis 公司); Q20 V24.4 Build 116 差示扫描量热分析仪(美国 Thermal Analysis 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 疏水微孔糯玉米淀粉的制备

准确称取 50 g 微孔糯玉米淀粉(干基, 吸油率为 81.4%, 下同), 用水将其配制成质量分数为 20%的淀粉乳, 置于四口烧瓶中, 搅拌, 水浴加热至一定温度, 加入占绝干微孔糯玉米淀粉质量 5%的无水硫酸钠, 恒温 5 min, 用质量分数为 5%氢氧化钠溶液将乳液 pH 值调至一定值, 缓慢加入一定量六甲基二硅氮烷(疏水剂), 同时用稀盐酸保持乳液 pH 值恒定, 反应一定时间。反应结束后, 用稀盐酸将乳液 pH 值调至 6.0~7.0, 乳液再经过滤、洗涤、干燥、粉碎、筛分即得疏水微孔糯玉米淀粉^[18-19]。微孔糯玉米淀粉疏水改性反应原理如下:



1.3.2 吸油率测定

准确称取 5 g 样品, 20℃下与 15 mL 的食用油混合, 搅拌 30 min, 然后用砂芯漏斗抽滤至恒质量, 称质量,

收稿日期: 2011-11-20 修订日期: 2012-06-12

作者简介: 唐洪波, (1964-), 男, 黑龙江省海林市, 教授, 主要从事精细化工产品、天然高分子及其制品方向的研究。沈阳 沈阳经济技术开发区沈辽西路 111 号 沈阳工业大学理学院: 110780。Email: tanghb6666@163.com 或 tanghb6666@sina.com

计算样品吸油前后的质量之差，其差值与未吸油样品质量的百分比即为吸油率^[20-21]。

$$\text{吸油率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中， m_1 为未吸油样品质量，g； m_2 为吸油后样品质量，g。

1.3.3 红外光谱分析

称取少量干燥的样品约 1.5 mg，置于玛瑙研钵内研磨 5~10 min，再与 150 mg 左右干燥的溴化钾粉末充分混合，继续研磨 2~5 min。将研磨后的混合物粉末倒在压膜器中，压膜制片，取出样品薄片，放入样品架上，置于红外光谱仪上扫描，得红外光谱图。波数范围 400~4 000 cm^{-1} ^[22-23]。

1.3.4 热失重分析

以 Q50 热重分析仪对样品的热失重 (thermal gravimetric analysis, TGA) 进行分析。测试条件：试样质量为 15~16 mg，置于密闭铝盒中，升温速率 10°C/min，温度范围 10~900°C^[24-25]。

1.3.5 差示扫描量热分析

以 Q20 差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 分析仪对样品的 DSC 进行分析。测试条件：试样质量为 3.0~5.5mg，置于密闭铝盒中，升温速率 10°C/min，温度范围 10~200°C^[26-27]。

1.3.6 微孔糯玉米淀粉疏水工艺参数优化试验

为全面分析疏水工艺参数对微孔糯玉米淀粉的影响，本研究考察了工况条件下微孔糯玉米淀粉吸油率。具体工况和试验参数如下见表 1、2。

表 1 单因素试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of single test

因素	水平
反应温度/°C	40、45、50、55、60
反应时间/h	2、4、6、8、10
疏水剂用量 (占微孔糯玉米淀粉干基质量, 下同) /%	6、8、10、12、14
pH 值	7.5、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5

表 2 正交试验因素与水平

Table 2 Factor and level of orthogonal test

因素水平	反应温度 A/°C	反应时间 B/h	pH 值 C
1	45	3.0	8.5
2	50	4.0	9.0
3	55	5.0	9.5

1.3.7 数据统计分析

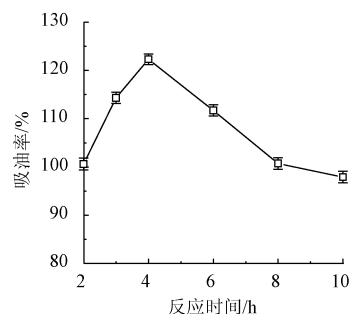
各组试验数据均做平行样品，用 SPSS11.5 进行统计分析，并以平均值±标准差表示。样品之间的显著性差异检验用 LSD 法 ($p < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 反应时间对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

由图 1 可以看出，当反应时间小于 4 h 时，随着反应时间的增加，疏水微孔糯玉米淀粉吸油率增加。当反应

时间达到 4 h 时，疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率达到最高，而后随着反应时间的增加，疏水微孔糯玉米淀粉吸油率下降。其原因可解释为：由于微孔糯玉米淀粉疏水改性是在碱性环境条件下进行，碱的长时间作用有可能引起部分微孔塌落，同时随着反应时间的增加，反应过程中产生的铵离子增多，微孔糯玉米淀粉对铵离子的吸附也增加，使疏水微孔糯玉米淀粉吸油率反而下降。因此，适宜反应时间为 4 h。



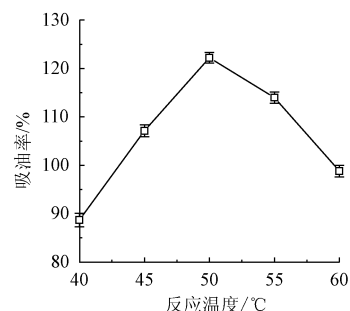
注：反应温度 50°C，pH 值 9.0，疏水剂用量 10%。

图 1 反应时间对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on oil absorption rate of hydrophobic micro-porous waxy corn starch

2.2 反应温度对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

由图 2 可以看出，当反应温度小于 50°C 时，随着反应温度的增加，疏水微孔糯玉米淀粉吸油率增加。当反应温度达到 50°C 时，疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率达到最大，而后随着反应温度的增加，疏水微孔糯玉米淀粉吸油率下降。反应温度升高一方面有利于微孔糯玉米淀粉的疏水改性，疏水微孔糯玉米淀粉吸油率增加，但反应温度升高会使反应体系因淀粉颗粒膨胀黏度增大，又不利于淀粉分子与疏水剂分子接触；另一方面反应温度升高导致六甲基二硅氮烷副反应增多，不利于微孔糯玉米淀粉的疏水改性。因此，适宜反应温度为 50°C。



注：反应时间 4 h，pH 值 9.0，疏水剂用量 10%。

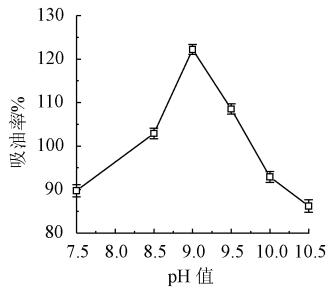
图 2 反应温度对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on oil absorption rate of hydrophobic micro-porous waxy corn starch

2.3 pH 值对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

由图 3 可以看出，pH 值对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率影响较大，存在较佳值。当 pH 值小于 9.0 时，随着 pH 值的增加，疏水微孔糯玉米淀粉吸油率增加；当 pH 值达

到 9.0 时, 疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率达到最大, 而后随着反应 pH 值的增加, 疏水微孔糯玉米淀粉吸油率下降。其原因可解释为: 当体系 pH 值较低时, 反应体系的碱性促使微孔糯玉米淀粉颗粒膨胀、活化, 利于微孔糯玉米淀粉与疏水剂进行反应; 但当体系 pH 值较大时, 部分微孔糯玉米淀粉颗粒会因过度膨胀而塌落, 又反而不利于微孔糯玉米淀粉与疏水剂进行反应, 致使体系 pH 值虽较大, 但疏水微孔糯玉米淀粉吸油率却降低。因此, 适宜 pH 值为 9.0。



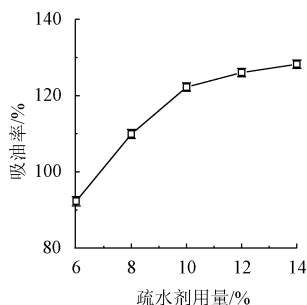
注: 反应温度 50℃, 反应时间 4 h, 疏水剂用量 10%。

图 3 pH 值对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

Fig.3 Effect of pH on oil absorption rate of hydrophobic micro-porous waxy corn starch

2.4 疏水剂用量对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

由图 4 可以看出, 随着疏水剂六甲基二硅氮烷用量的增加, 疏水微孔糯玉米淀粉吸油率增加; 当六甲基二硅氮烷用量达到 10% 时, 疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率变化趋于平缓。微孔糯玉米淀粉进行疏水改性的实质是利用微孔淀粉表面羟基与疏水剂反应而达到疏水改性的目的, 但由于微孔糯玉米淀粉表面羟基数量是固定的, 所以当疏水剂用量较大时, 微孔淀粉表面羟基中氢被硅甲基取代数量已趋于极限, 从而导致疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率变化随着疏水剂用量增加趋于平缓。因此, 疏水剂用量选 10%。



注: 反应时间 4 h, 反应温度 50℃, pH 值 9.0。

图 4 疏水剂用量对疏水微孔糯玉米淀粉吸油率的影响

Fig.4 Effect of amount of hydrophobic agent on oil absorption rate of hydrophobic micro-porous waxy corn starch

2.5 疏水微孔糯玉米淀粉正交试验

疏水微孔糯玉米淀粉正交试验结果如表 3 所示。六

甲基二硅氮烷用量为 10%。

表 3 正交试验设计与结果
Table 3 Design and result of orthogonal test

序号	反应温度 A	反应时间 B	pH 值 C	吸油率/%
1	1	1	1	90.6
2	1	2	2	107.1
3	1	3	3	97.2
4	2	1	2	114.3
5	2	2	3	108.5
6	2	3	1	98.4
7	3	1	3	96.4
8	3	2	1	95.5
9	3	3	2	109.2
均值 1	98.3	100.4	94.8	
均值 2	107.1	103.7	110.2	
均值 3	100.4	101.6	100.7	
极差	8.8	3.3	15.4	

由表 3 可见, 制备疏水微孔糯玉米淀粉的优化工艺条件确定为: $A_2B_2C_2$, 即反应温度 50℃, pH 值 9.0, 反应时间 4.0 h。制备疏水微孔糯玉米淀粉影响因素主次顺序依次为: pH 值、反应温度、反应时间。在优化工艺条件下, 试验重复 3 次, 疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率可达 124.4%。

2.5 疏水微孔糯玉米淀粉结构表征

微孔糯玉米淀粉和疏水微孔糯玉米淀粉的红外谱如图 5 所示。

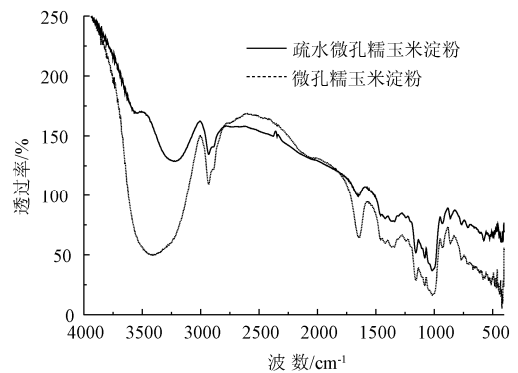


图 5 微孔糯玉米淀粉和疏水微孔糯玉米淀粉的红外谱

Fig.5 IR spectra of micro-porous waxy corn starch and hydrophobic micro-porous waxy corn starch

由图 5 可以看出, 微孔糯玉米淀粉和疏水微孔糯玉米淀粉在波数 3 000 cm^{-1} 以下的吸收峰位置相同, Si-O-C 吸收峰应在 1 100 cm^{-1} 位置左右, 与淀粉分子本身的环内醚键吸收峰重合。微孔糯玉米淀粉仅在 3 406 cm^{-1} 位置出现单一的羟基峰, 而疏水微孔糯玉米淀粉的-OH 伸缩振动峰发生了变化, 分别在 3 551 和 3 230 cm^{-1} 位置出现吸收峰。其原因可解释为由于淀粉分子引入了三甲基硅基团后, 影响羟基伸缩振动, 使羟基峰分裂成双峰。

2.6 热失重和差示扫描量热分析

糯玉米淀粉、微孔糯玉米淀粉和疏水微孔糯玉米淀粉的热失重、差示扫描量热曲线如图 6、7 所示。

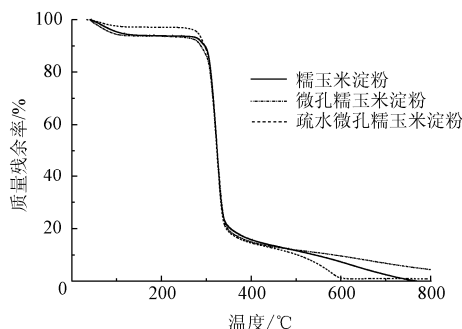


图 6 糯玉米淀粉、微孔糯玉米淀粉、疏水微孔糯玉米淀粉的热失重曲线

Fig.6 TGA curve of waxy corn starch, micro-porous waxy corn starch and hydrophobic micro-porous waxy corn starch

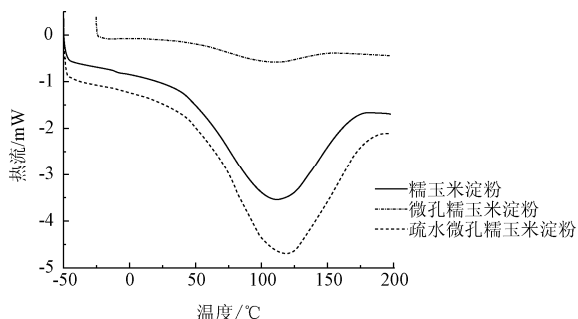


图 7 糯玉米淀粉、微孔糯玉米淀粉、疏水微孔糯玉米淀粉的差示扫描量热曲线

Fig.7 DSC curve of waxy corn starch, micro-porous waxy corn starch and hydrophobic micro-porous waxy corn starch

由图 6 可以看出，糯玉米淀粉、微孔糯玉米淀粉和疏水微孔糯玉米淀粉的 TGA 曲线明显不同。当温度小于 295.79℃时，疏水微孔糯玉米淀粉的分解速度最小，糯玉米淀粉次之，微孔糯玉米淀粉最快。当温度等于 316.02℃时，微孔糯玉米淀粉与疏水微孔糯玉米淀粉的分解速度相等，且大于糯玉米淀粉的分解速度，疏水微孔糯玉米淀粉的分解速度加快。当温度等于 480.07℃时，糯玉米淀粉、微孔糯玉米淀粉的分解速度相等，且小于疏水微孔糯玉米淀粉的分解速度，糯玉米淀粉分解速度加快。当温度达到 770℃时，糯玉米淀粉与疏水微孔糯玉米淀粉基本全部分解，而微孔糯玉米淀粉的质量残余率为 5.05%，可见热稳定性由大到小顺序为：微孔糯玉米淀粉、糯玉米淀粉、疏水微孔糯玉米淀粉。

由图 7 可以看出，糯玉米淀粉、微孔糯玉米淀粉和疏水微孔糯玉米淀粉的 DSC 曲线差别较大，其峰起始温度、峰值温度、峰结束温度与焓变如表 4 所示。

由表 4 可以看出，微孔糯玉米淀粉的峰起始温度、峰值温度、峰结束温度和焓变最高，糯玉米淀粉次之，疏水微孔糯玉米淀粉最小。其原因可能是由于糯玉米淀粉经过酶解后，其结晶度提高，而再经过疏水改性后，导致氢键减弱，使疏水微孔糯玉米淀粉的峰起始温度、

峰值温度、峰结束温度和焓变降低。这说明微孔糯玉米淀粉糊化性能与糯玉米淀粉基本一致，而疏水微孔糯玉米淀粉糊化范围较窄，且易于糊化。

表 4 峰起始温度、峰值温度、峰结束温度与焓变

样品	峰起始温度/℃	峰值温度/℃	峰结束温度/℃	焓变/(J·g ⁻¹)
糯玉米淀粉	45.26	111.34	169.34	216.5
微孔糯玉米淀粉	55.79	116.23	177.48	249.4
疏水微孔糯玉米淀粉	51.78	104.91	148.57	90.55

3 结 论

1) 微孔糯玉米淀粉经疏水改性后，其吸油率增加 43.0% (疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率 124.4%，微孔糯玉米淀粉吸油率为 81.4%)。制备疏水微孔糯玉米淀粉的最佳工艺条件为：反应温度 50℃，反应时间 4 h，pH 值 9.0。在优化工艺条件下，疏水微孔糯玉米淀粉的吸油率可达 124.4%。影响主次顺序依次为：pH 值、反应温度、反应时间。

2) 微孔糯玉米淀粉经疏水改性后，其 DSC 曲线的峰起始温度、峰值温度、峰结束温度及变焓减小，热稳定性降低。热稳定性由大到小顺序为：微孔糯玉米淀粉、糯玉米淀粉、疏水微孔糯玉米淀粉。

3) 微孔糯玉米淀粉的红外光谱在波数 3 406 cm⁻¹ 位置为单一的羟基峰，而疏水微孔糯玉米淀粉的红外光谱在波数 3 551 和 3 230 cm⁻¹ 位置分别出现羟基吸收峰。淀粉分子中因三甲基硅基团的引入，影响羟基伸缩振动，使羟基峰分裂成双峰。

综上，微孔糯玉米淀粉疏水改性工艺条件温和、改性剂用量小、疏水效果明显，易于实现工业化生产，将具有较好的工业应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] Qian Junqing, Chen Xingyu, Ying Xuexiao, et al. Optimization of porous starch preparation by ultrasonic pretreatment followed by enzymatic hydrolysis[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(1): 179-185.
- [2] 刘树立, 王春艳. 微孔淀粉的制备和应用进展[J]. 粮食加工, 2007, 32(3): 59-62.
Liu Shuli, Wang Chunyan. Process of preparation and application about microporous starch[J]. Cereals and Oils Processing, 2007, 32(3): 59-62. (in Chinese with English abstract)
- [3] 张赛, 王征, 刘超, 等. 糙米多孔淀粉制备工艺研究[J]. 农产品加工学刊, 2007, (5): 51-54.
Zhang Sai, Wang Zheng, Liu Chao, et al. Researches on production craft of microporous starch of unpolished rice[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2007, (5): 51-54. (in Chinese with English abstract)
- [4] Peter R C, Jiugao Y, Xiaofei M. Preparation of porous starch and its use as a structure-directing agent for production of

- porous zinc oxide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 1016–1019.
- [5] Yao Weirong, Yao Huiyuan. Adsorbent characteristics of porous starch[J]. *Starch/Stärke*, 2002, 54(6): 260–263.
- [6] 袁美兰, 伍小华. 多孔淀粉的研究进展[J]. *河北农业科学*, 2010, 14(3): 40–42, 95.
Yuan Meilan, Wu Xiaohua. Review on porous starch[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2010, 14(3): 40–42, 95. (in Chinese with English abstract)
- [7] Glenn G M, Klamczynski A P, Woods D F, et al. Encapsulation of plant oils in porous starch microspheres[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(7): 4180–4184.
- [8] 刘雄, 周琼, 周才琼, 等. 高吸油性微孔淀粉制备技术研究[J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(3): 22–25.
Liu Xiong, Zhou Qiong, Zhou Caiqiong, et al. Preparation of microporous starch with high oil-absorption capability[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2005, 20(3): 22–25. (in Chinese with English abstract)
- [9] Wu Yun, Du Xianfeng, Ge Honghua, et al. Preparation of microporous starch by glucoamylase and ultrasound[J]. *Starch/Stärke*, 2011, 63(4): 217–225.
- [10] Xiao Huaxi, Lin Qinlu, Wu Yue, et al. Physicochemical properties of porous starches from different botanical origin[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 159: 363–370.
- [11] Sujka M, Jamroz J. Starch granule porosity and its changes by means of amylolysis[J]. *International Agrophysics*, 2007, 21: 107–113.
- [12] 唐忠锋, 张瑛, 罗友亮, 等. 复合酶法优化木薯微孔淀粉的工艺及吸附性研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2008(1): 17–18.
Tang Zhongfeng, Zhang Ying, Luo Youliang, et al. On optimization of preparation process for tapioca micro-porous starch with compound enzyme and its absorbent performance[J]. *Cereal and Feed Industry*, 2008 (1): 17–18. (in Chinese with English abstract)
- [13] 丁晓雯, 刁恩杰, 李洪军. 葛根淀粉多孔化技术研究[J]. *粮油食品科技*, 2007, 15(1): 45–47.
Ding Xiaowen, Diao Enjie, Li Hongjun. Study on process parameters of porous starch from kudzu vine[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2007, 15(1): 45–47. (in Chinese with English abstract)
- [14] Qian Dayan, Chang Peter R, Ma Xiaofei. Preparation of controllable porous starch with different starch concentrations by the single or dual freezing process[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1181–1186.
- [15] 侯汉学, 董海洲, 汪建民, 等. 羟丙基糯玉米淀粉 POCl_3 交联复合变性条件的研究[J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(2): 45–48.
Hou Hanxue, Dong Haizhou, Wang Jianmin, et al. Cross-linked compound modification of hydroxypropylated waxy maize starch with POCl_3 [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2005, 20(2): 45–48. (in Chinese with English abstract)
- [16] Fiedorowicz M, Rebilas K. Physicochemical properties of waxy corn starch and corn amylopectin illuminated with linearly polarised visible light[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 50(3): 315–319.
- [17] 唐洪波, 王晓宇, 李艳平. 复合酶解制备微孔糯玉米淀粉[J]. *中国粮油学报*, 2011, 26(7): 35–38.
Tang Hongbo, Wang Xiaoyu, Li Yanping. Micro-porous waxy corn starch prepared by compound enzyme enzymolysis[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2011, 26(7): 35–38. (in Chinese with English abstract)
- [18] 唐洪波, 孙敏, 李艳平, 等. 乙酰化酸解糯玉米变性淀粉的制备及性能研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(2): 71–75.
Tang Hongbo, Sun Min, Li Yanping, et al. Preparation and properties of acetylated acid modified waxy corn starch[J]. *Food Science*, 2011, 32(2): 71–75. (in Chinese with English abstract)
- [19] Whistler R L, Michael A M, Zhao Jingan, et al. Surface derivatization of corn starch granules[J]. *Cereal Chemistry*, 1998, 75(1): 72–74.
- [20] 周毅, 梅匀, 秦礼康. 双酶法水解制备马铃薯微孔淀粉的工艺研究[J]. *贵州农业科学*, 2010, 38(5): 190–193.
Zhou Yi, Mei Yun, Qin Likang. Study on preparation technology of potato microporous starch by double enzymatic hydrolysis[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2010, 38(5): 190–193. (in Chinese with English abstract)
- [21] 杜敏华, 刘福林. 大米微孔淀粉的酶法制备工艺优化研究[J]. *粮食加工*, 2007, 32(5): 104–106.
Du Minhua, Liu Fulin. Study on process optimizing of biological preparation and properties of microporous rice starch[J]. *Cereals and Oils Processing*, 2007, 32(5): 104–106. (in Chinese with English abstract)
- [22] 林海涛, 唐忠锋, 陈有双, 等. 酸法制备木薯微孔淀粉的结构研究[J]. *中国酿造*, 2009 (3): 112–114.
Lin Haitao, Tang Zhongfeng, Chen Youshuang, et al. Structure of cassava micro-porous starches prepared with acid methods[J]. *China Brewing*, 2009 (3): 112–114. (in Chinese with English abstract)
- [23] Sánchez-Rivera M M, Flores-Ramírez I, Zamudio-Flores P B, et al. Acetylation of banana (*Musa paradisiaca* L.) and maize (*Zea mays* L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: Partial characterization[J]. *Starch/Stärke*, 2010, 62(3/4): 155–164.
- [24] 李守海, 庄晓伟, 王春鹏, 等. 热塑性橡实淀粉的制备和性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(6): 17–23.
Li Shouhai, Zhuang Xiaowei, Wang Chunpeng, et al. Preparation and properties of thermoplastic acorn starch[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2010, 30(6): 17–23. (in Chinese with English abstract)
- [25] Matsuguma L S, Lacerda L G, Schnitzler E, et al. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of paraná state, brazil[J]. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2009, 52(3): 701–713.

- [26] Vivian M F L, Mei-Ching S, An-I Y, et al. Molecular and gelatinization properties of rice starches from IR24 and sinandomeng cultivars[J]. *Cereal Chemistry*, 2001, 78(5): 596—602.
- [27] Vittadini E, Carini E, Chiavaro E, et al. High pressure-induced tapioca starch gels: physico-chemical characterization and stability[J]. *European Food Research and Technology*, 2008, 226(4): 889—896.

Preparation process of hydrophobic micro-porous waxy corn starch

Tang Hongbo, Wang Xiaoyu, Li Yanping, Dong Siqing

(*Science School, Shenyang University of Technology, Shenyang 110780, China*)

Abstract: The hydrophobic modification of micro-porous waxy corn starch was carried out to enhance its oil absorption rate and improve its application quality by using the wet method. Some factors affecting the oil absorption rate of hydrophobic micro-porous waxy corn starch were: reaction temperature, reaction time, pH value and amount of hydrophobic agent. The microstructure and thermal property were characterized and measured by infrared spectrogram, thermogravimetric analyzer and differential scanning calorimetry, respectively. The results indicated that the oil absorption rate of hydrophobic micro-porous waxy corn starch increased by 43.0%, compared with that of micro-porous waxy corn starch. The optimum process conditions for preparing hydrophobic micro-porous waxy corn starch were as follows: reaction temperature 50℃, reaction time 4 h, pH value 9.0. The peak onset temperature, peak temperature, peak end temperature, enthalpy change of DSC curve of hydrophobic micro-porous waxy corn starch decreased, and the thermal stability of hydrophobic micro-porous waxy corn starch decreased, compared with those of micro-porous waxy corn starch. The research results can provide a reference for the commercial applications of the micro-porous waxy corn starch

Key words: starch, hydrophobicity, optimization, hexamethyl disilazane, modification