



گزارش طرح کلان ملی

عنوان طرح:

**کسب دانش فنی و تولید پایلوت چهار نشاسته اصلاح شده پر مصرف در
صنایع غذایی از ضایعات سیب زمینی**

مجریان

حامد صابریان

غلامعلی گلی موحد

واحد‌های مجری

جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان

پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی

ناظر/ناظرین

دکتر آرش کوچکی – استاد دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ ابلاغ طرح:

۱۴۰۲/۰۵/۰۱

فهرست مطالب

۵.....	۱- فصل اول کلیات تحقیق.....
۶.....	۱-۱- مقدمه.....
۷.....	۱-۲- نشاسته سیب زمینی.....
۷.....	۱-۳- ویژگی های تکنولوژیکی نشاسته.....
۷.....	۱-۳-۱- جذب آب و تورم پذیری.....
۷.....	۱-۳-۲- ژلاتینه شدن نشاسته.....
۸.....	۱-۳-۳- واگشتگی.....
۹.....	۱-۴- اصلاح نشاسته.....
۱۶.....	۱-۴-۱- تولید نشاسته فسفاتنه.....
۱۷.....	۱-۴-۲- نشاسته استیل (E1420).....
۱۸.....	۱-۴-۳- اصلاح شیمیایی نشاسته با اتصالات عرضی.....
۲۱.....	۱-۴-۱- اصلاح شیمیایی نشاسته-اصلاح دو گانه.....
۲۴.....	۱-۵- کاربردهای نشاسته اصلاح شده در غذا.....
۲۴.....	۱-۵-۱- غذاهای کنسرو شده.....
۲۶.....	۱-۵-۲- غذای کودک.....
۲۶.....	۱-۵-۳- محصولات منجمد.....
۲۷.....	۱-۵-۴- نوشیدنی ها.....
۲۹.....	۱-۵-۵- محصولات غلاتی.....
۳۱.....	۱-۵-۶- محصولات آماده مصرف.....
۳۲.....	۱-۵-۷- فرآورده های گوشتی.....
۳۳.....	۱-۵-۸- محصولات لبنی.....
۳۴.....	۲- فصل دوم پیشینه تحقیق.....
۴۲.....	۳- فصل سوم مواد و روش ها.....

۳-۱- بهینه سازی تولید مونو فسفات نشاسته (E1410).....	۴۳
۳-۱-۱- بهینه سازی تولید مونو فسفات نشاسته با استفاده از مونو/دی سدیم فسفات	۴۳
۳-۱-۲- بهینه سازی تولید مونو فسفات نشاسته با استفاده از STPP.....	۴۴
۳-۱-۱- ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته (E1412).....	۴۴
۳-۱-۲- بهینه سازی تولید فسفات دو نشاسته ای فسفاته (E1413) با استفاده از STPP و STMP	۴۴
۳-۲- تولید نشاسته استیله (E1420).....	۴۵
۳-۳- تولید فسفات دو نشاسته ای استیله (E1414).....	۴۵
۳-۴- بهینه سازی تولید آدیپات دو نشاسته ای استیله (E1422).....	۴۶
۳-۴-۱- اندازه گیری میزان فسفر و درجه جایگزینی	۴۶
۳-۴-۲- درجه استیله شدن و درجه جانشینی	۴۷
۳-۴-۳- تعیین شفافیت خمیر (عبور نور).....	۴۸
۳-۴-۴- تعیین ظرفیت نگه داری آب	۴۸
۳-۴-۱- آب اندازی	۴۸
۳-۴-۲- تعیین میزان حلالیت و قدرت تورم	۴۸
۳-۵- تجزیه و تحلیل آماری	۴۹
۴- فصل چهارم نتایج و بحث	۵۰
۴-۱- مقدمه	۵۱
۴-۲- منحنی کالیراسیون فسفر	۵۱
۴-۳- بهینه سازی تولید نشاسته فسفاته با استفاده از مونو و دی سدیم فسفات	۵۲
۴-۴- تولید نشاسته فسفاته با استفاده از STPP.....	۵۶
۴-۵- انتخاب نمونه های بهینه نشاسته فسفاته از دو روش مونو و دی سدیم فسفات و STPP	۵۸
۴-۶- فسفریلاسیون با STMP و مخلوط STPP و STMP.....	۵۸
۴-۶-۱- اندازه گیری شفافیت خمیر نشاسته های بهینه فسفاته	۶۰
۴-۶-۲- ظرفیت جذب آب و قدرت تورم	۶۴
۴-۶-۳- آب اندازی نشاسته های بهینه فسفریله دو گانه	۶۸

۶۹.....	۴-۷- بررسی ویژگی های حرارتی خمیر نشاسته های بهینه فسفریله دو گانه
۷۴.....	۴-۸- بهینه سازی تولید نشاسته استیل (E1420).....
۷۶.....	۴-۹- بهینه سازی تولید فسفات دو نشاسته ای استیل (E1414).....
۷۸.....	۴-۱۰- بررسی ویژگی های فیزیکوشیمیایی نشاسته های E1414.....
۷۹.....	۴-۱۰-۱- آب اندازی
۸۲.....	۴-۱۰-۲- ظرفیت جذب آب و قدرت تورم
۸۶.....	۴-۱۰-۳- اندازه گیری شفافیت خمیر نشاسته های بهینه E1414.....
۸۸.....	۴-۱۰-۴- بررسی ویژگی های حرارتی خمیر نشاسته های E1414.....
۹۳.....	۴-۱۱- بررسی ویژگی های فیزیکوشیمیایی نشاسته های E1422
۹۳.....	۴-۱۱-۱- درصد استیل
۹۶.....	۴-۱۱-۲- میزان حلالیت و درصد تورم.....
۱۰۰.....	۴-۱۱-۳- آب اندازی
۱۰۳.....	۴-۱۱-۴- ظرفیت نگهداری آب
۱۰۴.....	۴-۱۱-۵- شفافیت
۱۰۷.....	۴-۱۱-۶- بررسی ویژگی های حرارتی خمیر نشاسته های E1422.....
۱۱۱.....	۵- منابع

فصل اول

کلیات تحقیق

نشاسته یکی از ترکیبات پرکاربرد در بسیاری از صنایع می باشد هرچند که عمدتاً در صنایع غذایی و کاغذ سازی استفاده می شود، به طوری که ۵۷ درصد نشاسته تولیدی، در صنعت غذا و ۴۳ درصد در بخش غیر غذایی مصرف می شود [۱]. نشاسته های اصلاح شده و اصلاح نشده بیش از ۸۵ درصد از کل هیدروکلوئیدهای مورد استفاده در محصولات غذایی را تشکیل می دهند [۲]. در محصولات غذایی معمولاً نشاسته ها با اهداف زیر استفاده می شود.

- قابلیت چسبندگی اجزا در فرمولاسیون: در خمیرها و غذاهای پوشش داده شده
 - قابلیت اتصال و باند شدن ادویه ها با ماده غذایی در چاشنی، اسنک و چیپس ها و فرآورده های گوشتی
- شکل داده شده

- ایجاد قابلیت ابری در محصول در برخی نوشیدنی های کدر^۱
- ایجاد بافت ترد و شکننده در محصولات غذایی پخته شده، سرخ شده و اسنک ها
- به عنوان پوشش به همراه مواد معطر در برخی محصولات نانوایی.
- بدلیل نقش امولسیفایری در نوشیدنی ها و مواد دارای خامه
- به دلیل ریزپوشینه دار کردن برخی مواد عطر و طعمی در نوشیدنی ها
- با هدف افزایش حجم محصولات نانوای و برخی اسنک ها
- ایفای نقش جایگزین چربی در بستنی سسها و محصولات شکلاتی
- پایدار کنندگی کف در مارماشمالو
- به منظور ایجاد ژل در آب نبات های شکل دهی شده و برخی ژله ها
- با هدف ایجاد پوشش و براق کننده بودن سطح در محصولات نانوایی و اسنک ها
- حفظ رطوبت در طول نگهداری محصول در کیک ها و برخی فرآورده های گوشتی
- با هدف ایجاد قوام در سوپ ها و برخی شیرینی ها [۳].

^۱ در آب پرتقال

۲-۱- نشاسته سیب زمینی

نشاسته سیب زمینی علاوه بر صنعت غذا با هدف پایدار سازی، تغلیظ کنندگی، عاملی برای جذب و نگهداری آب و برای تغییر خواص مکانیکی در صنایع مختلف استفاده می شود. با این حال حساسیت این نوع نشاسته به حرارت و نیروی برش و همچنین واگشتگی، سبب شده است که اصلاح شیمیایی و فیزیکی بر روی آن صورت پذیرد. نشاسته غلات از نوع A (A-type) هستند و نشاسته سیب زمینی از نوع B (B-type) و نشاسته حبوبات از نوع C. این دسته بندی بر اساس نوع ساختار آمورف و کریستالی نشاسته، میزان فشردگی و ساختار آمیلوپکتین طبقه بندی می شود. اندازه گرانول های نشاسته سیب زمینی از ۱ تا ۲۰ میکرومتر برای گرانول های کوچک و از ۱ تا ۱۱۰ میکرومتر برای گرانول های بزرگتر متغیر است. نشاسته سیب زمینی دارای ۲۳ تا ۳۳ درصد آمیلوز است و در ۹۵ درجه سلسیوس تا ۸۲ در صد گرانولها محلول هستند. میزان فسفر به عنوان یکی از موادی که خواص عملکردی نشاسته را تحت تاثیر قرار می دهد از ۰/۰۳ در صد در نشاسته مومی تا ۰/۰۹ در صد در نشاسته عادی سیب زمینی متغیر است. فسفر به گروه های هیدروکسیل در آمیلوپکتین متصل است و در شفافیت ژل، ویسکوزیته، آب دوستی، انجاده و انجمادزدایی و قابلیت نگهداری آب اثر گذار است [۴].

۳-۱- ویژگی های تکنولوژیکی نشاسته

۱-۳-۱- جذب آب و تورم پذیری

هنگامی که نشاسته در حضور مقادیر زیاد آب حرارت داده می شود، نواحی کریستالی تخریب شده و گروه های هیدروکسیل برای ایجاد اتصال با مولکول های آب در دسترس قرار می گیرند. پیوند برقرار شده از نوع پیوند هیدروژنی می باشد. میزان تورم پذیری و حلالیت گرانول های نشاسته، شواهدی از میزان برهمکنش های موجود در گرانول های نشاسته (در بین بخش های آمورف و کریستالی) می باشد. میزان این برهمکنش ها به نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین، خصوصیات آمیلوز و آمیلوپکتین (از جمله وزن مولکولی، درجه و طول زنجیره جانبی و ساختار آن) بستگی دارد [۴].

۲-۳-۱- ژلاتینه شدن نشاسته

هنگامی که نشاسته در حضور آب در معرض دماهای بالا (معمولاً بیش از ۵۰ درجه سانتیگراد) قرار می گیرد، گرانول ها متورم می شوند و به دلیل باز شدن و تخریب مارپیچ های دو گانه آمیلوپکتین (تفکیک پیوندهای هیدروژنی) گرانول نیز تخریب می شود، در این شرایط آمیلوز از گرانول های متورم خارج می شود. این پدیده که

در مجموع به عنوان "ژلاتینه شدن" شناخته می شوند، با افزایش چشمگیر ویسکوزیته سیستم همراه است [۵]. بررسی روند ژلاتینه شدن نشاسته با دستگاه RVA انجام می شود. در این دستگاه ویسکوزیته در برابر زمان و دما بررسی می شود [۴]. الگوی نواحی کریستالی گرانول های نشاسته بر روی خواص حرارتی آن از جمله ویسکوزیته و رئولوژی خمیر نشاسته و پدیده ژلاتینه شدن تاثیر گذار است. تاثیر فروپاشی و تغییر نظم کریستالی در گرانول های نشاسته به صورت تغییرات برگشتناپذیری در خواصی مانند تورم گرانول، میزان چسبندگی، ضریب شکست نوری، باز شدن و تفکیک مارپیچ های دوتایی و انحلال نشاسته مشخص می شود [۶]. ژلاتینه شدن ابتدا از نواحی آمورف شروع می شود زیرا در این نواحی پیوندهای هیدروژنی ضعیف تر هستند. یکی دیگر از تجهیزاتی که برای بررسی روند ژلاتینه شدن مورد استفاده قرار میگیرد، دستگاه DSC می باشد. نمودار این آزمون دارای پیکی متناظر با تغییر حالت در نشاسته (ژلاتینه شدن) است که شامل دمای شروع، پیک و خاتمه می شود. دمای آغاز نشان دهنده شروع ژلاتینه شدن است، دمای پیک مربوط به کامل شدن ژلاتینه شدن و بعد از دمای خاتمه به معنی پایان دمای ژلاتینه شدن است و تقریباً که به آمیلوپکتین ها فاقد ساختار مارپیچ دوتایی هستند مربوط می شود [۷]. هرچه نواحی کریستالی بیشتر باشند یکپارچگی گرانول ها و مقاومت آنها نسبت به دما بیشتر است [۸]. معمولاً گرانولهای کوچک تر دمای ژلاتینه شدن بالاتری دارند. همچنین هرچه گرانول ها مستحکم تر باشند نیز این دما بیشتر است [۹]. فرآیند ژلاتینه شدن در نشاسته معمولاً توسط چندین عامل کنترل میشود که این عوامل شامل ساختار آمیلوپکتین (طول زنجیره، تعداد زنجیره ها، وزن مولکولی)، ترکیب گرانول ها (نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین و محتوای فسفات) و ساختمان گرانول ها (نسبت نواحی کریستالی به آمورف) است. هرچه آمیلوپکتین بیشتر باشد ساختار کریستالی نیز گسترش بیشتری دارد. آنتالپی ژلاتینه شدن نشان دهنده از بین رفتن ساختار گرانول ها است. در نشاسته ها با افزایش در صد آمیلوز، دمای ژلاتینه شدن کاهش می یابد [۴].

۳-۳-۱- واگشتگی

هنگامی که نشاسته ژلاتینه شده، به ویژه در دمای پایین ذخیره می شود، پدیده "واگشتگی" ناشی از تبلور مجدد زنجیره های پلیمری (آمیلوز پراکنده و آمیلوپکتین) اتفاق می افتد. واگشتگی نشاسته در ژل های نشاسته پخته شده و غذاهای حاوی نشاسته اتفاق می افتد و بر ویژگی های حسی و ماندگاری این محصولات تأثیر می گذارد. سرعت این پدیده عمدتاً به دلیل نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین است [۵]. برهمکنش و کریستالی شدن آمیلوز خارج شده از گرانول ها در طول ساعات اولیه نگهداری نشاسته اتفاق می افتد در حالیکه در مورد آمیلوپکتین این واکنش و تغییر

در طول ساعات بیشتری مشخص می‌شود. با توجه به اینکه برقراری اتصال عرضی به معنی پیوند بیشتر زنجیره‌ها و اجزا است می‌تواند منجر به افزایش آب اندازی نیز گردد. استیله شدن منجر به توانایی بالاتری در نگهداری آب می‌شود و از این نظر آب اندازی نشاسته کاهش می‌یابد [۱۰]. واگشتگی نشاسته به آسانی در طی ذخیره سازی مواد غذایی غنی از نشاسته فرآوری شده با حرارت، به عنوان یک پدیده‌ی خود به خودی که در تلاش برای رسیدن به حالت پایدار ترمودینامیکی با انرژی کم (کریستالی) است، رخ می‌دهد. در محصولات غذایی، واگشتگی نشاسته در طول فرآوری یا ذخیره سازی بر بافت، ثبات، کیفیت، قابلیت هضم و عملکرد محصول تأثیر می‌گذارد. بنابراین، روش‌های موثر برای کاهش واگشتگی نشاسته اهمیت زیادی دارد. تحقیقات نشان داده است که افزودن پلی ساکاریدها، آمیلوز می‌تواند این پدیده را به تاخیر بیندازد [۵]. این فرآیند را می‌توان توسط آزمون DSC بررسی نمود. آنتالپی اندازه گیری شده در طول فرآیند واگشتگی نشاسته، نشان دهنده میزان انرژی ناشی از ذوب نواحی کریستالی آمیلوپکتین می‌باشد. این نواحی مربوط به تشکیل مجدد نواحی کریستالی است [۴].

۴-۱- اصلاح نشاسته

کاربردهای صنعتی نشاسته‌های اصلاح نشده به دلیل مقاومت کم در برابر حرارت، نیروهای برشی قوی، همچنین واگشتگی بالا و پدیده آب اندازی، محدود می‌باشد. بنابراین می‌توان با اصلاح ساختار نشاسته، از طریق استفاده از روش‌های شیمیایی، فیزیکی و آنزیمی محدودیت‌های کاربردی نشاسته را بهبود داد. بنابراین هدف از اصلاح نشاسته ایجاد یک قابلیت و یا تدام آن ویژگی در شرایط فرآوری و یا در طی نگهداری محصول غذایی است. به عبارت دیگر انجام راهکارهای اصلاح نشاسته، خصوصیت مطوب مورد نظر را در نشاسته ایجاد کرده و یکنواختی این ویژگی را تسهیل می‌کند. نشاسته‌های اصلاح شده معمولاً بر ظاهر محصول غذایی تأثیر گذار هستند و آن را بهبود می‌دهند. همچنین روش‌های اصلاح نشاسته می‌تواند بر ویژگی‌های تکنولوژیک نشاسته تأثیر گذار باشد. این ویژگی‌ها شامل: تغییر در دمای ژلاتینه شدن، ویسکوزیته قابل دست‌یابی و یا ایجاد یک ویژگی مطلوب مثل ایجاد احساس دهانی مطلوب و یا خاصیت امولسیفایری در محصول نهایی می‌باشد [۲]. علاوه بر این، نشاسته اصلاح شده در صنایع متفاوتی کاربرد دارد؛ این صنایع عبارتند از: صنعت دارویی، صنعت کاغذ سازی، صنعت آرایشی بهداشتی، صنعت نساجی و صنایع غذایی [۱، ۱۱].

شرکت‌های بزرگ تولید کننده نشاسته اصلاح شده در سطح جهانی شامل شرکت‌های زیر هستند [۱۱]:

✓ Cargill

- ✓ Ingredion Incorporated
- ✓ ArcherDaniels Midland
- ✓ Tate & Lyle Plc.
- ✓ Avebe U. A.

ارزش بازار جهانی نشاسته اصلاح شده در سال ۲۰۲۲ به میزان ۱۳/۷ میلیارد دلار تخمین زده می شود. پیش بینی می شود تا سال ۲۰۲۷ این میزان به ۱۵/۹ میلیارد دلار افزایش یابد. این حجم از تبادل جهانی نشان از اهمیت اقتصادی این افزودنی دارد [۱۱]. این مسئله در کنار کاربرد گسترده آن در صنعت غذا و دیگر صنایع، لزوم توجه و تولید این محصول مهم را روشن می سازد. کاربرد گسترده این محصول در صنعت غذا به اندازه ای است که به عنوان مثال شرکت کارگیل ایالات متحده آمریکا تنها در حوزه صنعت غذایی، طیف گسترده ای از محصولات را ارائه کرده است که در حوزه صنعت لبنیات ۱۲ محصول از نشاسته اصلاح شده عمدتاً با هدف کمک به ایجاد ویسکوزیته و بافت برای طیف وسیعی از شرایط فرآیندی، کمک به افزایش خامه ای شدن محصول، جایگزینی چربی و کازئین شیر؛ در حوزه محصولات قنادی ۴ محصول متفاوت با هدف ایجاد طیف گسترده ای از بافت ها، ایجاد و پوشش ها، ایجاد رویه شفاف و مات، و کاهش زمان خشک شدن؛ در صنعت نوشیدنی ۴ محصول برای افزایش ایجاد بافت و بهبود احساس دهانی و پایداری امولسیون ها را در انبار سرد؛ ۵ محصول در صنعت محصولات گوشتی به منظور ایجاد تردی در محصول، کمک به حفظ شکل و افزایش راندمان تولید؛ در صنعت نانوائی ۸ محصول به منظور پایداری و مقاومت خمیر، افزایش عمر انبارمانی، به عنوان پرکننده های طبیعی بدون گلوتن و ایجاد بافت مطلوب را ارائه کرده است [۱۲]. این طیف گسترده از نشاسته اصلاح شده نشان دهنده گستردگی و اهمیت این محصول مهم و وابستگی صنعت غذا به نشاسته اصلاح شده برای حفظ پایداری، یکنواختی و تداوم کیفیت محصولات تولیدی خود است.

منابع اولیه نشاسته مورد استفاده برای تولید نشاسته اصلاح شده شامل غده ها، غلات و حبوبات و برخی از ریشه ها هستند. فرآیند اصلاح نشاسته تحت شرایط محیطی خاصی (دما و pH) با یا بدون واکنش دهنده ها، انجام می شود و بعد از زمان واکنش، از طریق فیلتراسیون یا سانتریفیوژ، نشاسته اصلاح شده بازیابی می شود. در ادامه، این ترکیبات جمع آوری شده، شسته شده، خشک شده و بسته بندی می شود. واکنش های اصلاحی نشاسته می تواند به صورت منفرد یا ترکیبی از روش ها انجام شود [۱۳]. خواص شیمیایی و عملکردی نشاسته اصلاح شده به منبع اولیه نشاسته،

شرایط واکنش (غلظت واکنش دهنده، زمان واکنش، pH و حضور کاتالیزور)، نوع واکنش و میزان جایگزینی (درجه) بستگی دارد. تقسیم بندی کلی در زمینه اصلاح نشاسته در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱ تقسیم بندی نشاسته های اصلاح شده

روش اصلاح نشاسته		انواع نشاسته اصلاح شده
شیمیایی	ایجاد اتصالات عرضی	فسفات دو نشاسته ای و انواع این دسته از نشاسته
	جایگزینی گروه های	پیوند استری: نشاسته استیله، نشاسته اکتیل سوکسینات
	عاملی در ساختار زنجیره	پیوند اتری: نشاسته هیدروکسی پروپیل، نشاسته کربوکسی متیله
فیزیکی	واکنش های تبدیلی (Conversion)	نشاسته تیمار شده با اسید، نشاسته اکسید شده، نشاسته رنگبری شده، دکسترین سازی
	استفاده از حرارت	نشاسته پری ژل
	استفاده از آنزیم	دکسترین سازی، تولید آمیلوز

(Abbas, 2010)

برخی ویژگی ها، خواص و کاربردهای نشاسته های اصلاح شده در جدول ۱-۲ آورده شده است [۴].

جدول ۱-۲ ویژگی ها و خواص نشاسته های اصلاح شده

روش اصلاح	خصوصیت نشاسته	کاربرد
استفاده از حرارت (نشاسته پری ژل)	پراکندگی در آب سرد، تولید پلیمرهای با وزن مولکولی کاهش یافته، ویسکوزیته کم و افزایش واگشتگی	در محصولات غذایی فوری، در هیدرولیز جزئی اسیدی یا آنزیمی
اکسیداسیون / سفید کننده	ویسکوزیته کم، شفافیت بالا و پایداری دمای پایین	مورد استفاده در خمیر نان و کیک، و استفاده برای پوشش مواد غذایی مختلف، استفاده در شیرینی پزی به عنوان چسباننده ترکیبات، در لبنیات به عنوان بافت دهنده
Pyroconversion (dextrinization) دکسترین سازی	حلالیت کم تا زیاد بسته به میزان پیشرفت تبدیل نشاسته، ویسکوزیته کم، محتوای قند اینورت بالا	به عنوان مواد پوششی برای مواد غذایی مختلف استفاده می شود، توانایی فیلم سازی خوبی دارد و به عنوان جایگزین چربی در نانوائی ها و محصولات لبنی استفاده می شود.
اتریفیکاسیون	شفافیت بهتر خمیر نشاسته، ویسکوزیته بیشتر، کاهش آب	مورد استفاده در طیف گسترده ای از کاربردهای غذایی مانند سس،

اندازی و پایداری مطلوب در پرکننده در محصولات نانوی و

انجماد و رفع انجماد پای میوه و پودینگ

استریفیکاسیون دمای ژلاتینه شدن کمتر و در غذاهای سرد و منجمد، به

واگشتگی کمتر، تمایل کمتر به عنوان تثبیت کننده امولسیون و

تشکیل ژل و شفافیت بیشتر خمیر برای کپسوله کردن ریزمغذی ها

نشاسته استفاده می شود

اتصالات عرضی پایداری بیشتر گرانول ها در برابر استفاده برای افزایش ویسکوزیته،

تورم، دمای بالا، برش بالا و شرایط ایجاد بافت در سوپ ها، سس ها،

اسیدی استفاده در محصولات نانویی و

محصولات لبنی

اصلاح دوگانه پایداری در برابر شرایط اسیدی، مورد استفاده در غذاهای کنسرو

حرارتی و مکانیکی و واگشتگی شده، غذاهای سرد و منجمد، سس

تاخیری در طول نگهداری های سالاد، پودینگ ها و سس ها

[۴]

سیستم شماره گذاری بین المللی برای افزودنی های غذایی در مورد نشاسته اصلاح شده موارد زیر را پیشنهاد داده است. همچنین در جدول ۱-۳ شرح مختصری از روند تولید این نشاسته ها ذکر شده است [۱۳].

جدول ۱-۱ شماره گذاری بین المللی مشتقات نشاسته و شرح مختصر روند تولید آن ها

نام	شماره	روش کلی تولید بین المللی
دکسترین تولید شده خشک	۱۴۰۰	از طریق حرارت خشک یا حرارت به همراه اسید هیدروکلریک یا ارتوفسفریک اسید به دست می آید.
نشاسته هیدرولیز شده با اسید	۱۴۰۱	از تیمار سوسپانسیون نشاسته با اسید هیدروکلریک رقیق، اسید ارتوفسفریک یا اسید سولفوریک به دست می آید.
نشاسته هیدرولیز شده با قلیا	۱۴۰۲	از تیمار سوسپانسیون نشاسته با هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم به دست می آید.
نشاسته هیدرولیز شده با آنزیم	۱۴۰۵	از تیمار سوسپانسیون نشاسته با آنزیم های آمیلولیتیک به دست می آید.
نشاسته رنگبری شده	۱۴۰۳	موادی که برای تولید این نوع از نشاسته استفاده میشود شامل: پراستیک اسید، پراکسید هیدروژن، هیپوکلریت سدیم، کلریت سدیم، دی اکسید گوگرد، پرمنگنات پتاسیم و پرسولفات آمونیوم است.
نشاسته فسفات	۱۴۱۰	از استری کردن نشاسته با اسید ارتوفسفریک یا ارتوفسفات سدیم یا پتاسیم یا تری پلی فسفات سدیم به دست می آید.
فسفات دو نشاسته ای	۱۴۱۲	از طریق اتصال عرضی نشاسته با تری متافسفات سدیم یا اکسی کلرید فسفر دست می آید.

فسفات دو نشاسته ای	۱۴۱۳	از طریق اتصال عرضی نشاسته با تری متافسفات سدیم یا اکسی کلرید فسفات همراه با استریفیکاسیون با اسید ارتو فسفریک، یا ارتو فسفات سدیم یا پتاسیم، یا تری پلی فسفات سدیم به دست می آید.
فسفات دو نشاسته ای	۱۴۱۴	از طریق اتصال عرضی نشاسته با تری متافسفات سدیم یا اکسی کلرید فسفات همراه با استریفیکاسیون با انیدرید استیک یا وینیل استات به دست می آید.
فسفات دو نشاسته ای	۱۴۴۲	با اتصال عرضی نشاسته با تری متافسفات سدیم یا اکسی کلرید فسفات همراه با اتریفیکاسیون توسط پروپیلن اکسید به دست می آید.
نشاسته استاته	۱۴۲۰	از استری کردن نشاسته با انیدرید استیک یا وینیل استات به دست می آید.
نشاسته اکسید شده استیل	۱۴۵۱	از تیمار نشاسته با هیپوکلریت سدیم و به دنبال آن استری شدن با انیدرید استیک به دست می آید.
نشاسته اکسید شده	۱۴۰۴	از تیمار نشاسته با هیپوکلریت سدیم به دست می آید.
نشاسته استری شده با اکتیل سوکسینات سدیم	۱۴۵۰	بدست آمده از استری کردن نشاسته با انیدرید اکتیل سوکسینیک. از هیپروکسید سدیم یا کربنات سدیم به عنوان بافر pH برای خشی سازی استفاده می شود.
نشاسته هیدروکسی پروپیل	۱۴۴۰	از اتریفیکاسیون نشاسته با اکسید پروپیلن بدست می آید.

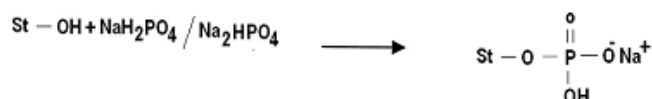
آدیپات دو نشاسته استیل ۱۴۲۲ از طریق استریفیکاسیون نشاسته با انیدرید استیک و ایجاد پیوند عرضی در نشاسته با یک یا مخلوط واکنشگرها شامل آدیپیک اسید و استیک انیدرید بدست می آید. پس از این واکنش، نشاسته هم استیل شده و هم دارای اتصالات عرضی است.

[۱۳]

۱-۴-۱- تولید نشاسته فسفات

نشاسته فسفات، استر فسفات ای هستند که یک گروه هیدروکسیل نشاسته با اسید فسفریک (سدیم/پتاسیم ارتوفسفات، سدیم تری پلی فسفات)، استری می شود تا مونو استر نشاسته تشکیل شود. در این واکنش، دما (۱۲۰-۱۷۰ درجه سانتیگراد) و pH (۵-۶/۵) از اهمیت بالایی برخوردارند. این فرآیند ممکن است در شرایط مرطوب، نیمه خشک و خشک انجام شود. در pH های پایین تر احتمال هیدرولیز نشاسته است و در pH های بالاتر نیز احتمال ایجاد اتصالات عرضی و تشکیل فسفات دو نشاسته ای وجود دارد. میزان فسفر مجاز در این محصولات، ۰/۵ درصد برای نشاسته گندم و سیب زمینی و ۰/۴ درصد برای نشاسته سایر منابع می باشد.

شماتیک واکنش تولید نشاسته فسفات از طریق پیوند نشاسته با ارتوفسفات به شکل زیر می باشد.



این دسته از نشاسته های اصلاح شده به دو گروه تقسیم می شوند: فسفات تک نشاسته (نشاسته فسفات با کد E1410) و فسفات دو نشاسته (نشاسته های با اتصالات عرضی با کد E1412). نشاسته های دارای فسفات به طور معمول از طریق واکنش نشاسته با نمک اسیدهای ارتو-، متا-، پیرو- و تری پلی فسفریک و اکسی کلرید فسفر تهیه می شوند. نشاسته فسفریله شده را می توان با استفاده از مخلوطی از مونو و دی سدیم فسفات تهیه کرد. اندازه گرانول نشاسته بعد از فسفریله شدن افزایش می یابد که تابعی از درجه جایگزینی است. هر چه درجه جایگزینی بالاتر باشد، اندازه گرانول بزرگتر است. مشاهده شده است که میانگین افزایش اندازه گرانول برای نشاسته برنج و ذرت نسبت به نشاسته سیب زمینی برای یک درجه جایگزینی معین بیشتر است. این افزایش ممکن است به دلیل میزان جایگزینی گروه

های فسفات در داخل گرانولهای اصلاح شده باشد، که نیروهای دافعه خاصی ایجاد می کند که باعث افزایش اندازه گرانول نشاسته می شود. فضاها بین مولکولی و درون مولکولی، اجازه می دهد تا آب، به میزان بیشتری، جذب گرانول ها گردند [۴]. نشاسته های فسفات دارای خمیری شفاف با قوام بالا و با پایداری مطلوب نسبت به انجماد-انجماد زدایی بوده و خواص امولسیون کنندگی مطلوبی را نشان می دهد.

تشکیل فسفات دی نشاسته به طور کلی مهمترین واکنش مورد استفاده برای تهیه نشاسته غذایی اصلاح شده در نظر گرفته می شود. در ایالات متحده، اکسی کلرید فسفر و سه نمک فسفات معدنی (سدیم ارتوفسفات، سدیم تری پلی فسفات [STPP]، و سدیم تری متافسفات [STMP]) ممکن است برای تهیه فسفات نشاسته مواد غذایی استفاده شود (CFR 1991). در طول فسفوریلاسیون، pH نقش اصلی را در تعیین نسبت پیوندهای مونو استری به پیوندهای دی استری ایفا می کند. فسفوریلاسیون نشاسته با نمک های فسفات توسط چندین محقق بررسی شده است (Kerr and Cleveland 1959, 1960; Nierle 1969; Wurzburg et al 1979, 19).

۲-۴-۱- نشاسته استیله (E۱۴۲۰)

نشاسته استیله در حدود یک قرن است که شناخته شده است. این نوع نشاسته با درجه جانشینی کم (DS) در محدوده ۰/۱ و ۰/۲ بوسیله FDA برای مواد غذایی تایید شده است و برای افزایش غلظت، پایداری و بهبود بافت به کار می رود. نشاسته استیله بوسیله استری کردن نشاسته طبیعی با استیک انیدرید در حضور یک کاتالیزور قلیایی ایجاد می شود. در این نوع نشاسته ۳ گروه هیدروکسیل در کربن های شماره ۲، ۳ و ۶ با گروه استیل جایگزین می شوند. میزان گروه های استیل مجاز در این نوع نشاسته حداکثر ۲/۵ در صد می باشد که درجه جایگزینی حدود ۰/۱ در صد را نتیجه می دهد.

استیلاسیون نشاسته ها با هدف بهبود ویژگی سفت کنندگی نشاسته، بهبود پایداری و مقاومت در برابر واگشتگی و رتروداداسیون، بهبود پایداری در برابر انجماد-رفع انجماد، بهبود قدرت ژله کنندگی و انحلال پذیری گرانول های نشاسته انجام می شود. این نوع نشاسته به طور گسترده ای در صنایع پخت، کنسرو، سس، غذاهای منجمد و غذای کودک استفاده می شود (Sing Sodhi et al., 2005).

استیلاسیون یکی از عمومی ترین روش های پایدارسازی نشاسته است. نشاسته استیله بر اساس درجه جایگزینی به دو گروه نشاسته استیله با درجه جایگزینی پایین و درجه جایگزینی بالا تقسیم می شود. نشاسته استیله با درجه جایگزینی پایین (کمتر از ۰/۱) عموماً در صنایع غذایی کاربرد دارد زیرا در ایجاد قوام، بافت و پایداری نقش دارد. نشاسته

های با درجه جایگزینی بالا (بیشتر از ۱) معمولاً به عنوان جایگزین استات سلولز ترموپلاستیک استفاده می شود (Bello-Perez et al., 2010). در حال حاضر، نشاسته های استیله با درجه جایگزینی کم (DS بین ۰/۱-۰/۲) بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از این نشاسته ها با توجه به ویژگی مدنظر از قبیل ایجاد فیلم، سفت کنندگی، چسب، پایدار کنندگی و بافت دهندگی می باشد (De Graaf, 1995).

ویژگی های نشاسته استیله به منبع گیاهی نشاسته، درجه جایگزینی، نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین و نحوه اصلاح مولکول های نشاسته وابسته است. در واکنش استیلاسیون، تعداد گروه های استیل ایجاد شده در مولکول نشاسته و کارایی واکنش به نوع و غلظت واکنشگر (استیک انیدرید، وینیل استات)، pH، حضور کاتالیست، زمان واکنش، منبع گیاهی نشاسته و اندازه و ویژگی های ساختاری گرانول خام نشاسته وابسته است (Huang et al., 2007).

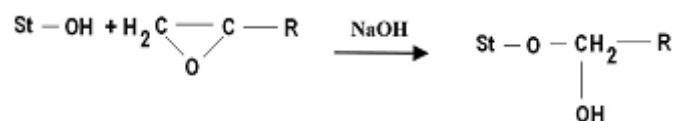
۳-۴-۱- اصلاح شیمیایی نشاسته با اتصالات عرضی

۱-۳-۴-۱- فسفات دو نشاسته ای

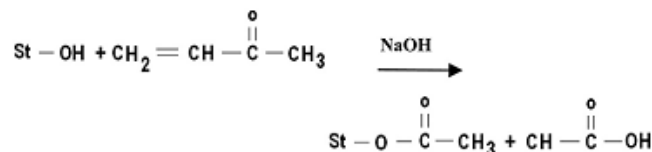
در این روش در بین زنجیرهای خطی یا شاخه های آمیلوپکتین، اتصالات عرضی ایجاد می شود. این نوع از نشاسته های اصلاح شده با تشکیل پیوندهای اتری یا استری با گروههای هیدروکسیل مولکول های نشاسته ایجاد میشوند [۱۴]. در این دسته نشاسته ها، با تشکیل یک شبکه سه بعدی، استحکام گرانول نشاسته افزایش می یابد. ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته، درجه پلیمریزاسیون و جرم مولکولی نشاسته را افزایش داده و حلالیت آن در آب را کاهش می دهد، هرچند که حلالیت نشاسته در حلال های آلی افزایش می یابد [۱۵]. بسته به نوع واکنشگرهای مورد استفاده برای ایجاد اتصالات، محصول نهایی به عنوان تک نشاسته و دو نشاسته ای از قبیل: فسفات دو نشاسته ای و فسفات دو نشاسته ای فسفات (ترکیبی از تیمار های تولید فسفات دو نشاسته ای فسفات و فسفات دو نشاسته ای) طبقه بندی می شود [۱۶]. عمده ترکیباتی که برای اتصالات عرضی مورد استفاده قرار میگیرد. شامل موارد زیر است:

- ✓ Phosphorus chloride (POCl₃)
- ✓ Sodium trimetaphosphate (STMP)
- ✓ Sodium tripolyphosphate (STPP)
- ✓ Epichlorohydrin (EPI)
- ✓ Mixture of adipic acid and acetic anhydride

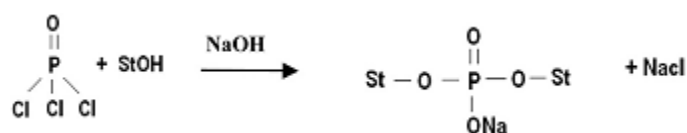
فرآیند اتریفیکاسیون در شکل زیر آورده شده است.



فرآیند استریفیکاسیون در شکل زیر آورده شده است.



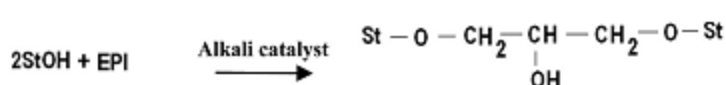
ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته از طریق پیوند نشاسته با POCl₃ به صورت زیر است:



ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته از طریق پیوند نشاسته با سدیم تری متافسفات به صورت زیر است:



ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته از طریق پیوند نشاسته با EPI به صورت زیر است:



اتصالات عرضی با تقویت پیوند های هیدروژنی همانند پلی بین مولکولهای نشاسته عمل می کند و پایداری نشاسته را طی نگهداری در دمای کم، افزایش می دهد هرچند که شفافیت آن را کاهش می دهد. کاهش شفافیت خمیر نشاسته احتمالاً به دلیل وجود پیوند های هیدروژنی است که مانع تفکیک رشته های نشاسته می شود. در این شرایط، به جای پیوند بین رشته های نشاسته و آب، عمده پیوندهای تشکیل شده، بین رشته ای است که این امر منجر به افزایش کدورت می گردد. با این فرآیند برخی ویژگی های مفید همانند مورد ذکر شده در بالا در نمونه نشاسته اصلاح شده پدید می آید. برخی ویژگی های نامناسب باقی مانده و یا ایجاد شده در نشاسته دارای اتصالات عرضی را می توان با اصلاحات دیگری مثل استری کردن یا پیوند های اتری برطرف کرد [۱۷]. ایجاد اصلاح شیمیایی، عبور نور از خمیر نشاسته را تا حد قابل توجهی تغییر می دهد. استیلاسیون و هیدروکسی پروپیلایسیون باعث افزایش عبور نور از نشاسته می شود [۱۸]. جایگزینی شیمیایی گروه های OH بر روی مولکول های نشاسته توسط بخش های استیل،

از تشکیل یک ساختار منظم پس از ژلاتینه شدن جلوگیری می‌کند و در نتیجه واگشتگی نشاسته به تاخیر می‌افتد. در این شرایط خمیر نشاسته سیال‌تر و شفاف‌تر خواهد بود [۴].

خمیرهای نشاسته اصلاح شده دارای اتصالات عرضی، چسبناک‌تر، با بدنه سنگین‌تر هستند و در برابر تجزیه، حتی با طولانی شدن زمان پخت، افزایش محتوای اسید ماده غذایی و یا هم زدن شدید نیز مقاومت بیشتری دارند. با ایجاد اتصال عرضی در نشاسته میزان از هم گسیختگی گرانول، کم شدن ویسکوزیته در حین پخت به حداقل می‌رسد [۱۹]. اتصال عرضی در نشاسته با تقویت مجموعه نیرو و پیوندهای شیمیایی درونی نشاسته به پایداری گرانول‌ها کمک می‌کند. عوامل تاثیرگذار بر روی تولید این دسته از نشاسته‌ها شامل: دما، زمان فرآیند، نوع و غلظت واکنشگرها است. هنگامی که فسفر اکسی کلرید به محلول نشاسته به عنوان عامل ایجاد کننده اتصال عرضی در pH قلیایی معادل ۸ تا ۱۲، افزوده می‌شود، فسفر به سرعت با گروه هیدروکسیل واکنش می‌دهد و فسفات دو نشاسته را تولید می‌کند. اتصالات عرضی با محدود کردن حرکت بخش آمورف نشاسته درون گرانول‌ها، دمای ژلاتینه شدن را افزایش داده و سرعت واگشتگی نشاسته را کاهش می‌دهد. هرچند برخی محققین میزان واگشتگی نشاسته را به میزان بیشتری نسبت به نشاسته اولیه گزارش کرده‌اند [۱۰]. ساختار کریستالی گرانول‌های نشاسته در طول ایجاد اتصالات عرضی تخریب می‌شوند [۲۰] و این امر منجر به بیشتر شدن فاصله و جدایی در بین شاخه‌های بیرونی زنجیره آمیلوپکتین در نشاسته‌های اصلاح شده در مقایسه با نشاسته‌های اولیه می‌شود. در نتیجه، تشکیل مارپیچ دوگانه (در طول ذخیره سازی) بین زنجیره‌های آمیلوپکتین در نشاسته‌های اصلاح شده، کندتر و محدودتر است. بنابراین واگشتگی نشاسته در نشاسته دارای اتصال عرضی کنترل می‌شود. همچنین این پدیده منجر به کاهش آنتالپی واگشتگی پس از ذخیره سازی می‌شود، که ممکن است به دلیل تحرک محدود شاخه‌های آمیلوپکتین به دلیل وجود گروه‌های فسفات باشد [۲۱].

علاوه بر موارد فوق، تقویت پیوند بین زنجیره‌های نشاسته دارای اتصال عرضی، مقاومت گرانول را نسبت به متورم شدن افزایش می‌دهد و دنبال آن ویسکوزیته خمیر نشاسته کاهش می‌یابد. هرچه گرانول‌های اولیه نشاسته اصلاح نشده بزرگتر باشند میزان پیشرفت واکنش در این نوع از اصلاح شیمیایی نیز بیشتر است. این امر می‌تواند بر اساس تفاوت در نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین، طول زنجیره شاخه آمیلوپکتین و درجه تبلور بین گرانول‌های بزرگتر و کوچکتر توضیح داده شود [۱۸].

تری متافسفات سدیم (STMP)، مونوسدیم فسفات، تری پلی فسفات سدیم (STPP)، اپی کلروهیدرین (EPI)، کلرید فسفریل (POCl_3)، مخلوطی از اسید آدیپیک و انیدرید استیک و وینیل کلرید، واکنشگرهای اصلی در تولید تولید نشاسته دارای اتصالات عرضی هستند. POCl_3 یک عامل موثر برای اصلاح نشاسته است که در $\text{pH} > 11$ در

حضور یک نمک خنثی بکار می رود [۴]. دمای مورد نیاز واکنش STMP با نشاسته، به محتوای رطوبت محیط واکنش بستگی دارد. هرچه رطوبت بیشتر، دمای مورد نیاز کمتر است [۲۲]. ایجاد اتصالات عرضی فسفات بر روی نشاسته توسط STMP منجر به افزایش دمای ژلاتینه شدن نشاسته اصلاح شده می گردد [۲۳]. EPI به میزان کمی در آب حل می شود و تا حدی به گلیسرول تجزیه می شود، این اتفاق یکی از محدودیت های کاربردی این ترکیب است. علاوه بر این، توزیع اتصالات ایجاد شده توسط EPI نسبت به STMP، در بین رشته های تشکیل دهنده نشاسته، از یکنواختی کمتری برخوردار می باشد. بنابراین، نوع عامل واکنش دهنده به میزان زیادی در خواص عملکردی نشاسته های تیمار شده موثر هستند [۴].

۱-۴-۱- اصلاح شیمیایی نشاسته-اصلاح دوگانه

اصلاح منفرد می تواند برخی از خواص نامطلوب نشاسته را القا کند، مانند قدرت تورم کم و تمایل بالا به رتروگراسیون پس از ایجاد اتصالات عرضی (Kurakake et al., 2009). بنابراین، اصلاح دوگانه نشاسته یک روش معمول برای تطبیق بهتر نشاسته با کاربردهای غذایی خاص است. بنابراین، علی رغم اصلاح نشاسته، می بایست روش های دیگری را بکار گرفت تا ویژگی های نشاسته به میزان بیشتری تغییر کند تا برای کاربردی خاص مناسب گردد. به این دسته از واکنش های مضاعف اصلاحی نشاسته، اصلاح دوگانه گفته می شود. معمولاً اصلاح دوگانه منجر به تولید نشاسته هایی با مقاومت بالاتر و ویسکوزیته بیشتر نسبت به نشاسته های اصلاح نشده میشوند. با این حال، تأثیر اصلاح دوگانه به روش فرآیند بستگی دارد [۴]. تولید فسفات دو نشاسته ای فسفات، یک نوع اصلاح دوگانه شیمیایی است که معمولاً با حضور STMP و STPP و در محدوده pH حدود ۹-۹/۵ صورت می پذیرد. در اینجا، جایگزینی گروه فسفات STPP می تواند برخی از نقایص ایجاد اتصالات عرضی با STMP را رفع نماید.

۱-۴-۱-۱- فسفات دو نشاسته ای فسفات (E1413)

برای تولید فسفات دو نشاسته ای فسفات، محلول نشاسته خام با ترکیبی از واکنشگرهای مجاز برای تولید نشاسته فسفات (E1410) و فسفات دو نشاسته ای (از قبیل سدیم تری متافسفات یا فسفر اکسی کلرید) تحت شرایط قلیایی واکنش می دهند. میزان فسفر مجاز در این محصولات، ۰/۵ در صد برای نشاسته گندم و سیب زمینی و ۰/۴ در صد برای نشاسته سایر منابع می باشد.

اتصالات عرضی از تجزیه گرانول های پخته شده متورم جلوگیری می کند و در نتیجه ویسکوزیته در حضور اسید و تحت شرایط برش بالا باقی می ماند. همچنین این نوع نشاسته در مقابل حرارت و هنگام انجمادزدایی پایدار بوده، نشاسته نرخ واگشتگی (برگشت مجدد) کمی داشته اما دمای ژلاتینه شدن آن افزایش می یابد. در غذاهای کنسروی

به عنوان عامل غلیظ کننده، در غذاهایی با اسیدیته بالا مثل سس پیتزا و اسپاگتی و در غذاهایی که داغ پر می شوند مثل کلوچه و نان ها، در سوپ ها، غذاهای آبکی و غذاهایی که عمیق سرخ می شوند استفاده می شوند.

هنگامی که نشاسته خام در آب پخت می شود به نیروهای برشی، دمای بالا و شرایط اسیدی حساس می باشد. ایجاد اتصالات عرضی، رایجترین فناوری برای بهبود عملکرد این نشاسته ها و رفع مشکل می باشد. اتصالات عرضی، با ایجاد پیوند های شیمیایی که به عنوان پل بین مولکول ها عمل می کند، پیوند های هیدروژنی را در گرانول نشاسته تقویت می کند. اثرات منفی ایجاد اتصالات عرضی (از قبیل کاهش شفافیت خمیر و پایداری در دمای سرد) نیز با اصلاحاتی از قبیل استریفیکاسیون یا اتریفیکاسیون بهبود می یابند (Mali et al., 2001).

این نشاسته اصلاح شده معمولاً در ماست، مخصوصاً ماست همزده، به عنوان پایدار کننده بکار می رود تا ویژگی های بافتی مطلوب را ایجاد نموده و از سینر سیس جلوگیری نماید. نشاسته های حاوی اتصالات عرضی از مقاومت مناسبی در برابر حرارت و تنش برشی برخوردار هستند. استیلاسیون نشاسته موجب افزایش ویسکوزیته و ظرفیت نگه داری آب می شود تا در نهایت، پایداری ماست را افزایش دهد (Pang et al., 2018).

۲-۱-۴-۱- اصلاح دوگانه-فسفات دو نشاسته ای استیله (E1414)

فسفات دو نشاسته ای استیله یکی از انواع نشاسته اصلاح شده با روش اصلاح دو گانه است. اصلاح منفرد نشاسته، مانند ایجاد اتصالات عرضی، می تواند برخی از اثرات منفی را نیز در نشاسته ایجاد کند (مانند کاهش قدرت ژل کنندگی، تمایل بالا به تنزل کیفیت و واگشتگی ژل). بنابراین، اصلاح دو گانه نشاسته مطرح شده است. فسفات دونشاسته ای استیله، یک نشاسته اصلاح شده است که ابتدا نشاسته با ترکیبات فسفات (مانند تری سدیم متافسفات) واکنش می دهد تا اتصالات عرضی در آن ایجاد شود که قابلیت تورم آن محدود شده است؛ این نشاسته با کد E 1412 شناخته می شود. از واکنش استیلاسیون نشاسته با انیدرید استیک، نشاسته ای تولید می شود که قابلیت تورم نشاسته به میزان بسیار کمتری تحت تاثیر قرار میگیرد؛ این نشاسته با کد E 1420 شناخته می شود. ترکیب هر دو این روش ها برای اصلاح نشاسته سبب می شود تا محصول بدست آمده ویژگی های حد متوسط از دو نوع قبل را نشان دهد این نشاسته با کد E 1414 شناخته می شود. همین تاثیر بر روی روند ژلاتینه شدن نشاسته های اصلاح شده دو گانه نیز می توان مشاهده نمود [۲۴]. فسفات دو نشاسته استیله (ADSP) به طور گسترده در تولید مواد غذایی مانند سس سالاد، غذاهای کنسرو شده و پودینگ استفاده می شود. اغلب این نشاسته به عنوان تثبیت کننده در تولید ماست استفاده می شود [۲۵].

میزان فسفر باقی مانده مجاز در این نوع نشاسته، ۰/۱۴ درصد برای نشاسته های گندم و سیب زمینی و ۰/۰۴ درصد برای سایر منابع و میزان گروه استیل مجاز آن تا ۲/۵ درصد می باشد. در این نوع نشاسته نیز با افزایش سطح اتصالات

عرضی، ویسکوزیته کاهش پیدا می کند. این نوع نشاسته اصلاح شده، اغلب به عنوان پایدارکننده در ماست کاربرد دارد (Cui et al., 2014).

نشاسته معمولاً در ماست، به ویژه ماست هم زده، به عنوان تثبیت کننده و برای دستیابی به خواص بافتی مطلوب و جلوگیری از آب اندازی استفاده می شود. با این حال، مشخص شده است که نشاسته های بومی به دلیل ضعیف بودن مقاومت در برابر اسیدیته بالا و سرعت برش بالا و همچنین درجه بالایی از رتروگراداسیون، برای کاربرد در ماست نامناسب هستند (Singh et al., 2007). گزارش شده است که نشاسته های با اتصالات عرضی دارای ساختار گرانولی پایدار و مقاومت بالاتر در برابر عملیات حرارتی و هم زدن هستند (Singh et al., 2007) و افزودن نشاسته با اتصالات عرضی می تواند استحکام ژل اسیدی را افزایش دهد. استیلاسیون باعث افزایش ویسکوزیته و ظرفیت نگهداری آب خمیر نشاسته می شود که به نوبه خود می تواند پایداری ماست را بهبود بخشد (Cui et al., 2014; Mirmoghtadaie et al., 2009).

۱-۱-۴-۱- اصلاح دوگانه-آدیپات دونشاسته ای استیله (E1422)

آدیپات دونشاسته استیله، از طریق استیلاسیون و ایجاد اتصال عرضی تولید می شود. این دسته از نشاسته اصلاح شده را می توان با استفاده از مخلوط انیدرید استیک و اسید آدیپیک به ترتیب به عنوان عامل استیلاسیون و عامل ایجاد اتصال عرضی تهیه کرد. استیلاسیون منجر به جایگزینی گروه های هیدروکسیل با استرهای استیل می شود. در موارد اتصالات عرضی، که در آن انیدرید آدیپیک، دو زنجیره را به هم متصل می کند، ساختار را می توان با موارد زیر نشان داد: نشاسته-O-R-O- نشاسته، که در آن $R = CO-(CH_2)_4-CO$ و نشاسته به ساختار خطی و/یا شاخه ای اشاره دارد. این نشاسته دارای ویژگی های نشاسته دارای اتصالات عرضی و همچنین نشاسته استری شده است و دارای پایداری حرارتی بالا، مقاومت برشی بالا و مقاومت به شرایط اسیدی است. آدیپات دونشاسته استیله می تواند به عنوان تغلیظ کننده، پایدارکننده و عامل ایجاد چسبندگی در محصولات غذایی استفاده شود. میزان گروه های استیل این نوع نشاسته برای کاربردهای غذایی نباید بیشتر از ۲/۵ درصد و میزان گروه های آدیپیک آن نباید بیشتر از ۰/۱۳۵ درصد باشد (FAO & WHO, 2016).

می توان از این نوع نشاسته برای پایداری محصول در شرایط نگهداری سرد استفاده کرد. این محصول، یک عامل مقاوم در برابر تغییر دما است. استفاده از نشاسته ذرت مومی استیله شده دارای اتصالات عرضی منجر به بهبود پایداری انجماد و انجماد زدایی در محصولات منجمد می شود. بنابراین از این محصول در دسرهای منجمد، برخی از سبزیجات و شیرینی ها استفاده می شود [۲۶].

استفاده ۱۰ تا ۲۰٪ از آدیپات دو نشاسته ای استیله شده و فسفات دو نشاسته ای هیدروکسی پروپیل می‌توانند در افزایش حجم نان بدون گلوتن بسیار کارآمد باشند. همچنین با استفاده از این نشاسته، الاستیسیته نان هم افزایش می‌یابد [۲۷]. افزودن نشاسته سبب افزایش سفتی بافت ماست کم چرب نسبت به ماست شاهد (پرچرب) می‌شود. آباس و همکاران (۲۰۱۷) درصد مناسب برای نشاسته ۱۴۲۲ را در ماست ۱ درصد بیان کردند و میزان بیشتر نشاسته را به علت تغییر در طعم و احساس دهانی نامطلوب دانستند [۲۸]. همچنین گزارش شده است که آدیپات دو نشاسته ای استیله، نرمی و درخشندگی سوپ‌ها و سس‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۶].

۵-۱- کاربردهای نشاسته اصلاح شده در غذا

معمولاً نشاسته های اصلاح شده در محصولات غذایی با هدف ایجاد قوام، تشکیل ژل، پایداری محصول نسبت به نواسانات دمایی و دلپذیری بافت و یا جایگزینی چربی استفاده میشود. انتخاب مناسب نشاسته اصلاح شده می‌تواند کیفیت محصولی که در آن از نشاسته اصلاح شده استفاده شده است را تا حد زیادی افزایش دهد. هرچند که باید برهمکنش با سایر ترکیبات، نوع فرآیند تولید محصول غذایی، که می‌تواند شامل انواع تنش های برشی یا فشاری وارد آمده به بافت، دمای فرآوری، نگهداری و نواسانات آن، وجود اسید در ماده غذایی باشد نیز مورد توجه قرار گیرد [۱].

۱-۵-۱- غذاهای کنسرو شده

در محصولات کنسروی از قبیل کمپوتها، سس ها، سوپ ها به دلیل کمک به کنترل غلظت، احساس دهانی مطلوب، ویسکوزیته و پایداری محصول، از نشاسته های اصلاح شده استفاده میگردد [۲۹]. ویسکوزیته یکی از ویژگی های مهم در محصولات کنسرو شده است. در خلال فرآیند حرارتی، اگر غذای کنسرو شده دارای ویسکوزیته بالایی باشد، فرآیند انتقال حرارات به روش جابجایی با اشکال مواجه می‌شود بنابراین می‌بایست از نشاسته ای استفاده کرد که در ضمن اینکه قوام دهنده باشد، این ایجاد قوام و ویسکوزیته را با تاخیر زمانی ایجاد کند. برای این کار از نشاسته با اتصالات عرضی استفاده میشود. در این رابطه می‌توان از نشاسته ذرت مومی اصلاح شده استفاده کرد. نشاسته succinate derivatives نیز برای این محصولات استفاده می‌شود [۱].

یک دسته از نشاسته ها که تحت عنوان Fill-viscosity شناخته میشوند رفتاری منحصر به فرد از خود نشان می‌دهند. این دسته از نشاسته ها در هنگام پر کردن بدلیل اینکه ماده غذایی دارای قطعات مواد جامد است، ویسکوزیته ی بالایی را از خود نشان می‌دهد و در هنگام فرآیند حرارتی قوام آن کاهش می‌یابد تا عملیات حرارتی با اشکال

مواجه نشود. منبع اولیه این نوع از نشاسته اصلاح شده، سیب زمینی و ذرت مومی است که به روش acid thinning و یا با monosubstitution ایجاد شده باشد. در واقع این فرآیند ها باعث شکسته شدن اتصالات و کاهش ویسکوزیته در حین فرآیند حرارتی درون اتوکلاو میشود. در سوپ سبزیجات نیز از این دسته از نشاسته ها استفاده می شود اما نسبت به مورد قبل اتصالات کمتری در نشاسته ایجاد می شود. اگر محصول کنسروی، اسیدی باشد از نشاسته با اتصالات زیاد استفاده می شود. در محصولات اسپتیک که فرآیند حرارتی با دمای زیاد و زمان کم انجام و سریع سرد میشود، معمولاً از نشاسته اصلاح شده ذرت با اتصالات عرضی زیاد استفاده میشود [۱]. معمولاً در این دسته از محصولات مانند سس گوجه فرنگی نیز از نشاسته با اتصالات عرضی بالا استفاده میگردد [۲۹]. در سس سالاد این محصولات از cooking starch استفاده میشود. نشاسته در این محصولات با هدف پایداری و ایجاد قوام و همچنین برش پذیری این محصولات استفاده می شود. بدلیل فرآیندهای درگیر در تولید این محصولات (نیروی برشی زیاد و حرارت)، از نشاسته های دارای اتصالات عرضی استفاده می شود. محتوای استخلاف ایجاد شده بر این نشاسته که برای استفاده در این دسته از محصولات مناسب باشد، به فرمولاسیون و بافت مطلوب محصول بستگی دارد. استفاده از مخلوط نشاسته ذرت اصلاح شده در سس های با چربی بالا مرسوم است. نشاسته سیب زمینی و تاپیوکا در این محصول مناسب نیست چراکه اسید موجود در این دسته از محصولات و نیروی برشی فرآیند بر نشاسته حاصل از این دو منبع اثر منفی قابل توجهی دارد [۲۹]. در نمونه های با چربی کاهش یافته نیز معمولاً از نشاسته ذرت اصلاح شده با اتصالات عرضی استفاده می گردد. نشاسته استیله شده یکی از نشاسته های اصلاح شده ی مفید در این بخش است. این نشاسته با تغییری که در ساختارش ایجاد شده است به سینر سیس و نیروهای برشی مقاوم شده است. با قابلیت نگهداری آب در خود می تواند در سس مایونز و سس سالاد کم چرب استفاده گردد [۳۰].

نشاسته اصلاح شده در سس ها برای افزایش غلظت و پایدار سازی فرمولاسیون و همچنین ایجاد جریان مطلوب مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل pH پایین، استفاده از دماهای بالا و نیروی برشی قوی در خلال فرآیند تولید، می بایست نشاسته مورد استفاده دارای اتصالات عرضی بوده تا مقاومت لازم را ایجاد کند [۳۱]. معمولاً نشاسته اصلاح شده با منشا ذرت در این محصولات مورد استفاده قرار میگیرد [۳۲].

۲-۵-۱- غذای کودک

ویژگی فرآیندی خاص غذای کودک را می توان به انجام فرآیند دمای بالا، در محدوده استریلیزاسیون و همچنین، pH کم در محصولات بر پایه میوه ها نام برد. بنابراین نشاسته مورد استفاده در این محصول نیز باید این شرایط تولید را تحمل کند و ویژگی هایش در طول نگهداری محصول نیز از تغییر نکند. برای دست یابی به این هدف، از نشاسته دارای استخلاف با منشأ ذرت مومی و تاپیوکا استفاده میشود. البته نشاسته تاپیوکا با هدف ایجاد عطر و طعم دلپذیر برای کودکان نیز اضافه می گردد. در این محصول از نشاسته اصلاح شده ی فیزیکی با گرانول های سالم اما محلول در آب سرد نیز استفاده میشود تا با کاهش دما در طی نگهداری نیز ویژگی های این محصول حفظ گردد [۲۹]. در مواردی نیز از نشاسته استیل شده جهت استفاده در این محصولات بخاطر ویژگی های خاص این نشاسته گزارش شده است [۱]. نشاسته اکتیل سوکسینات در سطح مشترک روغن/آب جذب شود و این قابلیت به دلیل زنجیره های جانبی کوتاه آبگریز سوکسینات می باشد. برخلاف مواد فعال سطحی مرسوم، نشاسته اکتیل سوکسینات یک لایه فیلم در سطح مشترک آب و روغن تشکیل می دهد و از این طریق از تجمع مجدد گویچه های چربی جلوگیری می کند [۳۳]. علاوه بر این، افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته به همراه قابلیت جذب در سطوح مشترک آب و روغن، نشاسته اکتیل سوکسینات را قادر می سازد تا به عنوان یک تثبیت کننده و همچنین به عنوان یک امولسیفایر در سیستم های امولسیون روغن در آب عمل کند. بنابراین می توان از این نوع نشاسته در محصولات همانند سس مایومز استفاده کرد [۳۴].

۳-۵-۱- محصولات منجمد

در این محصولات معمولاً نشاسته با هدف ایجاد قوام و محافظت سرمای استفاده میشود. فرآیند انجماد، پدیده سینرسیس را تشدید میکند. بنابراین باید با عاملی هم فرآیند جذب آب و هم قدرت نگهداری آب را افزایش داد. غذاهای منجمد ممکن است تحت فرآیند حرارتی قرار گیرند، منجمد شوند و بسته بندی گردند و سپس دوباره حرارت ببینند. در این حالات نشاسته مومی دارای اتصالات عرضی قدرت تحمل این شرایط را دارد اما به دلیل ظاهر این نوع نشاسته، کمتر استفاده میشود. بنابراین در این شرایط از نشاسته پری ژل استفاده می شود. شایان ذکر است نشاسته در خمیر منجمد با هدف افزایش چسبندگی و کاهش جذب روغن نیز استفاده می شود و در این حالت واگشتگی نشاسته کاهش می یابد [۳۵]. نشاسته اصلاح شده به روش اکسید شدن نیز برای استفاده در این محصولات استفاده می شود. چرا که این روش نشاسته با پروتئین و سایر ترکیبات پیوند کوالانسی تشکیل می دهد و

به پایدارسازی بیشتر سیستم غذایی کمک می کند. از نشاسته اصلاح شده آنزیمی نیز به منظور استفاده در این دسته از محصولات استفاده می شود. برای این هدف از آنزیم α -4-glucanotransferase استفاده می شود. این آنزیم طول زنجیره آمیلوز را کوتاه می کند و مقاومت در برابر انجماد و رفع انجماد را افزایش می دهد [۳۶].

آدیپات دو نشاسته استیل شده، یک نشاسته تک جایگزین است که از تیمار نشاسته با انیدرید استیک و انیدرید آدیپیک به دست می آید. می توان از نوع نشاسته برای پایداری محصول در شرایط نگهداری سرد استفاده کرد. این محصول، یک عامل مقاوم در برابر تغییر دما است که در محصولات غذایی به عنوان حجم دهنده، تثبیت کننده و قوام دهنده نیز مورد استفاده قرار می گیرد. استفاده از نشاسته ذرت مومی استیل شده دارای اتصالات عرضی منجر به بهبود پایداری انجماد و انجماد زدایی در محصولات منجمد می شود. بنابراین از این محصول در دسرهای منجمد، برخی از سبزیجات و شیرینی ها استفاده می شود. همچنین هیدروکسی پروپیلایسون نشاسته های دارای اتصالات عرضی نیز به طور چشمگیری کیفیت پایداری پودینگ ها و سس های منجمد را بهبود می بخشد [۲۶].

در محصولات منجمد نیز از نشاسته اصلاح شده با هدف تغلیظ شوندگی، پایداری دمایی و پایداری در برابر آب اندازی در شرایط انجماد و رفع انجماد استفاده می شود. همچنین مقاومت محصول منجمد در برابر خروج روغن در هنگام نگهداری و سرخ کردن استفاده می شود [۳۲]. نشاسته با آمیلوز بالا می تواند ترد بودن محصول را افزایش دهد. نشاسته اکسید شده می تواند قابلیت اتصال اجزا به یکدیگر را افزایش دهد [۳۷].

۴-۵-۱- نوشیدنی ها

محصولات نوشیدنی معمولی از آب، روغن های طعم دهنده (اغلب اسانس ها)، هیدروکلئیدها، اسید سیتریک، مواد نگهدارنده، رنگ ها و شیرین کننده ها در فاز آبی تشکیل شده است. هیدروکلئیدها به عنوان تثبیت کننده، پایدار کننده و یا در برخی از محصولات به عنوان امولسیفایر عمل می کنند. هیدروکلئیدها، نوشیدنی ها را از طریق ایجاد ویسکوزیته، تشکیل دافعه فضایی و برهمکنش های الکترواستاتیکی پایدار می کنند. از جمله رایج ترین هیدروکلئیدهای مورد استفاده می توان به زانتان، صمغ عربی، نشاسته اصلاح شده، پکتین و کاراگینان اشاره کرد [۳۸]. در گذشته بیشتر از صمغ عربی برای پایدار کردن نوشیدنی ها استفاده می شد. از نشاسته هایی که قابلیت ایجاد خواص امولسی فایری دارند می توان برای جلوگیری از دو فاز شدن محصول استفاده کرد. دو فاز شدن با جدا شدن عطر، طعم و از بین رفتن کدورت همراه است. [۲۹]. در نوشیدنی های امولسیون، نشاسته اصلاح شده

اکتیل سوکسینات ذرت مومی به عنوان یکی از بهترین جایگزینهای موجود برای صمغ عربی شناخته شده است. این ماده عمدتاً از آمیلوپکتین تشکیل شده است که از نظر شیمیایی اصلاح شده است تا حاوی گروه‌های جانبی غیرقطبی باشد. این گروه‌های جانبی سبب می‌شود تا نشاسته به سطح قطرات متصل گردد، در حالی که زنجیره‌های نشاسته آبدوست بوده و به داخل فاز آب متمایل می‌شود و از طرفی دیگر این بخش از طریق دافعه فضایی از تجمع قطرات جلوگیری می‌کنند [۳۸]. در طول ذخیره سازی نوشیدنی های لبنی ممکن است تغییراتی در ظاهر و بافت این محصولات ایجاد شود که پذیرش مصرف کننده تأثیر گذار است و باعث طرد آنها شود [۳۹، ۴۰]. نشاسته اصلاح شده بافت محصول را تثبیت کرده و یا در برخی نوشیدنی های لبنی به عنوان جایگزین چربی عمل کند [۴۱]. استفاده از نشاسته می تواند سینر سیس را کاهش داده و پایداری محصول را در طول ذخیره سازی افزایش دهد. اما از جنبه حسی بدلیل افزودن طعم های خارجی، ممکن است نامناسب تلقی شود [۳۸].

همچنین از نشاسته در نوشیدنی ها، با هدف ریزپوشانی ترکیبات مورد نظر نیز استفاده می شود. و در مقایسه با امولسیون کننده های دیگر مانند صمغ عربی، کازئین و ژلاتین، به دلیل قیمت کمتر، دارای مزیت است [۴۲]. ریزپوشینه دار کردن یک روش رایج برای محصور کردن مواد جامد، مایع و گاز به عنوان مواد فعال (مواد هسته) با استفاده از پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی (مواد دیواره) است. این روش می تواند از اجزای حساس در برابر دما، نور، pH، اکسیژن، رطوبت و یون فلز محافظت کند تا ماندگاری و پایداری را افزایش دهد. به طور کلی کربوهیدرات ها (نشاسته اصلاح شده، کیتوزان، ساکارز و دکستروزین)، پروتئین (پروتئین سویا، پروتئین ذرت، پروتئین برنج، کلاژن، پروتئین آب پنیر، ژلاتین و کازئین) و صمغ های محلول در آب گیاهی (صمغ عربی، کاراگینان، زانتان و آلژینات سدیم) به تنهایی یا همراه با مواد دیگر به عنوان مواد دیواره در ریزپوشانی استفاده می شوند [۴۳].

کاربرد اصلی ریزپوشانی با استفاده از نشاسته در حفاظت از ویتامین ها، اسانس ها، طعم دهنده ها، داروها و میکروارگانیسم ها [۴۴] و یا حفظ کدورت در نوشیدنی ها و سایر امولسیون ها [۲۹] است. علاوه بر حفاظت از مواد حساس، کنترل رهایش مواد و ترکیبات درون سیستم هدف نیز از دیگر کارکرد های نشاسته اصلاح شده در این راستا خواهد بود. نشاسته اکتیل سوکسینات به عنوان یک ماده حامل مناسب برای رهایش کنترل شده است. این نوع از نشاسته به دلیل ویژگی های دوگانه دوستی آب و چربی دارای ویژگی های تثبیت کننده امولسیون و خواص تشکیل فیلم می تواند برای ریزپوشینه دار کردن ترکیبات محلول در چربی و استفاده از آنها در ترکیبات با پایه حلال

آبی مورد استفاده قرار گیرد [۴۵, ۴۶]. همانند ریزپوشینه دار کردن برخی ویتامین ها با هدف استفاده از آنها در نوشیدنی ها که می توان از این نوع نشاسته استفاده کرد. این نوع از نشاسته نسبت به صمغ عربی در برابر اکسیداسیون پایدارتر خواهد بود [۲۹]. ژانگ و همکاران (۲۰۲۲) ترکیب این نوع نشاسته را با پروتئین آب پنیر برای بهبود برخی از ویژگی ها آن برای ریزپوشینه دار کردن پیشنهاد کردند [۴۳]. علاوه بر آن، نشاسته های هیدرولیز شده آنزیمی بدلیل تخلخل زیاد آنها و قابلیت جذب آب بالایی که دارند یکی از گزینه های مناسب برای ریز پوشش دار کردن ویتامین ها به حساب می آیند [۴۷]. نشاسته های هیدرولیز شده با اسید نیز برای ریزپوشینه دار کردن مورد استفاده قرار گرفته است و همچنین روش خشک کردن افشانه ای نسبت به خشک کردن انجمادی منجر به راندمان بالاتری از ریزپوشینه دار کردن با استفاده از نشاسته هیدرولیز شده می شود [۴۸].

۵-۵-۱- محصولات غلاتی

در این محصولات از نشاسته های اصلاح شده به منظور پوشش و یا نگهدارنده سایر اجزا و همچنین ترکیبی برای حفظ رطوبت استفاده می شود. نشاسته های پری ژل در محصولات قنادی و کیک و کلوچه با هدف های ایجاد پوشش، حفظ رطوبت و ایجاد بافت مطلوب مورد استفاده قرار میگیرد [۳۲].

در این دسته از محصولات غذایی، نشاسته به عنوان یک جز مهم در حفظ رطوبت و عامل براق کننده سطح استفاده میشود. نشاسته های اصلاح شده با به تاخیر انداختن فرآیند بیانی، سبب می شوند تا طول مدت ماندگاری محصولات غلاتی همانند کیک افزایش یابد. در این محصولات وجود بافت متخلخل بسیار مهم است. این امر به اجزا و ترکیبات فرمولاسیون محصول وابسته است. همچنین ویسکوزیته و پایداری خمیر محصولاتی همانند کیک هایی که حاوی مقادیر زیادی شکر و آب هستند می بایست افزایش یابد تا بعد از ایجاد ساختار متخلخل، این ساختار به سرعت تخریب نشود. استفاده از نشاسته اصلاح شده، بسته به دمای ژلاتینه شدن سیستم، به ایجاد این ویژگی مثبت کمک می کند. استفاده از نشاسته استیله در کیک، بخصوص در محصولاتی با شورتینگ کم، منجر به حفظ رطوبت و تازگی بیشتری در محصولات میشود. همچنین، نشاسته های هیدروکسی پروپیل نیز در حفظ رطوبت طولانی تر در کیک های با قند بالا موثر گزارش شده است. افزودن نشاسته پری ژلاتینه شده (۱۰ تا درصد) تأثیر مثبتی بر کیفیت کیک دارد. [۴۹]. علاوه بر این در کلوچه ها نیز از نشاسته پری ژلاتینه استفاده می شود تا میزان پهن شوندگی محصول را کنترل کند. نشاسته اصلاح شده تاپوکا نیز در محصولات غلاتی استفاده می شود. نشاسته های دارای اتصالات

عرضی برای استفاده در محصولات غلاتی که دارای قطعات میوه هستند مناسب است زیرا pH در این محصولات پایین است و این شرایط ویژگی های نشاسته خام را تحت تاثیر قرار می دهد. هرچند معمولاً از نشاسته پری ژل نیز در این محصولات استفاده میشود هرچند دلیل اینکار بیشتر اقتصادی است چرا که هزینه کمتری دارد [۲۹]. نکته مهمی که می بایست ذکر گردد این است که اگر از نشاسته پری ژل استفاده گردید جهت عمل dusting نباید از پودر مالت و یا آنزیم استفاده گردد. معمولاً نشاسته هایی که بتوانند جایگزین چربی باشند می توانند در محصولاتی مثل کیک استفاده گردند. نشاسته حاصل از اصلاح ژنتیک ذرت (نشاسته مومی) همچنین نشاسته کا ساوا که با ۰/۰۵ درصد $POCl_3$ تیمار شده است و دارای اتصالات عرضی می باشد نیز در کیک های با چربی کم مورد استفاده قرار می گیرد [۱].

نشاسته جزء اصلی ماده خشک نان به حساب می آید و نقش مهمی در ایجاد ساختار و خواص مکانیکی آن بر عهده دارد. نقش آن در مورد نان های بدون گلو تن که پروتئین الاستیک گندم با مخلوطی از هیدروکلوئیدهای مختلف مانند پکتین، صمغ گوار و مشتقات سلولز جایگزین می شود، بیشتر است [۵۰]. می توان نشاسته اصلاح شده را در نان های سنتی تا ۲۰٪ با آرد گندم جایگزین کرد. افزودن نشاسته اصلاح شده بر جذب آب و پارامترهای رئولوژیکی خمیر، چسبندگی خمیر، و همچنین بافت و بیات شدن نان تأثیر می گذارد. این امر سبب شده است تا ایده استفاده از نشاسته اصلاح شده در نان بدون گلو تن نیز مطرح گردد [۵۱]. در نان بدون گلو تن چون عنصر اصلی برای نرمی و الاستیک بودن وجود ندارد این محصول دارای بافتی متفاوت از نان مر سوم حاصل از آرد گندم است. علاوه بر آن افزایش حجم در این محصول نیز اندک است. برای رفع این مشکل می توان از نشاسته اصلاح شده بهره گرفت.

در شیرینی ها دست یابی به ویسکوزیته مناسب همانند سایر ویژگی ها بوسیله نشاسته ایجاد میشود. برای این منظور از نشاسته هیدرولیز شده ذرت^۱ استفاده می شود. در این حالت می توان از نشاسته بیشتری نسبت به نشاسته های عادی استفاده کرد و ژل مناسب تری از جنبه ایجاد بافت نرم در این محصولات ایجاد کرد [۲۹]. اگر دستگاه مورد استفاده در فرآیند آماده سازی این محصولات شامل جت باشد باید از نشاسته دارای آمیلوز بالا استفاده کرد. چون این نشاسته به سرعت ژل تشکیل می دهد. با استفاده از این ویژگی زمان تولید کاهش یافته زیرا محصول سریع تر در قالب، شکل مورد نظر را خواهد یافت. با استفاده از این نشاسته و اصلاح با اسید میتوان سیالیت نشاسته را افزایش داد

^۱ acid-thinned corn starch

و از این طریق میزان ماده جامد در برخی محصولات را افزایش داد تا زمان فرم پذیری برخی محصولات باز هم کاهش یابد [۲۹]. در برخی از محصولات قنادی که شفافیت محصول، مورد نظر است، می توان از نشاسته ذرت مومی اکسید شده استفاده کرد. نشاسته monosubstituted hydrolyzates نیز جهت پوشش دهی برخی از محصولات قنادی استفاده میشود. در این محولات شفافیت و عدم ترک در سطح محصول مطلوب است، بنابراین از نشاسته ذرت مومی اکسید شده را نیز می توان استفاده کرد [۵۲]. در تولید غلات صبحانه معمولاً تنش مکانیکی (به عنوان مثال در اکسترودر) و حرارتی زیادی وجود دارد. بنابراین با استفاده از نشاسته های عادی نمی توان به بافت و ویژگی های خاص این دسته از محصولات دست یافت. افزودن نشاسته دارای آمیلوز بالا و نشاسته ذرت دارای اتصالات عرضی می تواند به حفظ شکل و ساختار محصول کمک کند. در مورد محصولات بر پایه ی سبوس فرآوری شده استفاده از نشاسته دارای آمیلوز بالا نتایج مطلوبی را به همراه دارد [۵۳].

۶-۵-۱- محصولات آماده مصرف

امروزه محصولات آماده مصرف، گسترش یافته است. نشاسته های اصلاح شده در این دسته از محصولات بعنوان عاملی در جهت هیدراته شدن مطلوب، قوام دهندگی و ایجاد بافتی با قابلیت جریان پذیری مناسب، بکار برده می شود. نشاسته بکار رفته در این محصولات باید تحمل حرارتی کمی داشته باشد. اگر در ترکیب شکر و سایر ترکیبات جاذب رطوبت وجود نداشته نباشد که با نشاسته در جذب آب رقابت کند، استفاده از نشاسته پری ژل می تواند مطلوب باشد. در سوپ ها که به شکل مخلوط های فوری هستند از نشاسته های مومی ذرت نیز استفاده می گردد. اصطلاحاً در این محصولات از نشاسته گرانولی محلول در آب سرد استفاده می گردد چرا که این نوع از نشاسته ها ویسکوزیته را سریعاً افزایش می دهند [۲۹]. آدیپات دو نشاسته استیله شده نرمی و درخشندگی سوپ ها و سس ها را بهبود می بخشد [۲۶]. نشاسته هیدرولیز شده با اسید را می توان برای تولید ژل فوری استفاده کرد. هیدرولیز اسیدی منجر به کاهش نواحی کریستالی نشاسته و کاهش درجه پلی مریزاسیون آمیلوپکتین می گردد. با توجه به برخی از مشکلات در تولید نشاسته هیدرولیز شده با اسید از جمله تولید قابل توجه گلوکز و باقی ماندن اسید بعد از تولید نشاسته اصلاح شده، معمولاً نشاسته هیدرولیز شده با آنزیم نسبت به نوع دیگر این نشاسته هیدرولیز شده ترجیح داده میشود [۴].

۷-۵-۱- فرآورده های گوشتی

عملکرد اصلی نشاسته ها در محصولات گوشتی، حفظ رطوبت در محصول است، با این حال، هرچند بازده تولید و پایداری به انجماد و انجماد زدایی نیز از اهداف دیگر استفاده از نشاسته های اصلاح شده در محصولات گوشتی می باشد [۵۴]. نشاسته در فرآورده های گوشتی به عنوان عاملی برای بهبود قابلیت اتصال دهنده آب، افزایش عملکرد، کاهش افت پخت، بهبود ساختار و برش پذیری، افزایش تازگی و افزایش عمر نگهداری محصول استفاده می شود. نشاسته های اصلاح شده مورد استفاده در صنعت گوشت شامل نشاسته های اکسید شده، نشاسته دارای پیوند عرضی باشد. نشاسته های اکسیده مورد استفاده در این صنعت، حتی در غلظت های بالا، دارای با ویسکوزیته بسیار کم در طول پخت و درمقابل، دارای گرانروی بالا در هنگام سرد شدن است و ژل های تولید شده در این حالت تمایل کمتری به واگشتگی دارند. نشاسته های اکسید شده برای پوشش دادن گوشت و ماهی برای اطمینان از چسبندگی بیشتر پوشش نیز بکاربرده می شود (Štřelcová et al. 2008). نشاسته های سوکسینیل به دلیل آب دوستی بالاتر، می توانند در فرآورده های گوشتی سرخ شده مورد استفاده قرار گیرند. در این حالت بافت محصول نرم تر خواهد بود [۵۵].

نشاسته در محصولات گوشتی، از جمله محصولات با درصد گوشت کاهش یافته، برای افزایش حفظ رطوبت، کاهش چروکیدگی، استحکام و ایجاد بافت استفاده می شود. حفظ رطوبت با نشاسته ذرت مومی یا تاپوکا دارای پیوندهای عرضی بهبود می یابد. همچنین در این دسته از محصولات هدف از افزودن نشاسته پایداری امولسیون در محصول و همچنین جلوگیری از چروکیدگی شدن محصولاتی همانند سوسیس است. نشاسته دارای اتصالات عرضی ذرت در مورد افزایش قابلیت نگهداری آب می تواند کارآمد باشد. همچنین در این صورت قابلیت برش پذیری محصول نیز افزایش می پیدا می کند. در فرآیند تولید فرآورده های گوشتی از نشاسته های اصلاح شده دارای اتصالات عرضی تاپوکا نیز استفاده میشود [۲۹]. انتخاب نوع نشاسته بر بافت محصول تأثیر می گذارد. نشاسته هایی که مقاومت حرارتی بالایی ندارند باعث ایجاد بافتی منسجم شده و بر طعم و احساس دهانی این محصولات تأثیری منفی دارند. دمای فرآیند حرارتی محصولات گوشتی از ۷۰ درجه سانتی گراد تجاوز نمی کند، بنابراین نشاسته باید در دمایی کمتر از آن متورم شود و میزان فعالیت آبی آن نیز کم باشد. معمولاً از نشاسته های مومی و تاپوکا که دارای پیوندهای عرضی هستند، استفاده می شود. نشاسته در سوسیس ظرفیت نگهداری آب را افزایش داده و آب اندازی در حین نگهداری را کاهش می دهد [۵۶]. نشاسته حرارت داده شده بدلیل هیدرولیز جزئی در آن، در تولید

سوسیس می تواند مفید باشد؛ زیرا با استفاده از آن ویسکوزیته خمیر سوسیس به شکل قابل توجهی افزایش نمی یابد و از رو تنش برشی مورد نیاز کاتر برای تولید امولسیون، حفظ میشود [۵۷]. از نشاسته مومی پری ژلاتینه ذرت به جهت پوشش دهی محصولات گوشتی تهیه شده از گوشت مرغ استفاده می شود تا بعد پخت ظاهر بهتری داشته باشند [۲۹].

۸-۵-۱- محصولات لبنی

نشاسته های اصلاح شده با اهداف متنوعی در محصولات لبنی استفاده میگردد. افزایش ویسکوزیته، احساس دهانی مطلوب، ایجاد قابلیت برش پذیری و پایداری محصول از جمله این اهداف می باشد. در محصولاتی که هموژنیزاسیون بخشی از فرآیند تولید آن محصولات می باشد، می بایست از نشاسته ای استفاده گردد که از مقاومت زیادی در برابر تنش مکانیکی برخوردار باشد و در مرحله فرآیند حرارتی افزایش حجم و در نهایت تغییر ساختار و تغییر در ویسکوزیته را سبب نشود. برای این منظور از نشاسته دارای اتصالات عرضی استفاده میشود. می توان از نشاسته هیدرولیز شده آنزیمی در تولید پنیر پیتزا بهره گرفت. با این کار هزینه تولید کاهش می یابد. در محصولات UHT از نشاسته مومی ذرت استفاده می گردد. هدف از این کار افزایش ویسکوزیته و پایداری و در عین حال احساس دهانی مطلوب تر است. البته باید به این نکته توجه نمود که crosslinking Moderate starch در محصولاتی استفاده گردد که فرآیند پاستریزاسیون بر روی آنها انجام میشود [۲۹]. از جمله خواص فیزیکوشیمیایی مطلوب نشاسته ها می توان به ویسکوزیته، قابلیت تشکیل ژل و قابلیت جذب به آب اشاره کرد که آن ها را برای استفاده در انواع محصولات غذایی مفید می کند. استفاده از نشاسته اصلاح شده (۱۴۴۲) در ماست میزان آب اندازی را کاهش می دهد و ویسکوزیته را افزایش می دهد [۵۸].

فصل دوم

پیشینه تحقیق

فسفوریل کلرید، تری متافسفات سدیم و تری پلی فسفات سدیم را می توان برای تهیه فسفات دو نشاسته استفاده کرد. میزان واکنش پذیری آنها از زیاد به کم عبارت است از فسفوریل کلرید، تری متافسفات سدیم و تری پلی فسفات سدیم. اتصال عرضی نشاسته گندم (سوسپانسیون ۳۳٪) با POCl_3 (۲٪) در pH معادل ۱۱/۵ به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در حضور سولفات سدیم با غلظت ۱۵٪ باعث ایجاد فسفات دو نشاسته با ۰/۲۸٪ فسفر می شود، در حالی که واکنش با ۱۰٪ سدیم تری متافسفات در pH معادل ۱۱/۵ به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد در حضور سولفات سدیم با غلظت ۱۰ درصد، فسفات دو نشاسته با ۰/۳۲ درصد فسفر را به ایجاد می کند [۲۹].

کو و همکاران (۲۰۱۰) نیز روشی برای تولید فسفات دو نشاسته ای بکار بردند. در پژوهش این محققان، ۵۰ گرم نشاسته با از مخلوط سدیم تری متافسفات (۹۹ قسمت) و سدیم تری پلی فسفات (۱ قسمت) (۱۰ درصد وزنی - وزنی از مخلوط واکنشگرها نسبت به نشاسته) به همراه ۷۰ گرم آب مخلوط شد. pH بوسیله ی محلول سود ۰/۱ نرمال بر روی ۱۱ تنظیم شد. مخلوط حاصل در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در حمام آب شیکر دار قرار داده شد. سپس pH سوسپانسیون را بوسیله ی محلول اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ نرمال بر روی ۶ تنظیم و نشاسته از سوسپانسیون جدا شده و در ادامه با آب مقطر ۴ بار شست و شو داده شد. در نهایت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. نشاسته ی حاصل آسیاب شد و از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد [۵۹].

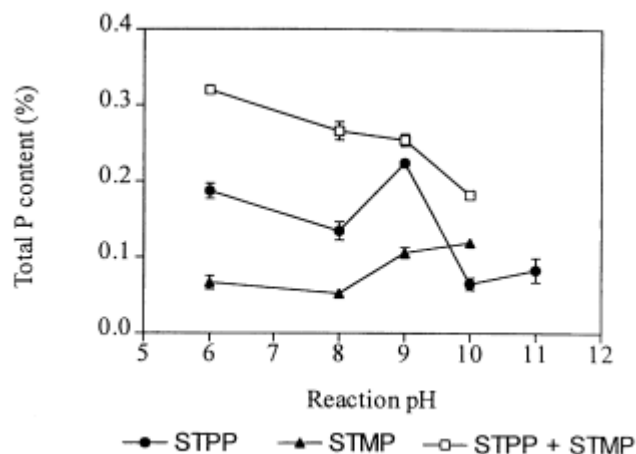
در پژوهش دیگر سانگ و همکاران (۲۰۱۰) روشی را برای تولید این نشاسته استفاده نمودند. ۵۰ گرم نشاسته به همراه ۵/۹۴ گرم از سدیم تری متافسفات (Sodium trimetaphosphate)، ۰/۰۶ گرم از سدیم تری پلی فسفات (sodiumtripolyphosphate)، ۵ گرم سدیم سولفات را به ۷۰ میلی لیتر آب اضافه کرده و با استفاده از سود pH بر روی ۱۱/۵ تنظیم شد. واکنش دهنده ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد مخلوط شدند. بعد از این مدت pH محلول تا ۱۰/۸ کاهش می یابد. کم کردن pH با افزودن HCl ۱ مولار تا ۶/۵ ادامه داده و مخلوط را سانتریفیوژ شد. محلول رویی دور ریخته شد و مواد باقیمانده ۷ مرتبه با آب شست و شو داده شد. سپس نمونه ها در ۴۵ درجه سلسیوس خشک شدند [۶۰].

تاثیر pH در فرایند فسفات کردن نشاسته بر روی پیوند استری از جنبه تک یا دو پیوندی شدن یک گروه فسفات قابل توجه می باشد. استفاده از مخلوط سدیم تری متافسفات (۳٪) و سدیم تری پلی فسفات (۵٪) در pH برابر ۹/۵ محصول نشاسته دارای اتصال عرضی را ایجاد می کند که مقاومت بالایی به دما و نیروی برشی دارد [۶۰].

در پژوهشی میرمقتدایی و همکاران (۲۰۰۸) فسفات دو نشاسته ای را با استفاده از POCl_3 تولید نمودند. ۱۵ گرم نشاسته به ۲۵ میلی لیتر آب که دارای ۰/۳ گرم Na_2SO_4 بود افزوده و به آرامی هم زده شد. pH بوسیله سود ۰/۵

مولار بر روی ۱۱/۵ و دمای مخلوط بر روی ۲۵ درجه سلسیوس تنظیم شد. فسفریل کلرید به میزان ۰/۵ گرم بر کیلوگرم از نشاسته افزوده شد. مدت زمان واکنش نشاسته و POCl_3 ۱ ساعت بود. بعد از این مدت مخلوط بوسیله HCl ۰/۱ مولار خنثی شد و pH بر روی ۵/۵ تنظیم شد. بعد از ته نشینی و صاف کردن، شست شو انجام شد و (این عمل ۳ بار تکرار شد) در نهایت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس عملیات خشک کردن انجام شد [۱۰].

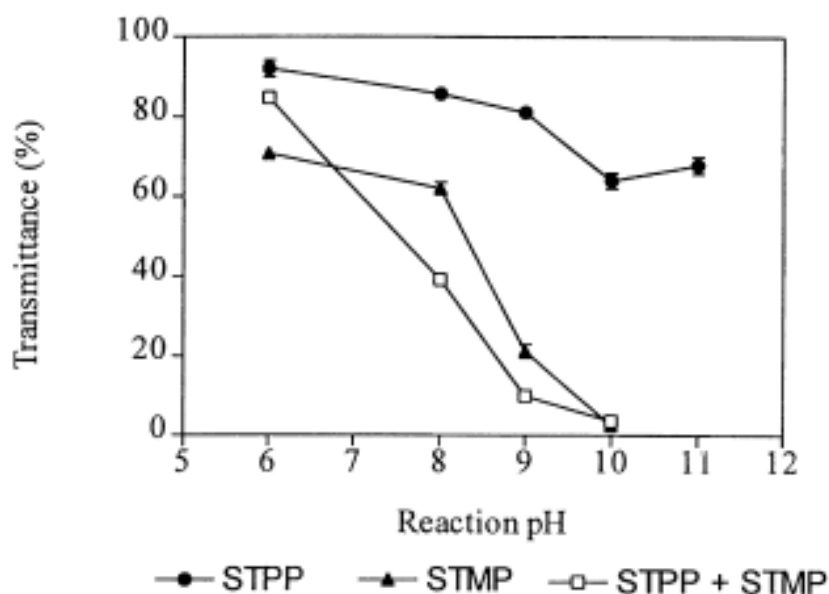
محمد و همکاران (۲۰۰۰) اثر pH را بر فسفوریلاسیون نشاسته گندم و ذرت با استفاده از STPP و STMP به تنهایی و در ترکیب با یکدیگر بررسی کردند که نتایج آن در شکل ۱-۱ ذکر شده است. آن ها مشاهده کردند که با افزایش pH محلول (از ۸ به ۱۰) در زمان استفاده از STMP، میزان فسفر نمونه افزایش یافت اگرچه با افزایش pH از ۶ به ۱۰ در زمان استفاده از مخلوط STMP و STPP، میزان فسفر نمونه ها کاهش یافت. بیشترین میزان فسفریله شدن نشاسته با STMP نیز در pH ۹ اتفاق افتاد. آن ها ذکر کردند که با مخلوطی از ۲٪ STMP و ۵٪ STPP در حضور ۵٪ سولفات سدیم، pH اولیه بالاتر از ۹/۵ برای فسفوریلاسیون نشاسته گندم و ذرت به دلیل حساسیت شدید واکنش اتصال عرضی در ۹/۵ $\text{pH} >$ توصیه نمی شود.



شکل ۱-۲ اثر pH واکنش بر میزان فسفر نشاسته ساگوی فسفات تهیه شده از ۲٪ STMP، ۵٪ STPP و مخلوطی این دو (محمد و همکاران، ۲۰۰۰)

لیم و سیب (۱۹۹۳) نیز دریافتند که فسفات های نشاسته گندم و ذرت تهیه شده در pH ۹/۵ با مخلوط نمک های فسفات، خمیرهای ویسکوزتری نسبت به خمیرهای تهیه شده با STPP به تنهایی در pH ۱۰ برای گندم و pH ۱۱ برای ذرت می دهند (Lim and Seib, 1993).

محمد و همکاران (۲۰۰۰) شفافیت خمیر نشاسته ساگوی فسفریله شده با STMP، STPP و ترکیبی از این دو را بررسی کردند که نتایج آن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. نشاسته ساگوی اصلاح نشده، یک خمیر شفاف تولید کرد و ۰/۲ + ۶۴/۵٪ عبور نور را نشان داد. به طور کلی، فسفریلاسیون با STMP و/یا STPP در شرایط خنثی یا اسیدی باعث افزایش عبور نور خمیر نشاسته نسبت به نشاسته اصلاح نشده شد. مطابق نتایج لیم و سیب (۱۹۹۳)، با توجه به دافعه بین مولکول های نشاسته مجاور که ناشی از گروه های فسفات با بار منفی است، ارتباط بین زنجیره ای کاهش یافته و باعث افزایش سطح مولکول های هیدراته شد. این نشاسته های فسفریله بسیار متورم، خمیرهای نشاسته ای با عبور نور بالا را تشکیل دادند.



شکل ۲-۲ اثر عامل فسفریله کننده بر شفافیت نشاسته اصلاح شده

کوی و همکاران (۲۰۱۴) از نشاسته دارای اتصالات عرضی استیل شده با درجه جایگزینی ۱/۹۳۵ درصد در ماست استفاده کردند و نشان دادند که محصول دارای نشاسته اصلاح شده، دارای ویسکوزیته بالاتر و مدول ذخیره بیشتری نسبت به نمونه کنترل است. همچنین با افزایش غلظت نشاسته ویسکوزیته نمونه ها افزایش می یابد. نمونه های ماست دارای نشاسته اصلاح شده روند رقیق شوندگی با برش را نشان دادند. نشاسته استیل شده، شبکه ضعیفی را در ماست ایجاد می کند و به پایدار سازی ذرات در این سیستم کمک میکند [۲۵].

مالی و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیقی روند بهینه سازی تولید نشاسته دارای اتصالات عرضی را بوسیله اکسترودر تک مارپیچ و با منشا کاساوا بررسی کردند. این محققان با استفاده از نسبت های مختلف رطوبت (۱۸، ۲۲ و ۲۶ درصد)، مخلوط واکنشگر آدیپیک اسید (۱ واحد) به همراه استیک انیدرید (۳۰ واحد) در غلظت های ۰/۴، ۱/۱ و ۱/۸ درصد و در سرعت های ۱۰۰، ۱۳۰ و ۱۶۰ دور بر دقیقه، نشاسته اصلاح شده را تولید و ویژگی های آنرا بررسی نمودند. این محققان شرایط بهینه تولید را به این شکل بیان نمودند، میزان رطوبت ۲۴ درصد، غلظت واکنشگر ۰/۴ درصد و سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه اکسترودر. مشخص شد که نشاسته تولید شده دارای ویسکوزیته بالاتر، سفتی ژل بیشتر و ظرفیت جذب آب بیشتری نسبت نمونه شاهد می باشد. میزان شفافیت و واگشتگی نشاسته با این اصلاح شیمیایی کاهش پیدا کرد [۱۷].

سینگ و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که استیلایون نشاسته های ذرت و سیب زمینی منجر به افزایش G' و G'' بیشینه در طول گرمایش شده و حداکثر تانژانت δ کاهش می یابد. با این حال در طول سیکل سرد کردن خمیر نشاسته، نسبت به نشاسته اصلاح نشده، کاهش در پارامترهای G' و G'' گزارش شد. این تغییر نشان دهنده تمایل کمتر نشاسته اصلاح شده به واگشتگی می باشد. همچنین در حین گرمایش نشاسته های استیله شده با درجه جایگزینی بالاتر، میزان افزایش در G' و G'' را به میزان بیشتری نشان می دهند [۶۱].

میرمقدایی و همکاران (۲۰۰۹) ویژگی های نشاسته استیله شده با $POCl_3$ (فسفروس اکسی کلرید) در دو غلظت ۰/۵ و ۱ گرم بر کیلوگرم به منظور ایجاد اتصالات عرضی دو غلظت استیک اسید را به عنوان عامل استیل کننده (۶٪-۸٪) را بر روی نشاسته جودوسر بررسی نمودند. مشخص شد که اتصال عرضی تورم پذیری نشاسته را کم کرده و آب اندازی را افزایش می دهد. استیله کردن نشاسته منجر به کاهش دمای ژلاتینه شدن و آب اندازی شد [۱۰].

مطالعات سینگ و همکاران (۲۰۱۶) بر روی نشاسته سیب زمینی استیله شده نشان داد که گرانولهای کوچک با محتوای آمیلوز کمتر، معمولاً با میزان بالاتری از گروههای استیل واکنش می دهند و از این رو منجر به ایجاد درجه جایگزینی بالاتر می شود. میزان حلالیت نشاسته سیب زمینی خام بعد از ۴ ساعت برابر با ۵۷٪ و نشاسته سیب زمینی هیدروکسی پرپیله شده ۷۶٪ بود [۴].

میرمقدایی و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که استیله شدن نشاسته منجر به کاهش دمای شروع، پیک و انتهای پیک شده است و اختلاف دمایی شروع و خاتمه نیز کاهش یافته است. این کاهش به معنی تضعیف شبکه می باشد. کاهش آنتالپی و دمای ژلاتینه شدن به معنی حضور کمتر مناطق کریستالی می باشد [۱۰].

کلو سی و همکاران (۲۰۱۴) نشان دادند که استیله سازی مانعی در برهمکنش بین زنجیره های نشاسته سیب زمینی توسط دافعه فضایی می باشد. همچنین این واکنش ها بر خاصیت آبگریزی نشاسته و قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی تأثیر می گذارند و دمای ژلاتینی شدن را کاهش داده و تورم گرانول ها را افزایش می دهند. افزایش قدرت تورم در افزایش ویسکوزیته اوج موثر است. آن ها نشاسته برنج را با سطوح مختلف آمیلوز مورد مطالعه قرار داد و مشاهده کرد که نشاسته برنج کم آمیلوز در مقایسه با نشاسته برنج با آمیلوز متوسط و بالا نسبت به استیلایون حساس تر است. نویسندگان همچنین دریافتند که هر چه درجه جایگزینی بیشتر باشد، تبلور نشاسته و به طور کلی دمای خمیری شدن، تجزیه گرانول، ویسکوزیته بیشینه خمیر و ویسکوزیته نهایی خمیر نشاسته، قدرت تورم و حلالیت آن کمتر است [۶۲].

تینا و همکاران (۲۰۱۸) شرایط بهینه تولید نشاسته با منشا تاپوکا را بررسی نمودند این شرایط شامل تولید آدیپات نشاسته با ۰/۰۵ درصد اسید آدیپیک، ۳٪ انیدرید استیک، pH ۸ و مدت زمان ۹۰ دقیقه بود. در این شرایط، دمای ژلاتینه شدن آدیپات دونشاسته ای استیله تاپوکا نسبت به نمونه کنترل کمتر بود، اما ویسکوزیته افزایش یافت. مقاومت برشی و پایداری انجماد-انجماد زدایی افزایش یافت، اما شفافیت نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت [۶۳].

مالی و همکاران (۲۰۱۱) از اکسترودر تک مارپیچ برای تهیه آدیپات دونشاسته ای استیله استفاده نمودند. ۵۰۰ گرم نشاسته تاپوکا با میزان رطوبت های ۱۸، ۲۲ و ۲۶ درصد و مخلوط واکنشگرهای آدیپیک اسید (۱ واحد) به همراه استیک انیدرید (۳۰ واحد) با غلظت های ۰/۴، ۱/۱ و ۱/۸ درصد مخلوط و در کیسه های پلی اتیلنی به مدت یک روز نگهداری شدند. در ادامه از محلول ۳ درصد سود برای تنظیم pH در محدوده ۸/۵ تا ۹ و در صد رطوبت های مذکور استفاده شد. سرعت مارپیچ اکسترودر ۱۰۰، ۱۳۰ و ۱۶۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. دمای ورودی خوراک به اکسترودر به میزان ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس و دمای بخش مخلوط کن به میزان ۱۰۰ درجه سلسیوس و سرعت چرخش هلیس ها بر روی ۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. نمونه های خروجی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس تا رسیدن به رطوبت ۹ تا ۱۱ درصد خشک شدند. معمولاً انتخاب شرایط ملایم در تولید نشاسته با اتصالات عرضی منجر به افزایش قابلیت نگهداری آب و کمتر شدن تولید دکستریز از نشاسته می شود. نقش رطوبت در اکسترودر را می توان به عنوان روان کنندگی و نرم کنندگی گرانول ها ذکر کرد که به فرآیند کمک می کند. این محققان شرایط بهینه تولید را به این شکل بیان نمودند: میزان رطوبت ۲۴ درصد، غلظت واکنشگر ۰/۴ درصد و سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه اکسترودر. مشخص شد که نشاسته تولید شده دارای ویسکوزیته بالاتر، سفتی ژل بیشتر و ظرفیت جذب آب بیشتری نسبت نمونه شاهد می باشد. میزان شفافیت و واگشتگی نشاسته با این اصلاح شیمیایی کاهش پیدا کرد (Mali et al. 2001).

جاسکاک و همکاران (۲۰۱۳) تاثیر نشاسته های اصلاح شده تجاری با منشاء مختلف را بر خواص رئولوژیکی سس کچاپ را بررسی نمودند. نشاسته های اصلاح شده شامل نشاسته سیب زمینی اصلاح شده شیمیایی (آدیپات دو نشاسته استیله)، ذرت مومی (آدیپات دو نشاسته استیله شده و هیدروکسی پروپیل فسفات دو نشاسته ای) و کاساوا (آدیپات دو نشاسته ای استیله)، نشاسته کاساوا و نشاسته ذرت مومی اصلاح شده به روش فیزیکی بود. این محققان نشان دادند که با بررسی ریز ساختار نشاسته با استفاده از SEM، گرانول های متورم یا مختل شده در نمونه های مورد بررسی مشهود است. این محققان نشان دادند که نمونه دارای آدیپات دو نشاسته ای استیله با منشا سیب زمینی کمترین ضریب قوام و هیدروکسی پروپیل فسفات دو نشاسته با منشا ذرت بیشترین ضریب قوام را داشت. کمترین میزان تنش تسلیم در نمونه های کچاپ دارای آدیپات دو نشاسته ای استیله شده گزارش شد [۶۴].

زیبا و همکاران (۲۰۱۴) نشاسته واگشته استیله (R-ADA؛ R-A)، درجه بالاتری از استریفیه شدن را در مقایسه با نشاسته سیب زمینی (NS-ADA؛ NS-A) نشان دادند. افزایش مقاومت نشاسته به هیدرولیز آمیلوز (به ۳۰-۴۰ گرم در ۱۰۰ گرم) در نتیجه رتروگریداسیون نشاسته و استیلاسیون مشاهده شد. ایجاد اتصال عرضی در نشاسته، تأثیر قابل توجهی بر افزایش ویسکوزیته خمیر در کل دوره خمیری شدن و افزایش مقادیر ضرایب رئولوژیکی تعیین شده از معادلات توصیف منحنی جریان داشت. آن ها نتیجه گرفتند که نشاسته واگشته استیله شده حاوی اتصالات عرضی با اسید آدیپیک (R-ADA) می تواند برای استفاده به عنوان یک عامل قوام دهنده مواد غذایی، در نظر گرفته شود (Zieba et al., 2014).

کاپلکو و همکاران (۲۰۱۵) خمیر نشاسته خام سیب زمینی را در غلظت های (۱، ۴، ۱۰، ۱۸ یا ۳۰ گرم در ۱۰۰ گرم)، منجمد کردند و سپس یخ زدایی و خشک کردند. سپس این نشاسته های واگشته را با دوزهای مختلف آدیپیک اسید (عامل ایجاد اتصال عرضی) (۰، ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵ یا ۱ میلی لیتر به ازای هر ۱۰۰ گرم نشاسته) تیمار کردند. دوز پایه عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی در صنعت، ۰/۵ میلی لیتر به ازای ۱۰۰ گرم نشاسته است. محلول عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی نیز از انحلال ۲۰ گرم آدیپیک اسید در ۸۰ گرم استیک انیدرید داغ حاصل شد (Kapelko et al., 2015).

فصل سوم

مواد و روش ها

۳-۱- بهینه سازی تولید مونو فسفات نشاسته (E1410)

مونو فسفات نشاسته با دو روش استفاده از مونو/دی سدیم فسفات یا سدیم تری پلی فسفات (STPP) قابل تولید است؛ اگرچه استفاده از مونو/دی سدیم فسفات متداولتر است. در این تحقیق، هر دو روش مورد بررسی قرار گرفتند.

۳-۱-۱- بهینه سازی تولید مونو فسفات نشاسته با استفاده از مونو/دی سدیم فسفات

مونو فسفریلاسیون نشاسته طی واکنش نشاسته با مخلوط سدیم دی هیدروژن فسفات مونوهیدرات ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) و دی سدیم هیدروژن فسفات دی هیدرات ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، مطابق روش پاساور و همکاران (۲۰۱۰) انجام شد. مطابق جدول ۱، متغیرهای آزمون شامل درصد فسفات استفاده شده (۵-۵۰٪ وزنی/وزن نشاسته)، نسبت مونو سدیم دی هیدروژن فسفات به دی سدیم هیدروژن فسفات (۱ تا ۳) و زمان حرارت دهی در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد بود [۶۵].

متغیرهای این آزمون شامل میزان ترکیبات فسفات (۵-۵۰٪)، نسبت مونو به دی سدیم فسفات (۱ به ۱ تا ۳ به ۱) و زمان حرارت دهی در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد بود که با استفاده از طرح RSM طراحی و اجرا شد. ابتدا مونو/دی سدیم فسفات ها در حدود ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر با دمای ۳۵ درجه سانتیگراد حل شدند و pH محلول ها با افزودن قطره ای سود ۳٪ در عدد ۵ تنظیم شدند. ۵۰ گرم نشاسته به محلول نمکی اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۰-۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سوسپانسون حاصل فیلتر شد و فیلتر کیک آن به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۵۵ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس با استفاده از آسیاب، پودر شد و مجدداً به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد خشک گردید. برای فسفریلاسیون نشاسته، نشاسته خشک شده به مدت ۱-۳ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس پودر حاصل در متانول آبی ۵۰٪ پخش شد و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد تا ارتوفسفات ها و دی فسفات های واکنش نداده و محصولات تخریب شده نشاسته را حذف نماید. محصول فیلتر شده با استفاده از اتانول ۹۶٪ شستشو داده شد تا دهیدراته شود. خمیر حاصل در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر یون زدایی شده پخش شد و با استفاده از استون رسوب داده شد. برای حذف آب و استون، محصول در اتانول پخش شد و فیلتر شد و سپس در ۴۵ درجه سانتیگراد خشک شد و آسیاب گردید (Passauer et al., 2010).

۲-۱-۳- بهینه سازی تولید مونو فسفات نشاسته با استفاده از STPP

۵ تا ۱۵ گرم STPP (معادل ۱۰ تا ۱۵٪ وزنی/وزنی نسبت به نشاسته) در ۱۰۰ میلی لیتر آب حاوی ۵ گرم سدیم سولفات حل شد. pH محلول در اعداد ۶، ۷/۵، ۹ و ۱۱ و با افزودن اسید کلریدریک ۱۰٪ (وزنی/حجمی) یا سود ۳٪ (وزنی/حجمی) تنظیم شد. ۱۰۰ گرم نشاسته در محلول تهیه شده پخش شد و pH مخلوط مجدداً تنظیم شد و با افزودن آب، وزن کل به حدود ۲۲۰ گرم رسید. میزان نشاسته در این مخلوط حدود ۴۵٪ بود. دوغاب تهیه شده طی مدت ۱ ساعت در دمای محیط همزده شد و سپس در آون با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد تا رسیدن به میزان رطوبت ۱۰-۱۵٪ خشک شد. برای انجام واکنش فسفریلاسیون، کیک نشاسته خشک شده در داخل پتری دیش در آون با دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. بعد از رسیدن به دمای محیط، مخلوط واکنش در حدود ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد و پس از صاف کردن، مجدداً در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد. مخلوط نشاسته با افزودن اسید یا سود در pH برابر ۶/۵ تنظیم شد و بعد از سه بار شستشو (با ۲۰۰ میلی لیتر آب) در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد (Kerr and Cleveland, 1959). قابل ذکر است که غلظت های ۱۲/۵ و ۱۵٪ STPP خمیر بسیار سفتی را ایجاد می کردند که شستشوی آن ها دشوار بود. لذا مشابه روش تولید مونو فسفات از مونو/دی سدیم فسفات، از متانول برای شستشوی آن ها استفاده شد.

۱-۱-۳- ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته (E۱۴۱۲)

ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته سیب زمینی مطابق با روش شی و همکاران (۲۰۱۳) صورت پذیرفت. ابتدا میزان ۵۰ گرم نشاسته سیب زمینی در یک بشر ریخته شد و عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی [STPP/(99% STMP (1%)] نیز به میزان ۲٪ به آن اضافه شد. سپس ۷۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد و پس از تنظیم pH برابر با ۱۱ با استفاده از ۰/۱ نرمال، به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد، روی همزن مغناطیسی، همزده شد. برای اینکه در محلول های حاوی STMP اتصالات عرضی ایجاد شود، نیاز است تا pH بالای ۹ باشد و به همین خاطر pH ۱۱ انتخاب شد. با توجه به تغییر pH طی مدت همزدن، مجدداً تنظیم pH انجام پذیرفت. سپس با استفاده از HCl ۰/۱ نرمال، خنثی سازی تا pH ۶ صورت گرفت. ۴ مرتبه شستشو با آب مقطر صورت گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، خشک شد (Shi et al., 2013).

۲-۱-۳- بهینه سازی تولید فسفات دو نشاسته ای فسفات (E۱۴۱۳) با استفاده از STPP و STMP

۵ گرم STPP (معادل ۵٪ وزنی/وزنی نسبت به نشاسته) و ۲ گرم STMP (معادل ۲٪ وزنی/وزنی نسبت به نشاسته) همراه با هم در ۳۰۰ میلی لیتر آب حاوی ۵ گرم سدیم سولفات حل شدند. pH محلول در محدوده ۹/۵ و ۱۱ و با

افزودن سود ۳٪ (وزنی/حجمی) تنظیم شد تا از ایجاد اتصالات عرضی اطمینان حاصل شود. ۱۰۰ گرم نشاسته در محلول تهیه شده پخش شد و pH مخلوط مجدداً تنظیم شد و با افزودن آب، وزن کل به حدود ۴۵۰ گرم رسید. دوغاب تهیه شده طی مدت ۱ ساعت در دمای محیط همزده شد و سپس در آون با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد تا رسیدن به میزان رطوبت ۱۰-۱۵٪ خشک شد. برای انجام واکنش فسفریلاسیون، کیک نشاسته خشک شده در داخل پتری دیش در آون با دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. بعد از رسیدن به دمای محیط، مخلوط واکنش در حدود ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد. نشاسته طی سانتریفیوژ کردن (۱۰ دقیقه در دور g ۱۵۰۰) بازیابی شد و مجدداً در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد. مخلوط نشاسته با افزودن اسید یا سود در pH برابر ۶/۵ تنظیم شدند و بعد از سه بار شستشو (با ۲۰۰ میلی لیتر آب) در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد (Kerr and Cleveland, 1959).

۳-۲- تولید نشاسته استیله (E1420)

استیله کردن نشاسته طبق روش سینگ سودی و سینگ (۲۰۰۵) انجام شد. ابتدا ۱۰۰ گرم نشاسته در ۲۲۵ میلی لیتر آب ریخته و به مدت یک ساعت همزده شد. سپس pH توسط محلول سود ۳ در صد به ۸ رسانده شد و استیک انهیدرید به میزان ۲/۵ تا ۱۵ درصد وزنی/وزنی و به صورت قطره قطره و به آرامی به سوسپانسیون در حال همزده شدن اضافه گردید و همزمان pH روی ۸ تا ۸/۵ ثابت نگه داشته شد. پس از اتمام واکنشگر مصرفی، همزدن به مدت ۶۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. سپس pH توسط اسید کلریدریک ۰/۵ مولار روی ۴/۵ تنظیم شد و سه مرتبه با آب مقطر شستشو شد. برخی از منابع ذکر کرده اند که بهتر است یک مرتبه نیز با اتانول ۹۵ درصد شستشو صورت پذیرد. در نهایت، نشاسته حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد. قابل ذکر است که دانسیته استیک انهیدرید ۱/۰۸۶ گرم بر سانتی متر مکعب است.

۳-۳- تولید فسفات دو نشاسته ای استیله (E1414)

ابتدا مرحله ایجاد اتصالات عرضی با STMP انجام شد و سپس استیلاسیون با استفاده از استیک انیدرید صورت پذیرفت. از طرح آماری بر پایه RSM و با دو متغیر (۱) عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (۱-۱۰٪) و (۲) درصد استیک انهیدرید (۱-۱۰٪) برای تولید این نوع نشاسته استفاده شد (مطابق جدول ۳-۱). پاسخ های این آزمون شامل درجه استری، درجه جایگزینی، درصد آب اندازی در دمای یخچال، فاکتور تورم و شفافیت (کدورت) بود.

جدول ۳-۱ متغیرهای تولید فسفات دو نشاسته ای استیله (E1414)					
No.	A:Cross-linking agent	B:Acetylation	R1	R2	R3

1	1	1
2	10	1
3	1	10
4	10	10
5	1	5.5
6	10	5.5
7	5.5	1
8	5.5	10
9	5.5	5.5
10	5.5	5.5
11	5.5	5.5
12	5.5	5.5
13	5.5	5.5

۳-۴- بیهینه سازی تولید آدیپات دو نشاسته ای استیله (E1422)

۵۰ گرم نشاسته سیب زمینی در ارلن ریخته شد و ۱۸۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. pH سو سپانسیون در محدوده ۸-۹ تنظیم شد. سپس محلول آدیپیک اسید/استیک انیدرید با نسبت ۳ تا ۲۰٪ (غلظت آدیپیک اسید در استیک انیدرید به میزان ۳ تا ۲۰٪) و به میزان ۵ تا ۱۰٪ وزنی/وزنی نسبت به نشاسته به صورت قطره ای به سو سپانسیون نشاسته اضافه شد و واکنش حدود ۶۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. طی افزودن محلول آدیپیک اسید/استیک انیدرید، pH کاهش پیدا می کند که با افزودن سود ۳ درصد، در محدوده ۸ تا ۹ ثابت نگهداشته شد. سپس pH سو سپانسیون با استفاده از محلول HCl ۱۰٪ به ۵/۴ رسید. پس از سه بار شستشو با آب مقطر، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد خشک شدند (Kapelko et al., 2015).

۳-۴-۱- اندازه گیری میزان فسفر و درجه جایگزینی

باتوجه به مقادیر اندک فسفر در نشاسته سیب زمینی، از روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از شناساگرهای آمونیوم مولیبدات و وانادات استفاده شد تا حساسیت بالاتری داشته باشد (Zhao et al., 2012). نمونه های نشاسته اصلاح شده (حدود ۰/۵ گرم) در بوته چینی توزین شد و روی شعله سوزانده شد و به مدت ۸-۹ ساعت در کوره

آزمایشگاهی (Atra, 3DS model, Iran) با دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا به خاکستر تبدیل شود. خاکستر حاصل در ۱ میلی لیتر اسید نیتریک ۲۹٪ (وزنی/حجمی) حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. سپس ۱ میلی لیتر آمونیوم وانادات ۰/۲۵٪ (وزنی/حجمی) که در آب مقطر با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تهیه شده بود) و ۱ میلی لیتر آمونیوم مولیبدات ۵٪ (وزنی/حجمی) که در آب مقطر با دمای محیط حل شده بود) به آن اضافه شد و همزده شد. سپس به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شده و پس از حدود ۱۰ دقیقه، جذب نمونه ها در طول موج ۴۲۰ نانومتر در برابر نمونه شاهد (فاقد نشاسته) خوانده شد. منحنی کالیبراسیون (۲۰-۱۶۰ میلی گرم فسفر بر لیتر محلول) با استفاده از سدیم دی هیدروژن فسفات تهیه گردید. DS یا درجه جایگزینی نیز که به عنوان مول ترکیب جایگزین در واحد گلوکز تعریف می شود، مطابق فرمول زیر محاسبه گردید.

$$DS_p = \frac{162P\%}{3100 - 103P\%}$$

در این واکنش، سولفوریک-آمونیم مولیبدات $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) با ارتوفسفات واکنش داده و مولیبدوفسفریک اسید (acid molybdophosphoric) را تولید می کند. در حضور وانادیوم، رنگ پایدار زرد ناشی از وانادامولیبدیوم فسفریک اسید vanadomolybdophosphoric acid تشکیل می شود.

۲-۴-۳- درجه استیله شدن و درجه جانشینی

۱ گرم از نمونه های نشاسته به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری افزوده شد و ۵۰ میلی لیتر اتانول ۷۵ درصد به آن اضافه شد. ارلن محتوی نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده و و سپس سرد شد. ۴۰ میلی لیتر از KOH ۰/۵ مولار به ارلن افزوده شد و به مدت نیم ساعت همزدن انجام شد. سپس تیتراسیون بوسیله HCl ۰/۵ مولار در حضور معرف فنل فتالین انجام شد. آزمون برای نمونه شاهد (نمونه خام استیله نشده) نیز مطابق روش مذکور انجام شد [۱۰].

$$\text{Acetyl (\%)} = \frac{\text{Blank (ml)} \times \text{Sample (ml)} \times \text{Molarity of HCl} \times 0.043 \times 100}{\text{sample weight (gr)}}$$

$$DS = \frac{162 \times 162 \times \text{Acetyl (\%)}}{4300 - (42 \times 162 \times \text{Acetyl (\%)})}$$

۳-۴-۳- تعیین شفافیت خمیر (عبور نور)

شفافیت خمیر با استفاده از روش محمود و همکاران (۲۰۰۰) با اندازه گیری درصد عبور (T/%) محلول نشاسته ۱٪ (pH 6.5) (w/w) در ۶۵۰ نانومتر پس از جو شاندن در حمام آب به مدت ۳۰ دقیقه تعیین شد (Mahmoud et al., 2000).

۳-۴-۴- تعیین ظرفیت نگه داری آب

به نیم گرم از نمونه های انتخاب شده نشاسته اصلاح شده و نمونه شاهد، ۵ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و در هر ۵ دقیقه، ۱۵ ثانیه با دستگاه ورتکس مخلوط شد. پس از ۴۰ دقیقه، نمونه به مدت ۱۵ دقیقه در دور ۲۵۰۰ سانتریفیوژ شد و مایع رویی و رسوب حاصل توزین و در ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. ظرفیت نگه داری آب نمونه ها مطابق رابطه زیر محاسبه شد (Ozturk et al., 2009):

$$100 * \frac{\text{وزن نشاسته خشک شده} - \text{وزن نشاسته مرطوب}}{\text{وزن کل نمونه}} = \text{ظرفیت نگهداری آب (\%)}$$

۳-۴-۱- آب اندازی

سوسپانسیون ۵٪ نمونه های نشاسته تهیه شده در حمام آب ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد و به سرعت در حمام یخ، تا دمای محیط سرد شد. نمونه تهیه شده در زمان های ۱، ۴ و ۷ روز در ۳۰۰۰ g به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند و میزان آب اندازی مشخص شد [۱۰]. آب اندازی به علت افزایش اتصالات بین رشته ای و برقراری پیوند بین آمیلوز و آمیلوپکتین در نشاسته در حین نگهداری خمیر نشاسته است که منجر به خروج آب به دام افتاده می شود. آب اندازی نشاسته به معنی پتانسیل و تمایل ژل نشاسته به واگشتگی است و به نوعی مقاومت ژل نشاسته را نشان می دهد [۶۶].

۳-۴-۲- تعیین میزان حلالیت و قدرت تورم

سوسپانسیون ۲ درصد نشاسته ها آماده شده و در حمام آب گرم در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه همراه با همزدن، حرارت دهی شدند. پس از سرد شدن نمونه ها تا دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، به مدت ۱۵ دقیقه در دور ۲۵۰۰ سانتریفیوژ شدند. ماده خشک محلول رویی و ژل حاصل با خشکاندن آن ها در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد حاصل شد تا حلالیت و قدرت تورم نشاسته با استفاده از روابط زیر حاصل شود (Ackar et al., 2010).

$$WSI = \frac{W1}{0.1} * 100\%$$

$$SP = \frac{Ws}{0.1 (100\% - WSI)}$$

که در اینجا WSI: شاخص انحلال در آب، W1: وزن مایع رویی خشک شده و Ws: وزن رسوب می باشد.

۵-۳- تجزیه و تحلیل آماری

جهت بهینه سازی تولید نشاسته مونو فسفات (E1410) با استفاده از مونو/دی سدیم فسفات و همچنین جهت بهینه سازی تولید فسفات دو نشاسته ای استیله (E1414) از روش سطح پاسخ (RSM) در قالب طرح مرکب مرکزی (CCD) و تجزیه واریانس (ANOVA) و نرم افزار آماری 7 Design Expert استفاده شد. نقطه مرکزی در سه تکرار انجام شد تا خطای خالص ممکن را تخمین بزنند. برای هر فاکتور، یک دامنه آزمایشی براساس نتایج آزمون‌های اولیه انتخاب شد. بعد از بهینه سازی، آزمون‌های تاییدی^۱ در شرایط بهینه انجام شدند و میانگین داده‌ها آزمون‌ها با مقادیر پیش بینی شده معادله مدل مقایسه شدند. برای مقایسه نمونه های نشاسته مونو فسفات تولیدی به روش STPP و مقایسه نمونه های بهینه نهایی و مقایسه نشاسته های استیله تولیدی (E1422) از تجزیه واریانس با استفاده از نرم افزار SPSS 21 و آزمون چند دامنه ای دانکن با سطح اطمینان ۹۵٪ استفاده شد. نتایج این آزمون، حاصل میانگین مقادیر آزمون‌ها در حداقل دو تکرار می باشد.

^۱ Verification experiments

فصل چهارم

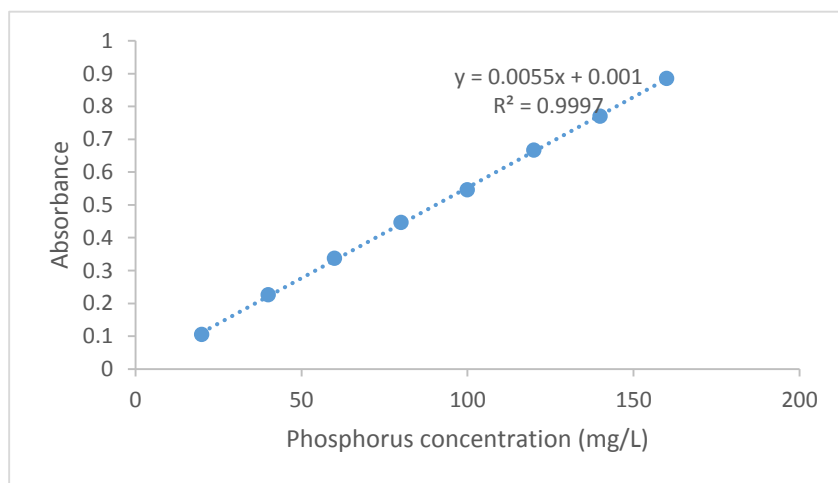
نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

در این فصل، ابتدا به بهینه سازی تولید نشاسته های فسفات (E1410، E1412 و E1413) پرداخته می شود و ویژگی های فیزیکوشیمیایی آن ها بررسی می شود. سپس به بهینه سازی تولید نشاسته های استیل (E1420)، فسفات دو نشاسته ای استیل (E1414) و آدیپات دو نشاسته ای استیل (E1422) پرداخته می شود. بهینه سازی تولید نشاسته پری ژلاتینه و همچنین بهینه سازی تولید نشاسته هیدروکسی پروپیل (E1440) و فسفات دو نشاسته ای هیدروکسی پروپیل (E1442) در مرحله بعدی قرار دارد. همه این بهینه سازی ها در مقیاس آزمایشگاهی انجام می شوند. ویژگی های فیزیکوشیمیای و رئولوژیکی سه نشاسته بهینه با اصلاح دو گانه شامل E1413، E1414 و E1422 و همچنین نشاسته پری ژلاتینه تعیین شده و در محصولات غذایی (از قبیل سس و ماست همزده) استفاده شده و ارزیابی می شوند. در نهایت، نشاسته های بهینه E1413، E1414 و E1422 و پری ژلاتینه در مقیاس نیمه صنعتی تولید و ارزیابی می شوند.

۴-۲- منحنی کالیبراسیون فسفر

مطابق شکل ۴-۱، منحنی کالیبراسیون فسفر رسم شد و ضریب تبیین ۰/۹۹۹۷ نشان دهنده دقت بالای مدل خطی استفاده شده بود. بر این اساس، میزان فسفر نشاسته های اصلاح شده فسفات (E1410) محاسبه و در جدول ۴-۱ ذکر شد.



شکل ۴-۱ منحنی استاندارد میزان فسفر

۳-۴- بهینه سازی تولید نشاسته فسفات با استفاده از مونو و دی سدیم فسفات

مقادیر فسفر نمونه ها تحت شرایط مختلف آزمون در جدول ۴-۱ مشاهده می گردد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) چند مدل رگرسیونی برای میزان فسفر و درجه جایگزینی نشاسته های فسفات در جدول شماره ۴-۲ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن بود که مدل درجه دو برای میزان فسفر نشاسته ها معنی دار بود و ضریب تبیین (R^2) محاسبه شده برای آن ۰/۹۹۵ بود که بیانگر آن است که ۹۹/۵٪ تغییر در پاسخ ها توسط مدل برازش شده قابل تبیین است. به عبارت دیگر، تنها ۰/۵٪ تغییرات کل توسط مدل، قابل پیش بینی و توضیح نمی باشد. همچنین ضریب تبیین اصلاحی ($R^2_{adj.} = 0.989$) به ضریب تبیین نزدیک است که بیانگر وجود همبستگی بالا بین مقادیر آزمون و مقادیر پیش بینی شده است.

جدول ۴-۱ متغیرها و سطوح مورد استفاده در روش مرکب مرکزی برای ارزیابی میزان فسفر و درجه

جایگزینی

Standard No.	Phosphate Con.	Mono/Di phosphate Ratio	Time of heating	p (%)	DS _p (%)
1	5	1	1	0.36	0.019
2	50	1	1	2.07	0.116
3	5	3	1	0.39	0.021
4	50	3	1	2.43	0.138
5	5	1	3	0.38	0.020
6	50	1	3	2.06	0.115
7	5	3	3	0.39	0.021
8	50	3	3	2.64	0.151
9	5	2	2	0.45	0.024
10	50	2	2	2.67	0.153
11	27.5	1	2	1.26	0.069
12	27.5	3	2	1.57	0.086
13	27.5	2	1	1.30	0.071
14	27.5	2	3	1.29	0.071
15	27.5	2	2	1.48	0.081
16	27.5	2	2	1.47	0.081
17	27.5	2	2	1.44	0.079

آزمون عدم برازش (Lack- of- fit) بیانگر عدم موفقیت مدل جهت نشان دادن داده ها در نقاطی که در دامنه مدل رگرسیونی وجود ندارند، می باشد. مطابق جدول ۴-۳، عدم برازش معنی دار نبود. بنابراین همه نتایج حاکی از این بودند که مدل رگرسیونی درجه دو تحت شرایط مختلف میزان ترکیبات فسفات، نسبت مونو به دی سدیم فسفات و زمان حرارت دهی به خوبی میزان فسفر نشاسته ها را پیش بینی می کند.

جدول ۴-۲ آنالیز واریانس مدل های مختلف برای ارزیابی میزان فسفر

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	R ²
Mean vs Total	32.91	1	32.91			
Linear	9.94	3	3.31	161.03	< 0.0001	0.973
2FI	0.11	3	0.037	2.37	0.1316	0.984
<u>Quadratic</u>	<u>0.11</u>	<u>3</u>	<u>0.036</u>	<u>5.41</u>	<u>0.0305</u>	<u>0.995</u>
Cubic	0.046	4	0.012	34.11	0.0078	0.999
Residual	1.01E-03	3	3.38E-04			
Total	43.11	17	2.54			

جدول ۴-۳ بررسی ضرایب مدل درجه دوم برای ارزیابی میزان فسفر

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	10.16	9	1.13	167.87	< 0.0001	significant
A-Con	9.77	1	9.77	1452.42	< 0.0001	
B-Mo/Di	0.17	1	0.17	24.92	0.0016	
C-Time	4.88E-03	1	4.88E-03	0.73	0.4225	
AB	0.1	1	0.1	15.18	0.0059	
AC	4.05E-03	1	4.05E-03	0.6	0.4632	
BC	5.09E-03	1	5.09E-03	0.76	0.4131	
A^2	0.023	1	0.023	3.42	0.1071	
B^2	6.98E-03	1	6.98E-03	1.04	0.3423	
C^2	0.073	1	0.073	10.86	0.0132	
Residual	0.047	7	6.73E-03			not significant
Lack of Fit	0.046	5	9.22E-03	18.3	0.0526	
Pure Error	1.01E-03	2	5.04E-04			
Total	10.21	16				

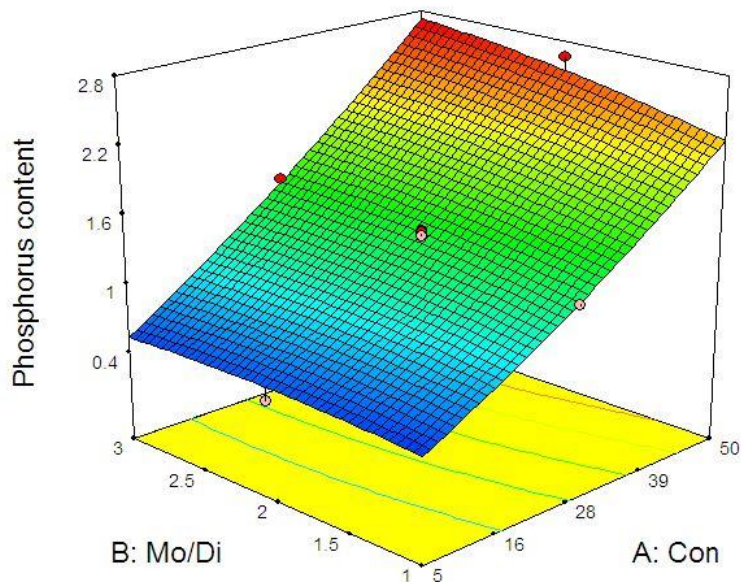
آنالیز رگرسیون چندگانه (مدل درجه دوم) بر روی داده های آزمون انجام شد و معادله (۱) برای پاسخ های پیش بینی شده میزان فسفر کل به صورت اعداد واقعی بدست آمد:

$$\text{Phosphorus content (\%)} = -0.34 + 0.022 A + 0.145 B + 0.60 C + 0.005 AB + 0.001 AC + 0.025 BC + 1.83 A^2 - 0.051 B^2 - 0.165 C^2 \quad (1)$$

در این رابطه A، B و C به ترتیب کدهای میزان ترکیبات فسفات، نسبت مونو به دی سدیم فسفات و زمان حرارت دهی می باشند.

همانطور که در جدول ۴-۳ مشاهده می شود، اثر خطی متغیرهای A و B و اثر متقابل AB به طور قابل توجهی میزان فسفر نشاسته ها را تحت تاثیر قرار دادند ($p < 0.05$) به طوری که افزایش هر دو متغیر میزان ترکیبات فسفات و نسبت مونو به دی سدیم فسفات موجب افزایش میزان فسفر نمونه ها شد. بنابراین عامل مونوفسفات بیشتر از دی فسفات در ایجاد گروه های فسفات در نشاسته موثر است. همانطور که در شکل ۴-۲ مشاهده می شود، افزایش میزان ترکیبات فسفات در نسبت های بالاتر مونو به دی فسفات موجب افزایش بیشتر میزان فسفر نشاسته های اصلاح شده می شود که نشان دهنده اثر متقابل این دو شاخص است.

پاساوار و همکاران نشاسته فسفات را با استفاده از مخلوط مونوسدیم دی هیدروژن تک آب ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) و دی سدیم هیدروژن فسفات دو آب ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و در نسبت های مولی ۰/۱۵ تا ۱/۶۳ ترکیب فسفات به نشاسته و نسبت های مولی مونو به دی سدیم هیدروژن فسفات ۱/۳ تا ۳/۸ تولید کردند. نتایج آن ها نشان داد که درجه جایگزینی نشاسته بین ۰/۰۲ و ۰/۳۷ (معادل ۰/۳۷۵ و ۵/۷۵٪ فسفر) بود که به میزان ترکیب فسفات مورد استفاده وابسته بود [۶۵].



شکل ۴-۲ نمودار سطح پاسخ اثر ترکیبی مونو/دی سدیم فسفات و غلظت آن ها بر میزان فسفر نشاسته های

E1410

همانطور که ذکر شد، میزان فسفر مجاز در نشاسته اصلاح شده سیب زمینی با درجه غذایی، ۰/۵ درصد می باشد و از طرفی، افزایش گروه های فسفات می تواند باعث ایجاد ویژگی های مثبت در نشاسته شود، بنابراین میزان فسفر ۰/۵ درصد (یا درجه جایگزینی ۰/۰۲۶۶) به عنوان نقطه هدف در نظر گرفته شد. شرایط بهینه تولید نشاسته فسفات با این شرایط شامل ترکیباته فسفات ۷/۵۰٪ با نسبت مونو به دی فسفات ۲/۰۴٪ و زمان ۱ ساعت (با مطلوبیت ۰/۹۷۹) بدست آمد و میزان فسفر در نمونه بهینه با این شرایط، ۰/۵٪ پیش بینی گردید. ارزش مدل با انجام آزمون تحت شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت و میزان فسفر ۰/۵۱۹ بدست آمد. بنابراین تنها انحراف ۳/۸ درصدی بین داده های آزمون و مقادیر پیش بینی شده وجود داشت و مدل با قدرت پیش بینی ۹۶/۲۰٪ تایید شد. اگر میزان فسفر نمونه را محدود نکنیم و غلظت ترکیبات فسفات و زمان را کمینه نمائیم، شرایط بهینه شامل میزان ترکیباته فسفات ۵٪ با نسبت مونو به دی فسفات ۲/۹۰٪ و زمان ۱ ساعت (با مطلوبیت ۱) بدست می آید و میزان فسفر در نمونه بهینه با

این شرایط، حدود ۰/۴٪ پیش بینی می گردد که با نمونه واقعی (با میزان فسفر ۰/۳۹٪) با قدرت پیش بینی ۹۷/۵۰٪ تطابق زیادی دارد. هر دو شرایط فوق، برای آزمون های نهایی انتخاب شدند.

۴-۴- تولید نشاسته فسفات با استفاده از STPP

از آنجایی که pH تاثیر مهمی بر فسفات کردن نشاسته ها با استفاده از STPP دارد (Muhammad et al., 2000)، اثر آن بر میزان فسفر نشاسته های اصلاح شده بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH واکنش از ۶ به ۱۱، محتوی فسفر از ۰/۲۷ به ۰/۱۶ کاهش یافت، که نشان دهنده کاهش درجه فسفریلاسیون است (جدول ۴-۴). طی فسفریلاسیون با STPP در pH برابر با ۶، سطح فسفر نشاسته سیب زمینی ۰/۲۷٪ بود که اگر از فسفر لیپیدی آن (۰/۰۸٪ در نشاسته سیب زمینی خام) کم شود، فسفر نشاسته اصلاح شده ۰/۱۹٪ خواهد بود که معادل درجه جایگزینی ۰/۰۱۰ به صورت استر مونوفسفات است.

لیم و سیب (۱۹۹۳) نیز گزارش کردند که درجه فسفریلاسیون نشاسته های ذرت و گندم با افزایش pH از ۶ به ۱۰ به تدریج و بین pH های ۱۰ و ۱۱ به سرعت کاهش یافت (Lim and Seib, 1993). محمد و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کردند که در فسفریلاسیون با STPP (به میزان ۵٪)، در هر دو نوع نشاسته ذرت و گندم با افزایش pH از ۶ به ۱۱، میزان فسفر نشاسته از ۰/۳ به ۰/۱٪ کاهش یافت. آن ها pH کمتر از ۶ را نیز توصیه نکردند زیرا موجب هیدرولیز و قهوه ای شدن نشاسته می شود. آن ها میزان فسفر نشاسته های اصلاح شده (با ۵٪ STPP در pH برابر با ۶) ذرت و گندم را به ترتیب ۰/۳۱ و ۰/۲۸٪ ذکر کردند. این در حالی است که نیرلی (۱۹۶۹) مشاهده کرد که درجه فسفریلاسیون نشاسته ذرت از ۰/۱۲ فسفر در pH ۷/۵ به ۰/۳۶ فسفر در pH ۹/۵ طی واکنش با STPP در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت افزایش یافت (Nierle, 1969).

جدول ۴-۴ اثر pH بر میزان فسفر و درجه جایگزینی نشاسته های فسفریله شده تولید شده با

روش STPP

Different pH	Phosphorus content (%)	DS _p (%)
STPP (5%, pH=6)	0.27 ± 0.03 ^a	0.014 + 0.002 ^a

STPP (5%, pH=7.5)	0.24 ± 0.02^{ab}	$0.013 + 0.001^{ab}$
STPP (5%, pH=9)	0.22 ± 0.02^b	$0.012 + 0.001^b$
STPP (5%, pH=11)	0.16 ± 0.01^c	$0.008 + 0.002^c$

نشاسته های مختلف (ذرت معمولی، ذرت مومی، سیب زمینی، Hylon V با ۵۰ در صد آمیلوز و Hylon VII با ۷۰ در صد آمیلوز) با تری پلی فسفات سدیم (STPP) به میزان ۵ درصد، تری متافسفات سدیم (STMP) به میزان ۲ در صد و سولفات سدیم به میزان ۵ در صد با استفاده از روش اختلاط خشک (Landerito & Wang, 2005a) با میزان رطوبت ۳۵ درصد و با روش اکستروژن در دو pH واکنش ۹ و ۱۱ تولید شد. انتخاب این pH ها برای تولید فسفات نشاسته با نسبت های مختلف جایگزینی تا نسبت های مختلف اتصالات عرضی انتخاب شدند. pH واکنش ۹ برای تشکیل مونو استرهای فسفات انتخاب شد، در حالی که pH ۱۱ باعث تشکیل دی استرهای فسفات شد.

لاندریتو و وانگ (۲۰۰۵) نیز گزارش کردند که در میان نمونه های نشاسته ذرت و سیب زمینی فسفریله شده با روش اکستروژن، نشاسته های فسفریله شده در pH ۹ عموماً حاوی محتوای فسفر بالاتری نسبت به نمونه های تهیه شده در pH ۱۱ بودند. همچنین محتوای فسفر با کاهش محتوای آمیلوز برای فسفات های نشاسته ذرت تهیه شده در pH ۹ افزایش یافت. آن ها پیشنهاد کردند که ساختار انشعاب آمیلوپکتین ممکن است فسفات های بیشتری را در ناحیه کریستالی برای فسفوریلاسیون حفظ کند (Landerito and Wang, 2005). با این وجود، این روند برای نمونه های تهیه شده در pH ۱۱ مشاهده نشد که باعث تشکیل فسفات دی نشاسته می شود. نتایج تایید می کنند که درجه فسفوریلاسیون علاوه بر ترکیب و ساختار نشاسته، تحت تأثیر شرایط واکنش قرار می گیرد. با در نظر گرفتن فسفر نشاسته خام سیب زمینی، راندمان فسفوریلاسیون پایین قابل توجهی مشاهده شد. مشخص نیست که محتوای فسفر بالای ذاتی و/یا ساختار کریستالی نوع B نشاسته سیب زمینی بر واکنش فسفوریلاسیون تأثیر داشته است یا خیر.

بر اساس نتایج فوق، pH ۶ برای فسفوریلاسیون نشاسته سیب زمینی با استفاده از STPP انتخاب شد و این بار، میزان STPP به عنوان متغیر در نظر گرفته شد. مطابق جدول ۵، نتایج نشان داد که با افزایش میزان STPP از ۵ به ۱۵ درصد، میزان فسفر نمونه ها نیز از ۰/۲۷ به ۰/۶۹ افزایش یافت که با آزمون فسفوریلاسیون با مونو و دی سدیم فسفات مطابقت دارد. از آنجایی که غلظت های ۱۲/۵ و ۱۵٪ STPP خمیر بسیار سفتی را ایجاد می کردند که شستشوی آن ها دشوار بود و نیاز به استفاده از متانول برای شستشو و حذف فسفات اضافی (واکنش نداده) بود (که منجر به افزایش

مراحل تولید و هزینه می شود) و از طرفی، میزان فسفر مجاز در نشاسته سیب زمینی کمتر از ۰/۵ درصد می باشد، لذا غلظت ۱۰٪ STPP انتخاب شد که درجه جایگزینی این نشاسته ۰/۰۲۴٪ بود. از آنجایی که غلظت های ۵ و ۷/۵٪ STPP نیز دارای درجه جایگزینی مناسبی برای مواد غذایی هستند و ممکن است ویژگی های مطلوبی داشته باشند، برای آزمون های بعدی انتخاب شدند.

جدول ۴-۵ اثر غلظت STPP بر میزان فسفر و درجه جایگزینی نشاسته های فسفریله

Different STPP Con.	Phosphorus content (%)	DS _p (%)
STPP (5%, pH=6)	0.27 ± 0.02 ^d	0.014 + 0.002 ^d
STPP (7.5%, pH=6)	0.42 ± 0.03 ^c	0.022 + 0.003 ^c
STPP (10%, pH=6)	0.45 ± 0.04 ^c	0.024 + 0.002 ^c
STPP (12.5%, pH=6)	0.55 ± 0.02 ^b	0.030 + 0.002 ^b
STPP (15%, pH=6)	0.69 ± 0.02 ^a	0.037 + 0.003 ^a

۵-۴- انتخاب نمونه های بهینه نشاسته فسفات از دو روش مونو و دی سدیم فسفات و STPP

باتوجه به توضیحات ذکر شده، شرایط بهینه تولید نشاسته فسفات با استفاده از مونو/دی سدیم فسفات (شامل میزان ترکیباته فسفات ۷/۵۰٪ با نسبت مونو به دی فسفات ۲/۰۴٪ و زمان ۱ ساعت و همچنین میزان ترکیباته فسفات ۵٪ با نسبت مونو به دی فسفات ۲/۹۰٪ و زمان ۱ ساعت) و با استفاده از STPP (شامل غلظت های ۵، ۷/۵ و ۱۰٪ STPP) برای انجام آزمون های تکمیلی انتخاب شدند.

۶-۴- فسفریلاسیون با STMP و مخلوط STMP و STPP

مطابق جدول ۴-۶، نشاسته فسفریله شده با STMP در pH برابر با ۱۱ دارای ۰/۱۳٪ فسفر و درجه جایگزینی ۰/۰۱۴٪ بود. بیشترین سطح فسفری که توسط مقررات فدرال ایالات متحده در زمان استفاده از STMP پذیرفته شده است، ۰/۰۴٪ است و از آنجایی که میزان فسفر نشاسته خام حدود ۰/۰۸٪ بود، نشاسته تولیدی قابلیت استفاده در محصولات غذایی را دارد. محمد و همکاران (۲۰۰۰) دریافتند که برخلاف STPP، STMP فسفریلاسیون نشاسته را با افزایش pH آغازین، افزایش داد به طوری که با افزایش pH از ۶ به ۱۰، سطح فسفر محصولات ۱۰۰٪ افزایش

یافت (از ۰/۱ به ۰/۲٪ فسفر). در pH ۱۰، میزان مشارکت فسفر در فسفات های نشاسته ذرت و گندم به ترتیب ۲۹ و ۲۴٪ بود که از مشارکت فسفر در نشاسته ای فسفریله شده با STPP بالاتر بود (Muhammad et al., 2000). احتمالاً STMP نسبت به STPP جایگزینی فسفر بیشتری را روی نشاسته موجب می شود زیرا گروه های پلی فسفاتی بیشتری را روی زنجیره های نشاسته داشته است. حمله آغازین نشاسته به STMP حلقوی، می تواند منجر به تولید تری پلی فسفات نشاسته شود در صورتی که در STPP، مونو و دی فسفات نشاسته تولید می شود (Lim and Seib, 1993). لیم و سب (۱۹۹۳) نشاسته های گندم و ذرت را با ۵ در صد تری پلی فسفات سدیم (STPP) یا ۲ در صد تری متافسفات سدیم (STMP) فسفریله کردند و مشاهده کردند که با افزایش pH واکنش از ۶ به ۱۱، درجه فسفوریلاسیون با STPP به میزان ۴۰-۵۰ در صد کاهش یافت، در حالی که با STMP به میزان ۱۰۰ در صد افزایش یافت.

هنگامی که نشاسته با مخلوط ۲٪ STMP و ۵٪ STPP در حضور ۵٪ سدیم سولفات و در pH های ۵/۹ و ۱۱ فسفریله شد، میزان فسفر کل نشاسته اصلاح شده در دامنه ۰/۲۳ تا ۰/۲۷٪ بود و تفاوت معنی داری باهم نداشتند. محمد و همکاران (۲۰۰۰) نشاسته ساگو را در حالت نیمه خشک با ۲٪ تری متافسفات سدیم (STMP) در ترکیب با ۵٪ تری پلی فسفات سدیم (STPP) در سطوح pH بین ۶ تا ۱۱ فسفریله کردند. ابتدا با افزایش pH از ۶ تا ۸، سطح فسفر به تدریج کاهش یافت اما در pH ۸ و بالاتر، فسفوریلاسیون به سرعت افزایش یافت و بیشترین میزان آن در pH ۱۰ بود (۰/۱۱۹٪). آن ها بهترین pH فسفوریلاسیون را از نظر میزان فسفر، ۹-۹/۵ ذکر کردند. لیم و سب (۱۹۹۳) بیان کردند که با مخلوطی از ۲٪ STMP و ۵٪ STPP در حضور ۵٪ سولفات سدیم، pH اولیه بالاتر از ۹/۵ برای فسفوریلاسیون نشاسته گندم و ذرت به دلیل حساسیت شدید واکنش اتصال عرضی در pH > ۹/۵ توصیه نمی شود و pH واکنش ۹-۹/۵ منطقی به نظر می رسد. در این محدوده، نشاسته گندم و ذرت فسفریله شده با مخلوطی از ۲٪ STMP و ۵٪ STPP حاوی حدود ۰/۴ درصد فسفر است (Lim and Seib, 1993).

هئو و همکاران (۲۰۱۷) میزان فسفر نشاسته سیب زمینی اصلاح شده با ۰/۱۲۵ و ۱۰ درصد مخلوط STMP و STPP (به نسبت ۹۹ به ۱) را به ترتیب ۰/۰۵۳ و ۰/۳۴۲ در صد بیان کردند. ضمن اینکه با افزایش غلظت عامل ایجاد اتصالات عرضی، درجه جایگزینی نیز از ۵/۵۶ به ۳۶/۱۴ افزایش یافت. آن ها در نهایت با توجه به ویژگی های رئولوژیکی، غلظت ۰/۰۵ تا ۰/۱۲۵ در صد STMP/STPP را برای کاربردهای صنعتی به عنوان سفت کننده، پایدار کننده و چسب مناسب دانستند (Heo et al., 2017).

کو و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که درجه اتصالات عرضی نشاسته ذرت که با مقادیر مختلف STMP/STPP (۵، ۱۰ و ۱۲ درصد) اصلاح شد به ترتیب ۵۱/۳، ۹۸/۱ و ۹۹/۱ درصد بود. به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت STMP/STPP تا ۱۰ درصد، افزایش متناسبی در درجه اتصالات عرضی وجود دارد (Koo et al., 2010).

جدول ۴-۶ اثر pH و ترکیبات فسفات کننده بر میزان فسفر و درجه جایگزینی نشاسته های فسفریله شده با ترکیب

STMP و STPP

Different STPP Con.	Phosphorus content (%)	DS _p (%)
STMP (2%) pH=11	0.13 ± 0.02 ^d	0.014 + 0.002 ^d
STMP(2%)+ STPP (5%) pH=9.5	0.27 ± 0.03 ^c	0.022 + 0.003 ^c
STMP(2%)+ STPP (5%) pH=11	0.23 ± 0.03 ^c	0.024 + 0.002 ^c

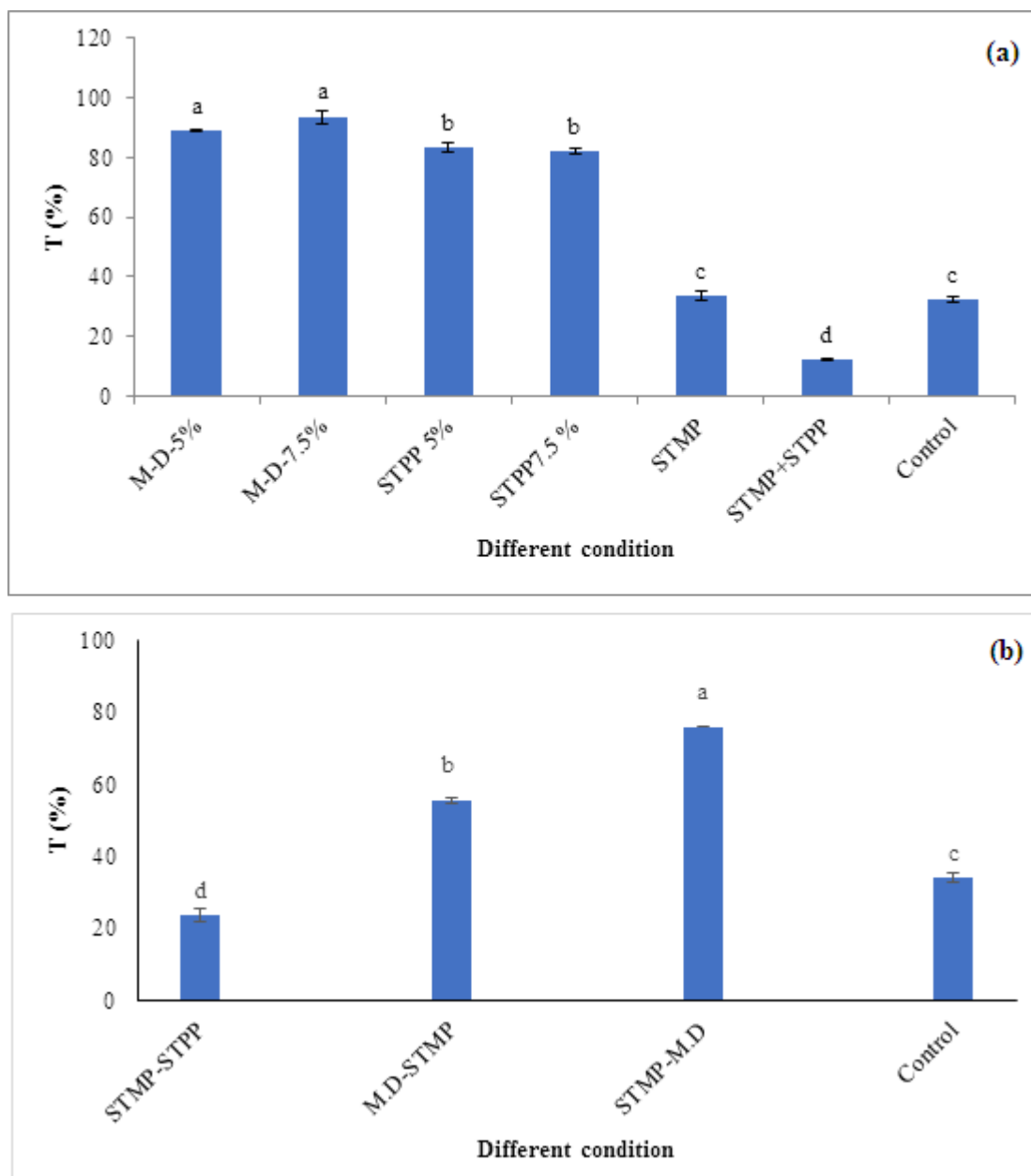
بنابراین نشاسته تولید شده با ۲٪ STMP و نشاسته تولید شده با مخلوط ۲٪ STMP و ۵٪ STPP در pH ۹/۵ برای انجام آزمون های تکمیلی (شفافیت خمیر، ظرفیت نگهداری آب و قدرت تورم) انتخاب شدند.

همچنین باتوجه به اینکه هدف از این تحقیق، تولید نشاسته های دوگانه بود، نمونه های فسفریله دوگانه شامل (۱) مخلوط ۲٪ STMP و ۵٪ STPP در pH ۹/۵ بهینه (STMP-STPP)، (۲) نمونه فسفریله شده با ۵٪ ترکیباته فسفات با نسبت مونو به دی فسفات ۲/۹۰٪ و زمان ۱ ساعت که سپس در آن با ۲٪ STMP اتصالات عرضی ایجاد شده باشد (M.D-STMP) و (۳) نمونه ای که با ۲٪ STMP اتصالات عرضی در آن ایجاد شده باشد و سپس با ۵٪ ترکیباته فسفات با نسبت مونو به دی فسفات ۲/۹۰٪ و زمان ۱ ساعت فسفریله شده باشد (STMP-M.D)، جهت ارزیابی های فیزیکی شیمیایی و رئولوژیکی انتخاب شدند.

۱-۶-۴- اندازه گیری شفافیت خمیر نشاسته های بهینه فسفات

محللول ۱٪ نشاسته های بهینه به همراه نمونه شاهد (نمونه سیب زمینی خام) در آب در pH ۶/۵ ژلاتینه شدند و پس از سرد شدن و بر اساس درصد عبور (T %) در طول موج ۶۵۰ نانومتر ارزیابی شدند (Muhammad et al., 2000). مطابق شکل ۳-۴ (a)، بیشترین میزان شفافیت مربوط به نشاسته های بهینه فسفریله شده با استفاده از مونو/دی سدیم هیدروژن فسفات ۵ و ۷/۵ درصد بود و پس از آن، نشاسته های فسفریله شده با STPP قرار داشتند. میزان شفافیت نمونه STMP مشابه نمونه شاهد بود و کمترین میزان شفافیت به نشاسته فسفریله شده با مخلوط STMP و STPP در

pH ۹/۵ تعلق داشت. مطابق شکل ۳-۴ (b)، بیشترین شفافیت نشاسته های فسفریله دوگانه، مربوط به نمونه ای که ابتدا در آن اتصالات عرضی ایجاد شده بود و سپس با مونو و دی فسفات فسفریله شده بود، می باشد.



شکل ۳-۴ مقایسه شفافیت نمونه های نشاسته فسفریله شده مختلف (a) و فسفریله شده دوگانه (b)

همانطور که در شکل ۳-۴ (a) مشاهده می شود، میزان عبور نور نشاسته خام سیب زمینی حدود ۳۲ درصد بود که کمتر از شفافیت گزارش شده توسط لیم و سیب (۱۹۹۳) بود. آن ها میزان شفافیت نشاسته سیب زمینی اصلاح نشده با محتوای ۰/۰۶۳ درصد فسفر را ۹۶ درصد T ذکر کردند و آن را به عنوان شفافترین نشاسته اعلام کردند. آن ها

بیان کردند که فسفات های نشاسته ذرت و گندم تهیه شده با STPP در pH ۶ با اینکه بیش از چهار برابر بیشتر از نشاسته سیب زمینی خام بود اما عبور نور خمیر هر دو نشاسته ها حدود ۱۰ درصد کمتر از نشاسته سیب زمینی اصلاح نشده بود که با نتایج آزمون ما مغایرت داشت. عبور نور بالای خمیر نشاسته سیب زمینی به نحوی به محل گروه های استر فسفات آن بر روی آمیلوپکتین و اندازه و شکل مولکول های آمیلوز آن مرتبط است (Pfannemuller 1986, Bulpin 1989 و Gidley). علاوه بر این، وجود لیپیدها در نشاسته گندم و ذرت ممکن است شفافیت خمیر آنها را با تشکیل کمپلکس های نامحلول با آمیلوز کاهش دهد (Morriso, 1981).

محمد و همکاران (۲۰۰۰) نتیجه گرفتند که فسفریلاسیون با STMP و/یا STPP در شرایط خنثی یا اسیدی باعث افزایش عبور نور خمیر نشاسته نسبت به نشاسته اصلاح نشده شد. مطابق نتایج لیم و سیب (۱۹۹۳)، با توجه به دافعه بین مولکول های نشاسته مجاور که ناشی از گروه های فسفات با بار منفی است، ارتباط بین زنجیره ای کاهش یافته و باعث افزایش سطح مولکول های هیدراته شد. این نشاسته های فسفریله بسیار متورم، خمیرهای نشاسته ای با عبور نور بالا را تشکیل دادند.

اتصالات عرضی نشاسته برای کاهش شفافیت خمیر گزارش شده است (Kerr and Cleveland 1959). با استفاده از STPP، افزایش pH واکنش از ۱۰ به ۱۱ منجر به کاهش ۳۰ درصدی عبور نور خمیرهای نشاسته ای شد، در حالی که کاهش کمی در عبور نور تا pH ۱۰ مشاهده شد. محمد و همکاران (۲۰۰۰) مشاهده کردند که پیوند عرضی به سرعت در pH بالاتر از ۸ با STMP، بالای ۹ با STPP و بالاتر از ۶ با مخلوطی از این دو تسریع می شود (Muhammad et al., 2000; Lim and Seib, 1993). لیم و سیب (۱۹۹۳) مشاهده کردند که در واکنش نشاسته با مخلوط STPP و STMP، با افزایش pH واکنش از ۶ به ۱۰، شفافیت خمیر از ۸۵٪ T به ۶٪ T در کاهش یافت. به نظر می رسد تعیین میزان عبور نور خمیرهای نشاسته های فسفریله، یک آزمایش جایگزین و سریعتر برای تعیین اتصالات عرضی نسبت به تعیین پایداری برشی خمیر نشاسته داغ در آمیلوگراف باشد. اتصالات عرضی با تقویت پیوند های هیدروژنی همانند پلی بین مولکولهای نشاسته عمل می کند و پایداری نشاسته را طی نگهداری در دمای کم، افزایش می دهد هرچند که شفافیت آن را کاهش می دهد. کاهش شفافیت خمیر نشاسته احتمالاً به دلیل وجود پیوند های هیدروژنی است که مانع تفکیک رشته های نشاسته می شود. برخی ویژگی های نامناسب باقی مانده و یا ایجاد شده در نشاسته دارای اتصالات عرضی را می توان با اصلاحات دیگری مثل استری کردن یا پیوند های اتری برطرف کرد [۱۷].

سیتوهی و همکاران (۲۰۰۰) بیان کردند که نشاسته سیب زمینی خام به دلیل وجود گروه های فسفات، خمیری شفاف (۹۶ درصد عبور) تشکیل می دهد در حالی که شفافیت خمیر نشاسته سیب زمینی با افزایش درجه فسفات شده به

تدریج کاهش می‌یابد. به طور کلی، فسفوریلاسیون باعث افزایش عبور نور سایر نشاسته های بررسی شده در کمترین درجه جانشینی شد، اما شفافیت با افزایش درجه جایگزینی کاهش یافت. به نظر می‌رسد که دو عامل ترکیبی بر شفافیت خمیر تأثیر دارد. اندازه گرانول های متورم و نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین. برای مثال، شفافیت خمیر نشاسته ذرت فسفات و نشاسته برنج توسط نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین بیشتر از عامل اندازه گرانول کنترل می‌شود، زیرا تفاوت مشخصی بین اندازه گرانول های در هر دو نشاسته وجود ندارد. از سوی دیگر، شفافیت خمیر در نشاسته سیب‌زمینی به دلیل اندازه گرانول فوق‌العاده بزرگ آن تحت تأثیر اندازه گرانول بیشتر از عامل نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین قرار می‌گیرد (Sitohy et al., 2000). آن‌ها بیان کردند که رتروگریداسیون مسئول تمایل پراکندگی های نشاسته پخته شده به مات شدن و تشکیل ساختارهای ژل سفت و سخت در هنگام خنک شدن است. نسبت آمیلوپکتین در نشاسته های خام نقش عمده ای در شفافیت خمیر آنها دارد زیرا آمیلوپکتین در برابر رتروگریداسیون مقاومت می‌کند. معرفی گروه های فسفات به مولکول های آمیلوز یا آمیلوپکتین به طور کلی شفافیت خمیر را با ایجاد مانع فضایی اضافی در برابر رتروگریداسیون افزایش می‌دهد.

زنگ و همکاران (۲۰۱۱) بیان کردند که عبور نور نشاسته مقاوم مونو استر فسفات سیب‌زمینی به طور ویژه مشهود بود. دافعه بین مولکول‌های نشاسته مجاور ناشی از گروه‌های فسفات با بار منفی ظاهراً ارتباط بین زنجیره‌ای را کاهش داد و سطوح مولکول‌های هیدراته را افزایش داد. بنابراین، نمونه نشاسته مقاوم مونو استر فسفات می‌تواند خمیر نشاسته را با عبور نور بهتر تشکیل دهد (Zeng et al., 2011) که با نتایج آزمون ما مطابقت دارد.

کو و همکاران (۲۰۱۰) بیان کردند که شفافیت خمیر در نشاسته ذرت شاهد ۳۰/۱۵ درصد بود. با این حال، استفاده از STMP/STPP منجر به کاهش قابل توجهی در شفافیت خمیر شد. نشاسته ذرت با ۵٪ STMP/STPP شفافیت ۱/۰۱ درصد و سایر نمونه ها شفافیت ۰/۸۶ درصدی را در خمیر نشان دادند. با این حال، تفاوت معنی داری بین نمونه های حاوی اتصالات عرضی وجود نداشت. کاهش قابل توجه در شفافیت خمیر احتمالاً به تغییر در ساختار گرانولی نشاسته با اتصال عرضی نسبت داده می‌شود. به این معنا که در مقایسه با نشاسته خام، ساختار نشاسته های حاوی اتصالات عرضی پس از حرارت دادن در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد تقریباً دست نخورده به نظر می‌رسد و در نتیجه شفافیت خمیر کاهش می‌یابد (Kaur et al., 2006). علاوه بر این، به نظر می‌رسد که کاهش تورم نشاسته های حاوی اتصالات عرضی ممکن است تا حدی مسئول کاهش شفافیت خمیر آنها باشد.

به نظر می‌رسد که استفاده از مخلوط STPP و STMP در pH ۹/۵ منجر به افزایش ایجاد اتصالات عرضی حتی نسبت به نشاسته فسفریله شده با STMP در pH ۱۱ شده باشد و به این دلیل، کمترین شفافیت (عبور ۱۲/۲۴ درصد) به نشاسته فسفریله شده با مخلوط STPP و STMP تعلق گرفته است.

۲-۶-۴- ظرفیت جذب آب و قدرت تورم

حلالیت پلی ساکاریدهای خام در آب سرد به عنوان یک نتیجه از نیروهای پیوندی قوی بین مولکول های نشاسته است. مطابق شکل ۴-۴ (a)، بیشترین ظرفیت نگهداری آب مربوطه به نشاسته فسفات شده با STPP ۷/۵ درصد بود و پس از آن، نشاسته های فسفات شده با STPP ۵٪ و نمونه بهینه مونو/دی سدیم فسفات ۷/۵٪ بود. با کاهش غلظت ترکیبات فسفات استفاده شده (مونو/دی سدیم فسفات) به ۵٪، ظرفیت نگهداری آب به شدت کاهش یافت و تفاوت معنی داری بین این نمونه و نمونه شاهد وجود نداشت. کمترین میزان جذب آب نیز مربوط به نمونه فسفریله شده با STMP بود. مطابق شکل ۴-۴ (b)، بیشترین ظرفیت نگهداری آب نشاسته های فسفریله دو گانه، مربوط به نمونه های فسفریله شده با مونو و دی فسفات که با STMP در آن ها اتصالات عرضی ایجاد شده بود، می باشد. قدرت تورم نشاسته های فسفریله شده با STPP بیشتر از سایر نشاسته ها بود.

نشاسته های خام در دمای اتاق به دلیل نیروهای پیوندی بین مولکول های نشاسته قدرت تورم ندارند. از سوی دیگر، گرانول های فسفات در آب سرد در تمام درجات جایگزینی متورم می شوند. این نتایج با نتایج پژوهشگران قبلی (همیلتون و پاسکال، ۱۹۶۷؛ رادلی، ۱۹۶۷) که اظهار داشتند که گرانول های فسفات های نشاسته در آب سرد با درجه جایگزینی حدود ۰/۰۷ درصد شروع به تورم می کنند، همخوانی دارد.

سیتوهی و همکاران (۲۰۰۰) مشاهده کردند که نشاسته فسفریله شده برنج و گندم با کمترین درجه جایگزینی، بیشترین حلالیت در آب سرد را نشان دادند. این افزایش حلالیت ممکن است به دلیل دافعه بین گروه های فسفات با بار منفی بر روی مولکول های نشاسته باشد و نیروهای پیوند بین مولکولی را کاهش دهد (Sitohy et al., 2000; Lim and Seib, 1993). کاهش حلالیت با افزایش درجه جانشینی ممکن است به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیره های نشاسته باشد، به خصوص در مورد آمیلوپکتین یا نشاسته های حاوی آمیلوپکتین، که در آن احتمال تداخل زنجیره افزایش می یابد. افزایش بیشتر در جانشین ها ممکن است اثر ضعیفی بر پیوندهای هیدروژنی بین مولکول ها داشته باشد و در نتیجه قدرت تورم نشاسته های مختلف فسفات کاهش یابد. برعکس، آمیلوز ذرت ممکن است برای ایجاد دافعه کافی بین گروه های فسفات داخل ساختار مارپیچ آمیلوز به درجه بالاتری از جایگزینی نیاز داشته باشد. همچنین آن ها دریافتند که حلالیت نشاسته سیب زمینی در همه نسبت های مولی استفاده شده بالاترین است. این می تواند به دلیل حجم زیاد دانه های نشاسته سیب زمینی باشد که قادر به میزبانی و تعامل با تعداد بیشتری از مولکول های آب است.

طبق گزارش سیتوهی و همکاران (۲۰۰۰)، قدرت تورم نشاسته برنج در تمام درجات جایگزینی بیشتر از نشاسته ذرت و سیب زمینی بود. این ممکن است ناشی از اندازه گرانول های نسبتاً کوچکتر نشاسته برنج (۰/۲ - ۰/۵ میکرومتر)

نسبت به نشاسته ذرت (۱/۲-۱/۶ میکرومتر) یا نشاسته سیب زمینی (۵/۸-۱۲/۲ میکرومتر) باشد، بنابراین به مولکول های آب بیشتری اجازه می دهد تا با سطح موجود بیشتری واکنش بدهند. در نهایت، یک رابطه قوی بین قدرت تورم و حلالیت وجود دارد. همانطور که توسط زیگلر و همکاران (۱۹۹۳) بیان شد هم تورم و هم انحلال گرانول های نشاسته ذرت در طول ژلاتینه شدن، بیشتر ناشی از دست دادن ساختار مارپیچ دو گانه است تا از دست دادن بلورینگی (Ziegler et al., 1993).

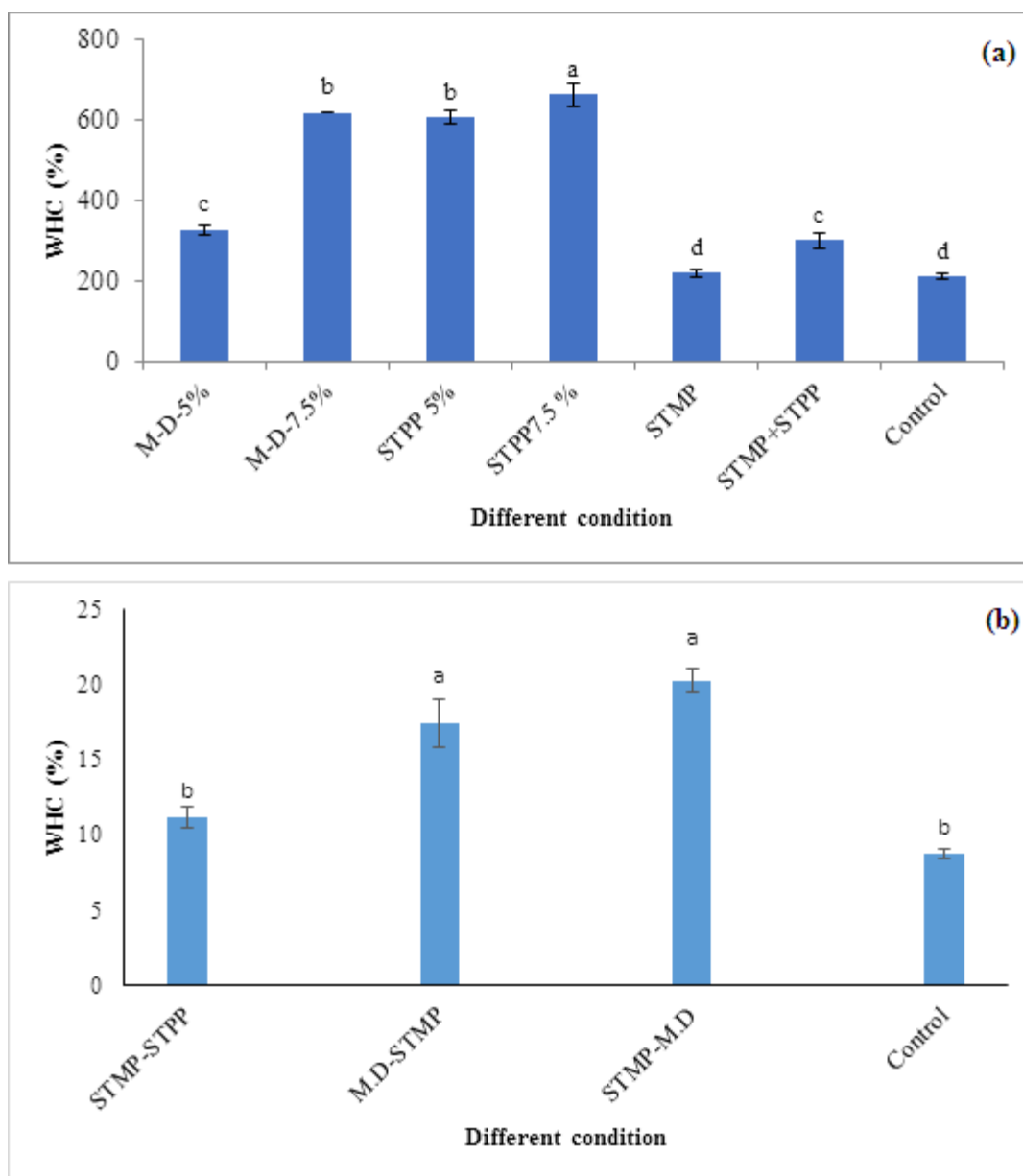
اُبرین و همکاران (۲۰۰۹) مشاهده کردند که قدرت تورم ماتریس های نشاسته پس از فسفوریلاسیون در هر دو pH با ذرت مومی بیشترین افزایش و Hylon VII (با ۷۰ درصد آمیلوز) کمترین افزایش را نشان داد. فقط نشاسته مومی و سیب زمینی به ترتیب با محتوای آمیلوز ۰ و ۲۰ درصد معنی دار بود. شرایط اکستروژن و استفاده از گروه های فسفات با بار منفی، پیوند هیدروژنی را در بین مولکول های مجاور کاهش داد که باعث نفوذ و تورم بیشتر آب شد. تفاوت قابل توجهی در قدرت تورم بین شرایط فسفوریلاسیون برای نشاسته ذرت مشاهده نشد، اما نشاسته سیب زمینی فسفریله شده در pH ۹، قدرت تورم قابل توجه بیشتری نسبت به pH ۱۱ نشان داد (O'Brien et al., 2009).

کو و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که فاکتور تورم به طور خطی با غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (۰ تا ۱۲ درصد STMP) استفاده شده مرتبط است. اتصالات عرضی، پیوند بین زنجیره های نشاسته را تقویت می کند، بنابراین به آنها اجازه می دهد در برابر تورم مقاومت کنند. بنابراین، کاهش فاکتور تورم به تشکیل پل های بین مولکولی توسط فسفر پس از واکنش اتصال عرضی مربوط می شود.

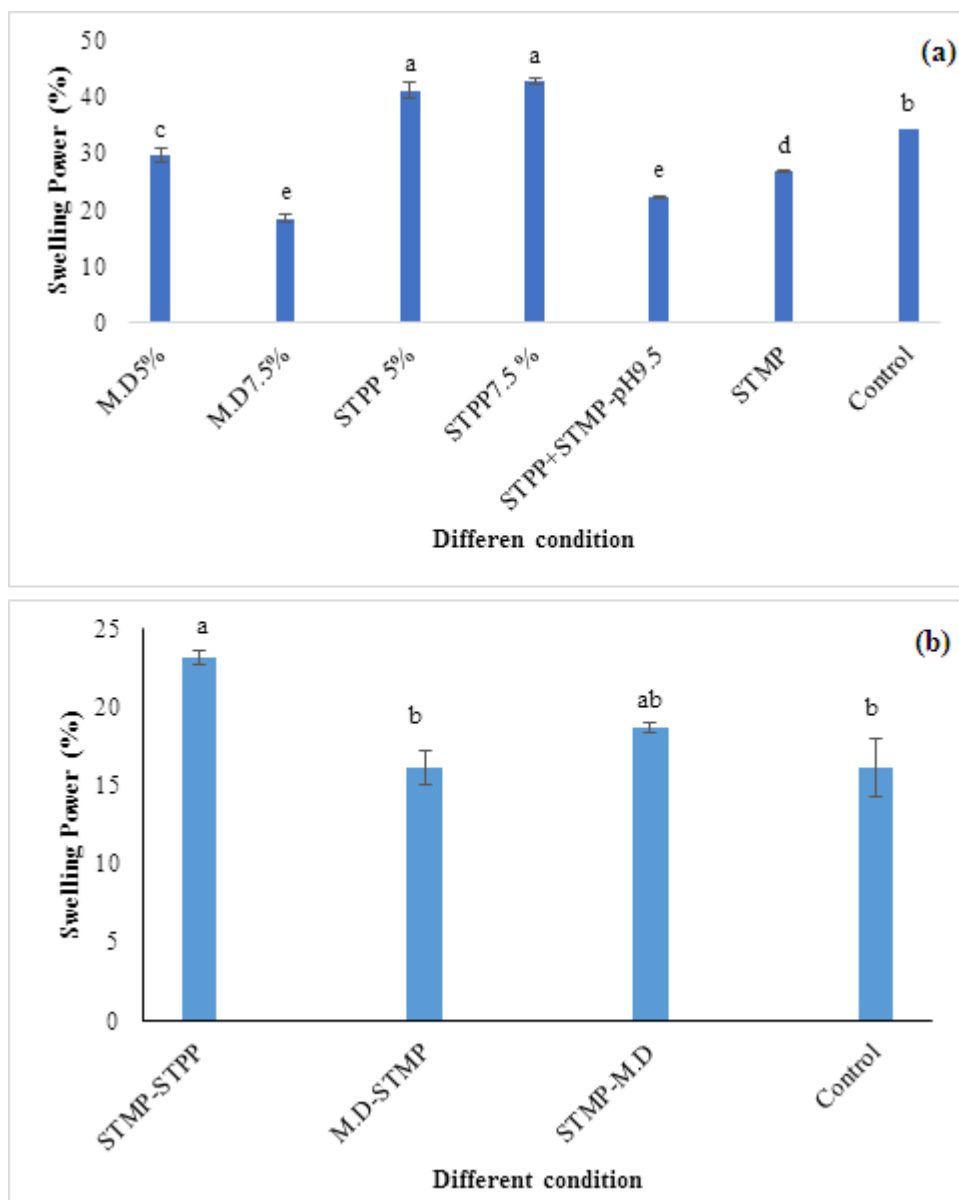
هئو و همکاران (۲۰۱۷) نیز بیان کردند که با افزایش غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (STMP/STPP)، از ۰/۱۲۵ به ۵ درصد، فاکتور تورم نشاسته سیب زمینی کاهش یافت اما تفاوتی بین غلظت ۵ و ۱۰ درصد عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی وجود نداشت. این مساله می تواند ناشی از سخت شدن گرانول های نشاسته با پیوندهای کووالانسی جدید که به عنوان پلی بین مولکول های نشاسته عمل می کند، باشد.

کو و همکاران (۲۰۱۰) بیان کردند که هنگامی که حلالیت نشاسته ذرت خام و حاوی اتصالات عرضی به عنوان تابعی از دما (۵۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد) اندازه گیری شد، یک تمایل کلی وجود داشت که حلالیت با افزایش درجه اتصال عرضی در تمام دماهای آزمایش شده کاهش می یابد که مشابه نتایج کائور و همکاران (۲۰۰۶) برای نشاسته سیب زمینی اصلاح شده با EPI و POCl₃ در غلظت های مختلف بود. این مساله حاکی از آن بود که کاهش حلالیت با اتصال عرضی احتمالاً به دلیل افزایش تراکم پیوندهای عرضی در ساختار نشاسته است که به نظر می رسد باعث تجزیه کمتر دانه های نشاسته در طول ژلاتینه شدن می شود (Jyothi et al., 2006).

بنابراین، افزایش ظرفیت جذب آب با افزایش غلظت ترکیبات فسفات می تواند به علت دافعه بین گروه های فسفات با بار منفی بر روی مولکول های نشاسته باشد و نیروهای پیوند بین مولکولی را کاهش دهد. STMP نیز به دلیل ایجاد اتصالات عرضی، فاصله بین مولکول ها را کاهش داده است تا میزان جذب آب به حداقل برسد. در نشاسته فسفریله شده با مخلوط STPP و STMP، هم اتصالات عرضی ایجاد شده است و هم دافعه بین گروه های فسفات با بار منفی وجود دارد که در نهایت اثر همدیگر را خنثی کرده اند و میزان جذب آب این نوع نشاسته مشابه نشاسته خام (نمونه شاهد) شده است.



شکل ۴-۴ مقایسه WHC (%) نمونه های نشاسته فسفریله شده مختلف (a) و فسفریله شده دو گانه (b)

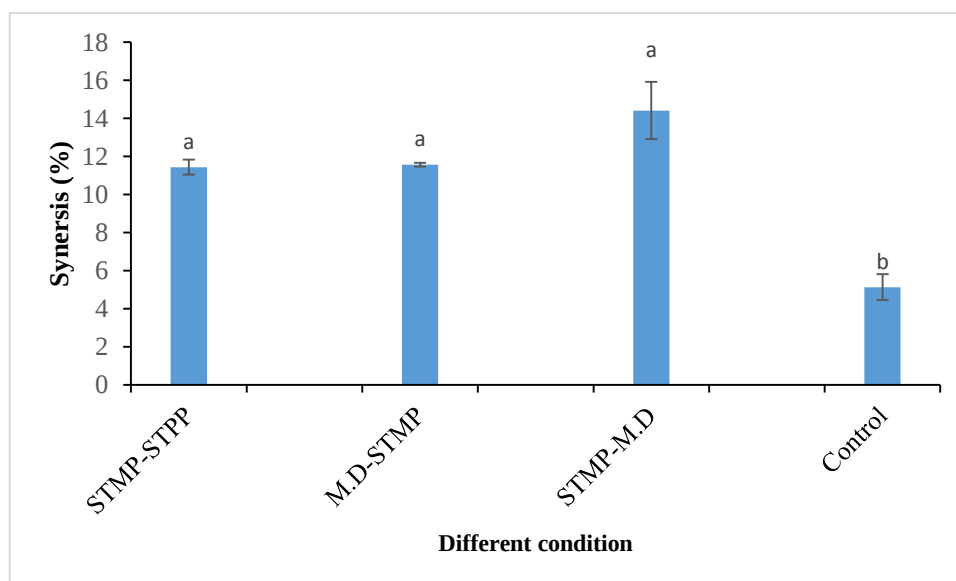


شکل ۴-۵ مقایسه قدرت تورم (%) نمونه های نشاسته های فسفریله شده مختلف (a) و فسفریله شده دوگانه (b)

۳-۶-۴- آب اندازی نشاسته های بهینه فسفریله دوگانه

آب اندازی در ژل های نگهداری شده به دلیل افزایش ارتباط مولکولی بین زنجیره های نشاسته در دمای کاهش یافته است. خواص رتروگراسیون نشاسته به طور غیرمستقیم تحت تأثیر آرایش ساختاری زنجیره های نشاسته در نواحی بی شکل و کریستالی گرانول غیر ژلاتینه شده است، که به نوبه خود بر میزان تجزیه گرانول در طول ژلاتینه

شدن و برهمکنش هایی که بین زنجیره های نشاسته در طول نگهداری ژل رخ می دهد تأثیر می گذارد (Mirmoghtadaie et al., 2009). میزان آب اندازی نمونه ها تحت شرایط بهینه تولید نشاسته E1413 (STMP-) ذکر شد. نتایج مقایسه میانگین ها حاکی از آن بود که تفاوت معنی داری بین نشاسته های E1413 وجود نداشت اگرچه فسفریله کردن نشاسته ها موجب افزایش آب اندازی نمونه ها نسبت به نمونه شاهد شده بود.



شکل ۴-۶ مقایسه میزان آب اندازی (%) نمونه های نشاسته فسفریله شده دوگانه

۷-۴- بررسی ویژگی های حرارتی خمیر نشاسته های بهینه فسفریله دوگانه

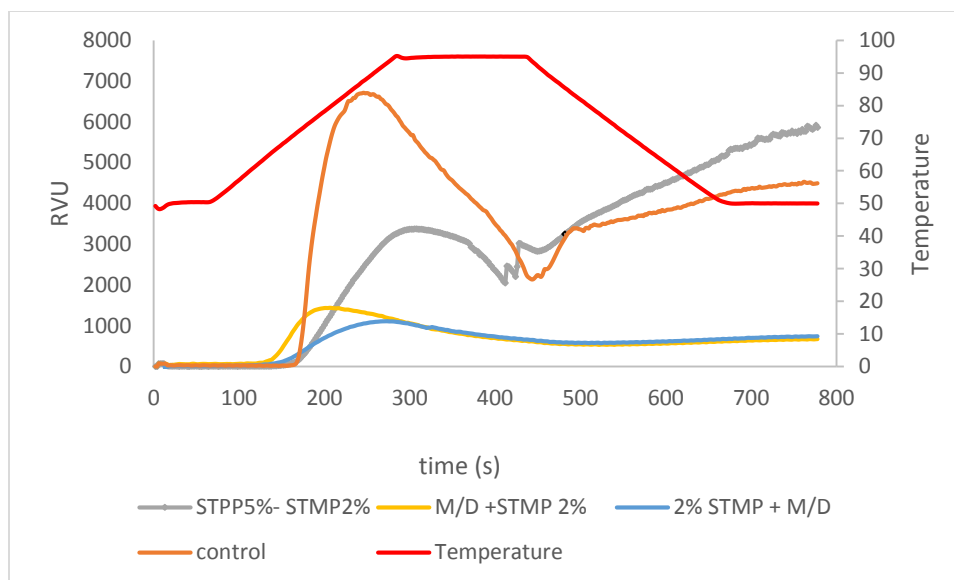
حرارت دهی به سوپانسیون نشاسته در میزان کافی آب منجر به افزایش تدریجی ویسکوزیته سوپانسیون-محلول نشاسته می شود. یکی از روش های بررسی تغییرات ویسکوزیته نشاسته در حین فرآیند حرارتی، استفاده از دستگاه RVA^۱ می باشد. اساس کار این تجهیز نیز حرارت دهی به همراه اعمال نیروی برشی بر میزان مشخص از نمونه و ثبت دما و ویسکوزیته ظاهری در طی زمان مشخص می باشد. این دستگاه، فرآیند حرارتی را مرحله به مرحله اعمال می کند. در ابتدا دمای نمونه تا ۹۰ درجه سلسیوس و با نرخ مشخصی افزایش یافته که منجر به افزایش تدریجی ویسکوزیته می شود. در این شرایط گرانول ها شروع به تورم می کنند و همزمان بخشی از ترکیبات حل می شوند و وارد فاز پیوسته شده و بیشینه ویسکوزیته در این زمان ایجاد می شود. بعد از آن، در مرحله ثابت نگهداشتن دما در ۹۰ درجه سلسیوس و ادامه هم زدن، ویسکوزیته کاهش می یابد که این امر به علت تفرق مولکولهای نشاسته می باشد. در

^۱Rapid Viscoanalyzer

ادامه در اثر کاهش تدریجی دما از ۹۰ به ۴۰ درجه سلسیوس، مجددا ویسکوزیته افزایش می یابد که علت آن منظم شدن مجدد زنجیره های خطی (آمیلوز) است که حین حرارت دهی و نگهداری در دمای ثابت به صورت محلول درآمده اند و باعث ایجاد تعداد زیادی پیوندهای عرضی و تشکیل ژل می گردند [۶۷].

در طول ژلاتینه شدن، مارپیچ های کریستالی زنجیره های نشاسته از هم جدا می شوند و پیوندهای متقابل زنجیره ای شکسته شده و ساختار آمورف تشکیل می شود. ژلاتینه شدن نشاسته، منعکس کننده انرژی دریافتی برای تفکیک مارپیچ های دوگانه کریستالی (crystalline double-helices) در گرانول ها است. برای ژلاتینه شدن نشاسته، باید حداقل دو برابر (وزنی/وزنی) وزن نشاسته، آب وجود داشته باشد [۶۸]. ویسکوزیته نشاسته های با منشا غده ها و ریشه ها نسبت به ویسکوزیته نشاسته غلات معمولی در طول اعمال فرایند حرارتی در همان شرایط به میزان بیشتری افزایش می یابد. نشاسته سیب زمینی بیشترین میزان ویسکوزیته را دارد، در حالی که نشاسته گندم کمترین میزان ویسکوزیته را در بین نشاسته های معمولی دارد [۱۴]. ویسکوزیته، معیاری از قدرت تغلیظ کنندگی نشاسته است. بنابراین اندازه گیری این شاخص به علت نقش پایدار کنندگی نشاسته در سیستم های غذایی با اهمیت است. نشاسته های سیب زمینی و تاپیوکا نسبت به نشاسته ذرت معمولی به میزان بیشتری متورم می شوند. با این حال، خمیرهای حاصل از نشاسته با منشا غده ها و نشاسته مومی، سریعتر از خمیرهای حاصل از نشاسته غلات فروپاشی دارند و ویسکوزیته آنها کاهش می یابد [۱۴].

بنابراین در این بخش برای بررسی و پیش بینی رفتار نمونه های نشاسته اصلاح شده در طول فرآوری های غذایی، ویژگی خمیری شدن نشاسته و تغییرات در رفتار رئولوژیکی سوسپانسیون نشاسته طی حرارت دهی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴-۷- نمودار مقایسه ویسکوزیته خمیر نشاسته های اصلاح شده دو گانه E1413

جدول ۴-۷- مقایسه شاخص های ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دو گانه و ترتیب اصلاح شیمیایی نشاسته

Samples	Peak Viscosity	Hold Viscosity	Final Viscosity	Break-down	Set-back
STPP5%-STMP2%	3373	2203	5866	1170	3663
M/D -STMP 2%	1443	536	677	907	141
STMP 2% - M/D	1112	575	745	537	170
Control	6717	2135	4496	4582	2361

بر اساس شکل ۴-۷ و جدول ۴-۷، زمان و دمای مربوط به شروع افزایش ویسکوزیته خمیر نشاسته، با انجام فسفریلاسیون با مونو و دی هیدروژن فسفات و سپس ایجاد اتصالات عرضی (M/D-STMP) به میزان کمی کاهش یافته است که نشان دهنده نفوذ بهتر حرارت در این نمونه می باشد. این امر تاثیر گروه های جایگزین شده بر روی زنجیره مولکولی نشاسته را نشان می دهد. به عبارت دیگر، انجام فسفریلاسیون و سپس ایجاد اتصالات عرضی (M/D-STMP) سبب شده است تا تاثیر گذاری فسفر بر کاهش یکپارچگی گرانولی را بیشتر از حالتی قرار دهد که ابتدا اتصال عرضی ایجاد شود و سپس جانشینی گروه های فسفات (STMP-M/D) انجام گردد. دمای رسیدن به

ویسکوزیته اوج^۱ در فسفات دو نشاسته ای فسفات با عامل STMP و STPP نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است که نشان دهنده پایداری بیشتر حرارتی در این نوع از نشاسته اصلاح شده می باشد. در این بخش مشخص است که ایجاد اصلاحات بر روی هر سه نوع نشاسته E1413 منجر به کاهش ویسکوزیته اوج شده است که نشان دهنده تاثیر اتصالات در جلوگیری از تورم و حفظ بیشتر گرانول در برابر حرارت و نیروی برشی می باشد. ویسکوزیته اوج نشاسته به عوامل مختلفی مانند درجه کریستالی بودن نشاسته، محتوای فسفر، یکپارچگی گرانول، حلالیت نشاسته، حضور نمک ها و وجود امولسیفایرهای غذایی بستگی دارد [۷۱-۶۹]. ایجاد اتصالات عرضی منجر به ایجاد پیوند بین زنجیره های نشاسته شده و مقاومت گرانول نشاسته به تورم را افزایش می دهد. در حقیقت، اتصال عرضی ساختار گرانول را تقویت می کند و با محدود نمودن تحرک زنجیره های نشاسته در نواحی آمورف مانع جذب آب می گردد [۷۲]. همچنین مشخص است که زمان رسیدن به ویسکوزیته اوج در نشاسته اصلاح شده توسط STPP-STMP افزایش یافته است. این امر نشان دهنده افزایش پایداری به هم زدن و اعمال نیروهای مکانیکی در نشاسته اصلاح شده با STPP-STMP نسبت به استفاده از مونو/ دی فسفات (STMP-M/D و M/D-STMP) می باشد.

تاثیر گروه های فسفات به دلیل دافعه بین گروه های جایگزین شده با بار منفی بر روی مولکول های نشاسته بوده که از این طریق پیوند بین مولکولی را کاهش می دهد. مشتقات فسفات-مونو استر حامل بارهای منفی است و بارهای منفی گروه های فسفات، یکدیگر را دفع می کنند و ساختار دوماریج نشاسته را بی ثبات می کنند و این امر منجر به کاهش دمای ژلاتینه شدن می شود. دمای ژلاتینه شدن تابعی از میزان درجه اتصالات عرضی درون نشاسته نیز می باشد. با این حال، مشخص شده است که میزان کم درجه اتصالات عرضی، دمای ژلاتینه شدن را کاهش داده است و میزان بالاتر اتصالات عرضی دمای ژلاتینه شدن را افزایش داده است. گروه های استیل و فسفات، با بی ثبات سازی بخش کریستالی گرانول های نشاسته، دمای ژلاتینه شدن را کاهش می دهند [۶۸].

هرچه ویسکوزیته سوسپانسیون نشاسته در دمای کمتری افزایش یابد، قابلیت کاربرد این نوع از نمونه ها در محصولات با دمای فرآوری کمتر، افزایش می یابد. هرچه دمای خمیری شدن کمتر باشد نشان دهنده مقاومت کمتر در برابر شکست پل های هیدروژنی درون مولکولی نشاسته است. نشاسته های دارای پیوند عرضی به دلیل پیوندهای اضافی موجود در زنجیره ها، دمای خمیری شدن بالاتری دارند و در نتیجه نشاسته اصلاح شده E1413 نسبت به نشاسته اصلاح نشده در برابر گسیختگی گرانولی مقاوم تر است [۷۳].

بر اساس نمودارهای ویسکوزیته نمونه های M/D-STMP و STMP-M/D، یکپارچگی مولکولی نشاسته تا حد بیشتری نسبت به نمونه شاهد و نمونه ایجاد شده با STPP-STMP حفظ شده است. وجود ویسکوزیته پایین، چشم

^۱Peak viscosity

انداز استفاده از این دو نمونه (M/D-STMP و STMP-M/D) به عنوان یک پایدارکننده (غلظت کننده) را با چالش مواجه می کند هرچند امکان استفاده از آن به عنوان بهبود دهنده بافت به همراه کاهش دهنده فعالیت آبی در مواردی که ویسکوزیته بالا، احساس دهانی محصول را با چالش مواجه می کنند را ممکن می سازد [۷۴].

فروپاشی^۱ فاکتوری مهم برای بررسی رفتار مقاومتی نشاسته در دمای بالا و نیروی برشی - به طور همزمان، می باشد. افزایش شاخص فروپاشی به این معنی است که گرانول های نشاسته در دماهای بالا تحت هم زدن مکانیکی (نیروی برشی)، مقاومت کمتری نشان می دهند. به عبارت دیگر، افزایش این شاخص به معنی تردی و شکنندگی بیشتر نمونه می باشد [۷۳]. بر اساس نمودارهای ویسکوزیته و جدول ۴-۷ مشخص می شود که فاکتور فروپاشی در نشاسته اصلاح شده دوگانه E1413 کاهش یافته است و منجر به افزایش پایداری در این دسته از نمونه ها شده است. قبلاً گزارش شده است که فروپاشی ویسکوزیته را می توان با اتصال عرضی کاهش داد. بنابراین از این مشاهده نیز می توان به وجود اتصال عرضی پی برد [۲۹]. لئو و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند که با ایجاد پیوندهای عرضی، مقاومت به نیروی برشی افزایش می یابد. این شاخص بر اساس کاهش فروپاشی سنجیده می شود و مشخص شده است که با ایجاد اتصالات عرضی، فروپاشی کاهش یافت [۷۵].

ویسکوزیته نهایی^۲ کاربرد نهایی نشاسته و همچنین میزان رتروگراداسیون را نشان می دهد. بر این اساس، می توان بیان داشت که نشاسته اصلاح شده دو گانه بوسیله STPP-STMP ویسکوزیته نهایی بالاتری را ایجاد می نماید که از جنبه غلظت کنندگی محصول مناسب تر می باشد. نشاسته های اصلاح شده دارای عامل جانشین شونده، از واکنش نشاسته با واکنش دهنده های تک عاملی تولید می شوند. با تبدیل گروه های هیدروکسیل مولکول های نشاسته به گروه های استری یا اتری بزرگتر، خمیرها و ژل های پایداتر، یعنی خمیرها و ژل هایی با تمایل کمتری به رتروگراداسیون ایجاد می شوند. برخی از گروه های قرار گرفته بر روی زنجیره از طریق فرآیند جانشینی، دارای بار منفی هستند که باعث کاهش تشکیل پیوندهای بین زنجیره ای (از طریق دفع بار مشابه) برای افزایش پایداری خمیر در مقابل رتروگراداسیون می شود. تمام نشاسته های دارای واکنش های جانشینی تمایل کمتری به رتروگراداسیون دارند. بنابراین، خمیرها و ژل های پایداترتری تولید می کنند که منجر به پیوندهای بین مولکولی کمتر، شفافیت بیشتر و پایداری بیشتر انجماد-انجمادزایی می شود [۷۶].

^۱Breakdown

^۲Final viscosity

^۳Monfunctional

نشاسته ای که مقادیر بازگشت قوام بالاتری را نشان می دهد، تمایل بیشتری به رتروگراداسیون دارد [۷۷]. رتروگراداسیون فرآیندی را توصیف می کند که در آن خمیر نشاسته داغ تا دمایی کمتر از دمای ذوب بلورهای نشاسته خنک می شود، آمیلوز و آمیلوپکتین با گرانول های نشاسته متورم در یک ساختار منظم ترکیب می شوند و منجر به افزایش ویسکوزیته و تشکیل ژل می شود. بنابراین بر اساس نتایج جدول ۴-۷ مشخص می گردد که کمترین تمایل به رتروگراداسیون مربوط به نشاسته های فسفات شده با مونو و دی می باشد. در عین حال بیشترین تمایل مربوط به نشاسته های اصلاح شده با STPP-STMP می باشد.

نمونه های STPP-STMP، شفافیت کمتری نیز نسبت به سایر نمونه ها نشان دادند (شکل ۴-۳). شفافیت خمیرهای نشاسته ارتباط نزدیکی با رتروگراداسیون نشاسته دارد [۷۷]. کاهش شفافیت ناشی از اتصالات عرضی ایجاد شده می باشد که منجر به نزدیک شدن گرانول ها به یکدیگر شده است. پدیده رتروگراداسیون عموماً به عنوان فرآیند تبلور یا تبلور مجدد (تشکیل و تجمع مارپیچ های دوگانه) آمیلوز و آمیلوپکتین در نظر گرفته می شود. مرحله اولیه و سریع رتروگراداسیون مربوط به آمیلوز است. بنابراین، آمیلوز مسئول تغییرات کوتاه مدت (کمتر از یک روز) در طول رتروگراداسیون است. از آنجایی که مقدار آمیلوپکتین در اکثر نشاسته ها بیشتر از آمیلوز است، اکثر مناطق کریستالی تشکیل شده در طی رتروگراداسیون نشاسته به ارتباط زنجیره های آمیلوپکتین مربوط می شوند. بنابراین، رتروگراداسیون آمیلوپکتین به آرامی طی چندین هفته نگهداری انجام می شود و به تغییرات رئولوژیکی و ساختاری طولانی مدت سیستم های نشاسته کمک می کند [۷۸].

۸-۴- بهینه سازی تولید نشاسته استیله (E1420)

استیلاسیون یکی از عمومی ترین روش های پایدارسازی نشاسته است. نشاسته استیله بر اساس درجه جایگزینی به دو گروه نشاسته استیله با درجه جایگزینی پایین و درجه جایگزینی بالا تقسیم می شود. نشاسته استیله با درجه جایگزینی پایین (کمتر از ۰/۱) و درصد گروه های استیل کمتر از ۲/۵، عموماً در صنایع غذایی کاربرد دارد زیرا در ایجاد قوام، بافت و پایداری نقش دارد (Bello-Perez et al., 2010). در این پژوهش، از غلظت های مختلف استیک آنیدرید (۱۵/۵-۲٪) برای استیلاسیون نشاسته سیب زمینی استفاده شد و درصد گروه های استیل و درجه جایگزینی آن ها مشخص شد.

همانطور که در جدول ۴-۸ مشاهده می شود با افزایش غلظت استیک انیدرید از ۲/۵ به ۱۲/۵ درصد، درصد گروه های استیل جایگزین شده بر روی نشاسته نیز به طور معنی داری افزایش یافته است؛ اگرچه تفاوت معنی داری بین نمونه استیل شده با ۱۲/۵ و ۱۵ درصد استیک انیدرید وجود نداشت.

جدول ۴-۸ تاثیر غلظت استیک انیدرید بر گروه استیل و درجه جایگزینی نشاسته E1420

Acetic anhydride Con. (%)	Acetyl group (%)	DS (%)
2.5	0.38 ± 0.08^e	0.014 ± 0.003^e
5	0.54 ± 0.05^d	0.020 ± 0.003^d
7.5	1.18 ± 0.15^c	0.045 ± 0.006^c
10	2.09 ± 0.08^b	0.081 ± 0.003^b
12.5	2.58 ± 0.13^a	0.100 ± 0.003^a
15	2.69 ± 0.15^a	0.104 ± 0.006^a

خجسته نیا و همکاران (۱۳۹۹)، میزان استیل نشاسته های بلوط و گندم استیل شده با ۶ درصد استیک انیدرید را به ترتیب ۱/۰۴ و ۱/۸۴ درصد ذکر کردند. درجه جانشینی این دو نشاسته نیز به ترتیب ۰/۰۳۹ و ۰/۰۹۹ درصد بود. آن ها بیان کردند که نحوه قرارگیری آمیلوز و آمیلوپکتین داخل گرانول، اندازه گرانول کوچکتر بلوط و حتی سرعت افزودن واکنشگر، یکنواختی در همزدن و زمان واکنش از عواملی هستند که بر میزان استیل شدن نشاسته ها تاثیر می گذارد. در تحقیق دیگری و هاسنی (۱۹۹۴) بیان کرد که درجه استیل شدن نشاسته یولاف نسبت به سایر منابع، کوچک تر بودن گرانول های نشاسته یولاف نسبت به گندم، ذرت و سیب زمینی می باشد (Hosney, 1994). عقیلی دهنوی و همکاران (۱۳۹۶) درصد استیلاسیون نشاسته نخود استیل شده با ۶ و ۸ درصد استیک انیدرید را به ترتیب ۱/۷۹ و ۱/۹۸ درصد و درجه نشینی آن ها را ۰/۰۶۹ و ۰/۰۷۶ درصد ذکر کردند که تفاوت معنی داری با همدیگر نداشتند. اگرچه میرمقتدایی و همکاران (۲۰۰۹) نتیجه متفاوتی را برای استیلاسیون نشاسته جو دوسر استیل شده با ۶ و ۸ درصد استیک انیدرید بدست آوردند به نحوی که درصد استیل این نشاسته در دو غلظت مذکور به ترتیب ۱/۵۴

و ۲/۹۲ درصد گزارش شد که تفاوت معنی داری با یکدیگر داشتند. سینگ سودی و همکاران (۲۰۰۵) درصد استیلاسیون نشاسته های برنج را در محدوده ۲/۲۶ تا ۳/۶۸ گزارش کردند و علت این مقادیر بالاتر درصد گروه های استیل را به میزان آمیلوز کمتر نشاسته برنج نسبت دادند. عدم وجود منافذ روی سطح گرانول ها جهت عبور واکنشگر نیز می تواند موجب کاهش درجه جانشینی شود. درصد گروه استیل در گرانول های بزرگتر بیشتر از گرانول های کوچک است (Sing Sodhi et al., 2005).

از آنجایی که درصد گروه های استیل مجاز در نشاسته های استیله غذایی، حداکثر ۲/۵ درصد می باشد (Sing Sodhi et al., 2005) و از طرف دیگر، میزان استیک انیدرید مصرفی در قیمت نهایی محصول اثر بسزایی دارد، بنابراین غلظت بیشینه ۱۰ درصد استیک انیدرید (با درصد گروه های استیل ۲/۰۹ درصد و درجه جایگزینی ۰/۰۸۱) برای بهینه سازی تولید نشاسته E1414، انتخاب شد.

۹-۴- بهینه سازی تولید فسفات دو نشاسته ای استیله (E1414)

ابتدا مرحله ایجاد اتصالات عرضی با STMP انجام شد و سپس استیلاسیون با استفاده از استیک انیدرید صورت پذیرفت. از طرح آماری بر پایه RSM و با دو عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی STMP (۱-۱۰٪) و درصد استیک انیدرید (۱-۱۰٪) برای تولید این نوع نشاسته استفاده شد. پاسخ های این آزمون شامل درصد گروه استیل، درجه جایگزینی، درصد آب اندازی در دمای یخچال، فاکتور تورم و شفافیت (کدورت) بود.

جدول ۴-۹ تاثیر غلظت استیک انیدرید و STMP در روش مرکب مرکزی بر درصد استیل و درجه جایگزینی نشاسته E1414

No.	B:Acetic anhydride Con. (%)	A:Cross-linking agent (%)	Acetyl group (%)	DS (%)
1	1	1	0.32	0.012
2	1	10	0.32	0.012
3	10	1	2.04	0.078
4	10	10	1.83	0.070
5	5.5	1	0.75	0.028
6	5.5	10	0.75	0.028
7	1	5.5	0.32	0.012
8	10	5.5	1.82	0.070
9	5.5	5.5	0.97	0.037
10	5.5	5.5	0.75	0.028
11	5.5	5.5	0.75	0.028

مقادیر درصد گروه های استیل نمونه ها تحت شرایط مختلف آزمون در جدول ۴-۹ مشاهده می گردد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) چند مدل رگرسیونی برای درصد گروه های استیل و درجه جایگزینی فسفات دو نشاسته ای

استیله در جدول شماره ۴-۱۰ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن بود که مدل درجه دو برای درصد گروه های استیل نشاسته ها معنی دار بود و ضریب تبیین (R^2) محاسبه شده برای آن ۰/۹۸۸ بود که بیانگر آن است که ۹۸/۸٪ تغییر در پاسخ ها توسط مدل برازش شده قابل تبیین است. به عبارت دیگر، تنها ۱/۲٪ تغییرات کل توسط مدل، قابل پیش بینی و توضیح نمی باشد. همچنین ضریب تبیین اصلاحی ($R^2_{adj.} = 0.976$) به ضریب تبیین نزدیک است که بیانگر وجود همبستگی بالا بین مقادیر آزمون و مقادیر پیش بینی شده است.

آزمون عدم برازش (Lack- of- fit) بیانگر عدم موفقیت مدل جهت نشان دادن داده ها در نقاطی که در دامنه مدل رگرسیونی وجود ندارند، می باشد. مطابق جدول ۴-۱۰، عدم برازش معنی دار نبود. بنابراین همه نتایج حاکی از این بودند که مدل رگرسیونی درجه دو تحت شرایط مختلف عامل ایجاد اتصالات عرضی و غلظت استیک انیدرید، به خوبی درصد گروه های استیل نشاسته ها را پیش بینی می کند.

جدول ۴-۱۰ آنالیز واریانس مدل های مختلف برای ارزیابی درصد گروه استیل نشاسته ها

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	R^2
Mean vs Total	10.3	1	10.3			
Linear vs Mean	3.74	2	1.87	45.12	< 0.0001	0.919
2FI vs Linear	0.012	1	0.012	0.25	0.6304	0.921
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>0.27</u>	<u>2</u>	<u>0.14</u>	<u>14</u>	<u>0.0089</u>	<u>0.988</u>
Cubic vs Quadratic	7.70E-03	2	3.85E-03	0.28	0.7713	0.990
Residual	0.041	3	0.014			
Total	14.36	11	1.31			

جدول ۴-۱۱ بررسی ضرایب مدل درجه دوم برای ارزیابی درصد گروه استیل نشاسته ها

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	4.019345	5	0.803869	82.94979	< 0.0001	significant
A-A	0.007704	1	0.007704	0.794979	0.4134	
B-B	3.728817	1	3.728817	384.7699	< 0.0001	
AB	0.011556	1	0.011556	1.192469	0.3246	
A^2	8.11E-05	1	8.11E-05	0.008368	0.9307	
B^2	0.254319	1	0.254319	26.24268	0.0037	
Residual	0.048455	5	0.009691			
Lack of Fit	0.017638	3	0.005879	0.381579	0.7804	not significant
Pure Error	0.030817	2	0.015408			

Total	4.0678	10
-------	--------	----

آنالیز رگرسیون چندگانه (مدل درجه دوم) بر روی داده های آزمون انجام شد و معادله (۲) برای پاسخ های پیش بینی شده درصد گروه های استیل نشاسته ها به صورت اعداد واقعی بدست آمد:

$$\text{Acetyl group (\%)} = 0.26 + 0.010 A + 0.018 B - 0.003 AB - 0.0003 A^2 + 0.0156 B^2 \quad (2)$$

در این رابطه A و B به ترتیب میزان عامل ایجاد اتصالات عرضی (STMP) و غلظت استیک انیدرید می باشند. همانطور که در جدول ۴-۱۱ مشاهده می شود، تنها اثر خطی متغیر B و مربع آن معنی دار بود که به این معنی است که تنها غلظت استیک انیدرید بر درصد گروه های استیل نشاسته ها موثر بوده است ($p < 0.05$) و این شاخص تحت تاثیر غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (STMP) قرار نگرفته است.

۱۰-۴- بررسی ویژگی های فیزیکوشیمیایی نشاسته های E1414

مطابق جدول ۴-۱۲، برخی از شاخص های فیزیکوشیمیایی نشاسته های E1414 از قبیل میزان آب اندازی طی روزهای ۱ تا ۵، ظرفیت نگه داری آب، قدرت تورم و میزان شفافیت ذکر شده است.

جدول ۴-۱۲ تاثیر غلظت استیک انیدرید و STMP در روش مرکب مرکزی بر درصد استیل و درجه جایگزینی نشاسته E1414

No.	B:Acetic anhydride Con. (%)	A:Cross-linking agent (%)	Synersis (day 1) (%)	Synersis (day 3) (%)	Synersis (day 5) (%)	WHC (%)	Swelling Power (%)	T (%)
1	1	1	14.64	13.08	10.43	21.06	28.19	41.59
2	1	10	3.67	2.56	0.66	20.83	24.55	37.10
3	10	1	0	0	0	31.76	38.76	61.05
4	10	10	1.51	0.95	0	23.81	36.99	49.98
5	5.5	1	13.77	10.43	4.74	23.29	35.46	40.73
6	5.5	10	2.86	1.80	0	16.39	27.72	44.08
7	1	5.5	9.00	6.82	4.27	23.03	35.45	39.40
8	10	5.5	3.70	2.18	0	27.20	41.85	48.08
9	5.5	5.5	12.80	8.53	4.74	25.78	33.09	42.40
10	5.5	5.5	10.52	6.73	3.79	23.98	37.77	45.51

11	5.5	5.5	11.00	8.06	4.27	25.58	37.28	43.90
----	-----	-----	-------	------	------	-------	-------	-------

۱-۱۰-۴- آب اندازی

همانطور که ذکر شد، خواص رتروگراسیون نشاسته به طور غیرمستقیم تحت تأثیر آرایش ساختاری زنجیره های نشاسته در نواحی بی شکل و کریستالی گرانول غیرژلاتینه شده است، که به نوبه خود بر میزان تجزیه گرانول در طول ژلاتینه شدن و برهمکنش هایی که بین زنجیره های نشاسته در طول نگهداری ژل رخ می دهد تأثیر می گذارد (Mirmoghadaie et al., 2009). میزان آب اندازی نمونه ها تحت شرایط مختلف آزمون (غلظت های مختلف عامل ایجاد اتصالات عرضی و استیک انیدرید) طی روزهای اول تا پنجم بدست آمد و در جدول ۴-۱۳ ذکر شد. قابل ذکر است که میزان آب اندازی گزارش شده برای روزهای سوم و پنجم به صورت تجمعی بیان شده است. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) حاکی از آن بود که مدل 2FI برای تعیین آب اندازی نشاسته ها در روز اول و مدل درجه دوم برای تعیین آب اندازی نشاسته ها در روزهای سوم و پنجم معنی دار بود. عدم برازش نیز برای این مدل ها معنی دار نبود.

جدول ۴-۱۳ آنالیز واریانس مدل های انتخابی برای ارزیابی آب اندازی نشاسته ها در روزهای ۱ الی ۵

Day	Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	R ²
1	2FI vs Linear	23.82	1	23.83	20.07	0.003	0.922
2	Quadratic vs 2FI	24.45	2	12.22	6.01	0.047	0.945
3	Quadratic vs 2FI	74.42	2	37.21	8.99	0.022	0.927

آنالیز رگرسیون چندگانه (مدل 2FI برای آب اندازی در روز اول و مدل درجه دوم برای آب اندازی در روزهای سوم و پنجم) بر روی داده های آزمون انجام شد که تنها داده های آب اندازی در روز پنجم و معادله مربوطه برای پاسخ های پیش بینی شده به صورت اعداد واقعی ذکر شده است:

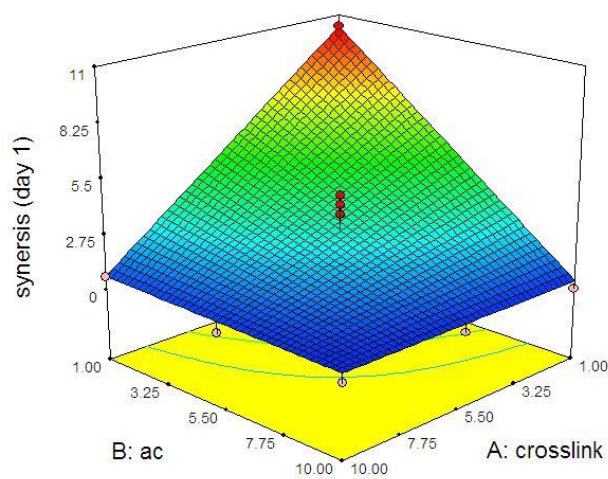
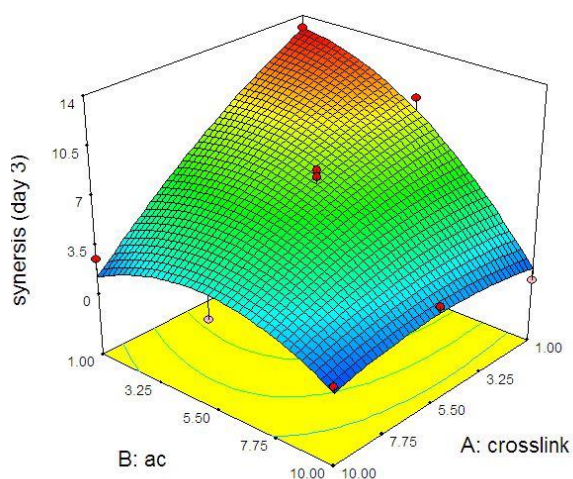
$$\text{Syneresis (day 5)(\%)} = 14.84 - 0.40 A + 0.60 B + 0.15 AB - 0.11 A^2 - 0.21 B^2 \quad (3)$$

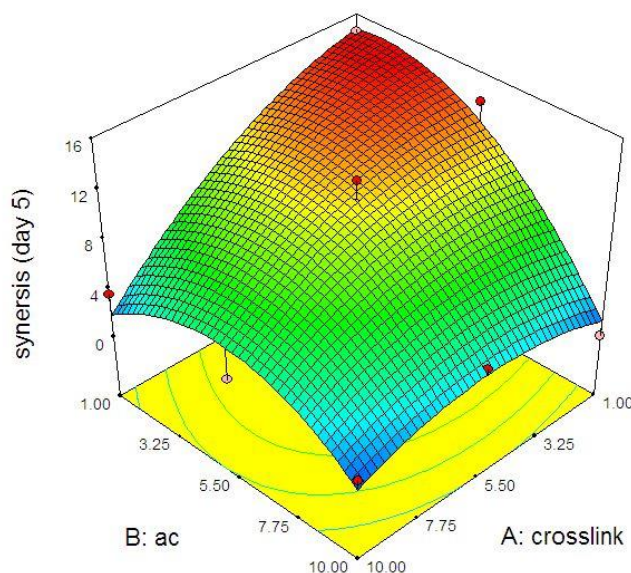
در این رابطه A و B به ترتیب میزان عامل ایجاد اتصالات عرضی (STMP) و غلظت استیک انیدرید می باشند.

جدول ۴-۱۴ بررسی ضرایب مدل درجه دوم برای ارزیابی آب اندازی نشاسته ها در روز پنجم

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	264.03	5	52.81	12.76	0.0071	significant
A- Crosslink	69.18	1	69.18	16.72	0.0095	
B-ac	81.54	1	81.54	19.7	0.0068	
AB	38.89	1	38.89	9.4	0.0279	
A ²	12.41	1	12.41	3	0.1439	
B ²	44.23	1	44.23	10.69	0.0222	
Residual	20.69	5	4.14			
Lack of Fit	17.81	3	5.94	4.12	0.2014	not significant
Pure Error	2.88	2	1.44			
Total	284.73	10				

همانطور که در جدول ۴-۱۴ مشاهده می شود، اثرات عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی، غلظت استیک اندرید و اثرات متقابل آن ها بر میزان آب اندازی نمونه ها در روز پنجم معنی دار بود. البته در روزهای اول تا سوم نیز همین نتایج بدست آمد (که داده های آن ذکر نشده است).





شکل ۴-۸ اثر متقابل غلظت استیک انیدرید و عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر میزان آب اندازی نمونه ها در روزهای اول تا پنجم نگه داری

مطابق شکل ۴-۸، هر دو عامل غلظت STMP و غلظت استیک انیدرید اثر منفی بر آب اندازی نشاسته ها داشته اند اگرچه اثر غلظت استیک انیدرید در غلظت های کمتر عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی، بیشتر بود؛ یعنی در غلظت ۱ در صد STMP، بیشترین میزان آب اندازی در غلظت ۱ در صد استیک انیدرید اتفاق افتاد. میرمقتدایی و همکاران (۲۰۰۹) بیان کردند که علت پدیده آب اندازی در ژل های نشاسته، افزایش اتصالات مولکولی بین زنجیره های نشاسته در دمای پایین است که موجب خروج آب از ساختار ژل می شود. عقیلی دهنوی و همکاران (۱۳۹۶) بیان کردند که حضور عوامل ایجاد کننده اتصالات عرضی موجب افزایش آب اندازی و حضور گروه های استیل در مولکول نشاسته نخود موجب کاهش آب اندازی آن می شود به نحوی که آب اندازی نمونه شاهد، نشاسته استیل در سطح ۸ در صد و نشاسته با اتصالات عرضی در سطح ۰/۱ در صد فسفوریل کلرید به ترتیب ۲۷/۵، ۲۶ و ۲۸ در صد بود (عقیلی دهنوی و همکاران، ۱۳۹۶).

سینگ سودی و سینگ (۲۰۰۵) نیز مشاهده کردند که با استیلاسیون نشاسته برنج، میزان سینرسیس به صورت قابل توجهی کاهش یافت که مشابه نتایج خجسته نیا و همکاران (۱۳۹۹) در مورد نشاسته بلوط و گندم و نتایج کائور و همکاران (۲۰۰۶) در مورد نشاسته سیب زمینی بود. آن ها علت این مسأله را به حضور گروه های استیل و در نتیجه افزایش ظرفیت نگهداری آب طی نگهداری ژل ها در یخچال نسبت دادند. علت افزایش آب اندازی طی زمان نگهداری نیز نشت زنجیره های آمیلوز و آمیلوپکتین می باشد. آمیلوز طی ساعات آغازین نگهداری و آمیلوپکتین طی

مراحل بعدی کریستاله می شود (میرمقتدایی و همکاران، ۲۰۰۸) و این مساله می تواند علت تفاوت قابل ملاحظه آب اندازی در روز اول و سایر روزها در نشاسته سیب زمینی محتوی آمیلوز بالا باشد (مطابق شکل ۴-۶).

اگرچه بیشتر محققین بیان کردند که عامل اتصالات عرضی باعث افزایش آب اندازی می شود، اما نتایج این تحقیق نشان داد که کمترین آب اندازی در بیشترین غلظت STMP صورت می گیرد که احتمالاً علت آن، کاهش جذب آب و تورم نشاسته ها در غلظت های بالاتر STMP باشد (که مطابق جداول ۴-۱۵ و ۴-۱۷ نیز می باشد). زیرا هنگامی که جذب آب و تورم نشاسته کمتر باشد، آب اندازی نیز می تواند کمتر شود.

۲-۱۰-۴- ظرفیت جذب آب و قدرت تورم

مقادیر ظرفیت جذب آب و قدرت تورم نمونه ها تحت شرایط مختلف آزمون در جدول ۴-۱۱ مشاهده می گردد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) چند مدل رگرسیونی برای ظرفیت جذب آب فسفات دو نشاسته ای استیل در جدول شماره ۴-۱۵ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن بود که مدل درجه دو برای ظرفیت جذب آب نشاسته ها معنی دار بود و ضریب تبیین (R^2) محاسبه شده برای آن ۰/۸۷۱ بود که بیانگر وجود همبستگی بالا بین مقادیر آزمون و مقادیر پیش بینی شده است.

جدول ۴-۱۵ آنالیز واریانس مدل های مختلف برای ارزیابی WHC

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	R^2
Mean vs Total	22168.92	1	22168.92			
Linear vs Mean	305.28	2	152.64	10.24	0.0062	0.719
2FI vs Linear	10.82	1	10.82	0.699	0.4307	0.744
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>26.30</u>	<u>2</u>	<u>13.15</u>	<u>0.801</u>	<u>0.4989</u>	<u>0.871</u>
Cubic vs Quadratic	59.99	2	29.99	4.079	0.1394	0.948
Residual	22.05	3	7.35			
Total	22593.39	11	2053.94			

جدول ۴-۱۶ بررسی ضرایب مدل درجه دوم برای ارزیابی WHC

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	134.2	5	26.84	6.75	0.0282	significant
A-crosslink	37.94	1	37.94	9.53	0.0272	
B-ac	53.15	1	53.15	13.36	0.0147	
AB	14.87	1	14.87	3.74	0.111	
A ²	21.14	1	21.14	5.31	0.0694	
B ²	14.4	1	14.4	3.62	0.1155	
Residual	19.89	5	3.98			
Lack of Fit	17.95	3	5.98	6.15	0.1431	not significant
Pure Error	1.95	2	0.97			
Cor Total	154.09	10				

آنالیز رگرسیون چندگانه (مدل درجه دوم) بر روی داده های آزمون انجام شد و معادله (۴) برای پاسخ های پیش بینی شده ظرفیت جذب آب نشاسته ها به صورت اعداد واقعی بدست آمد:

$$\text{WHC (\%)} = 19.96 + 1.53 A - 0.11 B - 0.095 AB - 0.142 A^2 + 0.118 B^2 \quad (4)$$

در این رابطه A و B به ترتیب میزان عامل ایجاد اتصالات عرضی (STMP) و غلظت استیک انیدرید می باشند.

همانطور که در جدول ۴-۱۵ مشاهده می شود، تنها اثر خطی متغیرهای A و B معنی دار بود که به این معنی است که غلظت استیک انیدرید و غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر ظرفیت جذب آب نشاسته ها موثر بوده است ($p < 0.05$).

نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) قدرت تورم نمونه ها حاکی از آن بود که مدل درجه دوم برای این شاخص نشاسته ها معنی دار بود و ضریب تبیین (R^2) محاسبه شده برای آن ۰/۸۸۴ بود که بیانگر وجود همبستگی بالا بین مقادیر آزمون و مقادیر پیش بینی شده است (جدول ۴-۱۶).

جدول ۴-۱۷ آنالیز واریانس مدل های مختلف برای ارزیابی قدرت تورم نشاسته ها

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	R ²
Mean vs Total	12928.58	1.00	12928.58			
Linear vs Mean	172.95	2.00	86.48	6.19	0.0238	0.607
2FI vs Linear	0.88	1.00	0.88	0.06	0.8206	0.610
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>77.85</u>	<u>2.00</u>	<u>38.93</u>	<u>5.88</u>	<u>0.0486</u>	<u>0.884</u>
Cubic vs Quadratic	17.14	2.00	8.57	1.61	0.335	0.944
Residual	15.97	3.00	5.32			
Total	13213.37	11.00	1201.22			

جدول ۴-۱۸ بررسی ضرایب مدل درجه دوم برای ارزیابی قدرت تورم نشاسته ها

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	251.68	5	50.34	7.6	0.022	significant
A-crosslink	28.79	1	28.79	4.35	0.0915	
B-ac	144.16	1	144.16	21.77	0.0055	
AB	0.88	1	0.88	0.13	0.7305	
A^2	77.85	1	77.85	11.76	0.0187	
B^2	5.8	1	5.8	0.88	0.3922	
Residual	33.11	5	6.62			
Lack of Fit	19.86	3	6.62	1	0.5354	not significant
Pure Error	13.25	2	6.62			
Cor Total	284.79	10				

آنالیز رگرسیون چندگانه (مدل درجه دوم) بر روی داده های آزمون انجام شد و معادله (۵) برای پاسخ های پیش بینی شده قدرت تورم نشاسته ها به صورت اعداد واقعی بدست آمد:

$$\text{Swelling Power (\%)} = 27.85 + 2.39 A + 0.14 B + 0.023 AB - 0.274 A^2 + 0.074 B^2$$

(5)

در این رابطه A و B به ترتیب میزان عامل ایجاد اتصالات عرضی (STMP) و غلظت استیک انیدرید می باشند. همانطور که در جدول ۴-۱۸ مشاهده می شود، تنها اثر خطی متغیر B و مربع اثر عامل A معنی دار بود که به این معنی است که غلظت استیک انیدرید و مربع غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر قدرت تورم نشاسته ها موثر بوده است ($p < 0.05$). در واقع، غلظت پایین STMP اثری بر قدرت تورم نشاسته ها نداشته است اما در غلظت های بالاتر عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (STMP)، قدرت تورم کاهش یافته است.

ملک پور و همکاران (۱۳۹۵) مشاهده کردند که استیله کردن در سطح ۶ درصد موجب افزایش قدرت تورم گرانول های نشاسته (از ۱۴/۲۱ به ۱۹/۳۵ درصد) و کاهش سینر سیس نشاسته جو (از ۶۵/۱۰ به ۴۵/۸۱ درصد) (پس از ۲۴ ساعت نگه داری در دمای ۴ درجه سانتیگراد) می گردد. افزایش قدرت تورم به علت وارد شدن گروه های حجیم و آبدوست استیل به مولکول نشاسته و ایجاد ممانعت فضایی و دافعه بین مولکول های نشاسته است که در نهایت موجب تسهیل نفوذ آب به قسمت آمورف نشاسته می شود.

خجسته نیا و همکاران (۱۳۹۹) بیان کردند که ایجاد اتصالات عرضی موجب کاهش و استیلاسیون نشاسته گندم و بلوط موجب افزایش قدرت تورم آن ها می شود که مشابه نتایج میرمقتدایی و همکاران (۲۰۰۸) در مورد نشاسته یولاف بود. به نظر می رسد که افزایش غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی نیز می تواند موجب ایجاد پیوندهای محکم بین زنجیره های نشاسته در گرانول شود و موجب سختی سطح نشاسته و محدودیت در جذب آب و تورم گرانول شود (Kaur et al., 2006). سینگ و همکاران (۲۰۰۷) بیان کردند که غلظت های بالاتر عوامل ایجاد کننده اتصالات عرضی سریع از قبیل فسفوریل کلرید، موجب کاهش بیشتر ظرفیت تورم در مقایسه با عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی کند از قبیل EPI (اپی کلروهیدرین) می شوند. افزایش غلظت POCL₃ نیز کاهش فاکتور تورم نشاسته ها را به دنبال دارد که علت آن تشکیل پوسته بیرونی سخت است که تورم را محدود می کند. بنابراین خمیر نشاسته تولید شده با سطح مناسبی از عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی، ویسکوزتر از نوع خام است. این نوع نشاسته در برابر تخریب در زمان طولانی پخت، غلظت بالای اسید و همزدن شدید پایدار خواهد بود. کاربرد گروه های استیل در نشاسته می تواند دسترسی آب به مناطق آمورف را تسهیل کند، که دلیل آن به هم ریختگی ساختاری درون گرانولی ناشی از اثرات فضایی و اختلال در پیوندهای هیدروژنی در گرانول های نشاسته است (Mirmoghtadaie et al., 2019).

عقیلی دهنوی و همکاران (۱۳۹۶) مشاهده کردند که با استیلاسیون نشاسته نخود در سطح ۶ و ۸ درصد، قدرت تورم تفاوتی با نمونه شاهد نداشت اما با ایجاد اتصالات عرضی با فسفوریل کلرید (در دو سطح ۰/۵ و ۰/۱۰ درصد)، قدرت تورم نسبت به نمونه شاهد به شدت کاهش یافت اگرچه تفاوتی بین دو نشاسته حاوی اتصالات عرضی وجود نداشت. کو و همکاران (۲۰۱۰) بیان کردند که اگرچه فاکتور تورم همبستگی زیادی با درجه اتصالات عرضی داشت، الگوهای پراش اشعه ایکس هیچ تغییر قابل توجهی در بلورینگی نشاسته ذرت را نشان نداد. با اندازه گیری SEM نشان داده شد که یک ناحیه سیاه روی سطح دانه های نشاسته با اتصالات عرضی مشاهده شد که در مورد نشاسته خام وجود نداشت (Koo et al., 2010).

پانگ و همکاران (۲۰۱۹) دریافتند که نشاسته خام نسبت به نوع اصلاح شده E1414 نسبت به pH بسیار وابسته بود و در pH اسیدی ۳، کمترین قدرت تورم را داشت. همچنین تایید کردند که ایجاد اتصالات عرضی موجب پایداری و استحکام گرانول های نشاسته می شود که تمایل کمتری به شکستن تحت شرایط شدید حرارتی و اسیدی دارد. در میان نشاسته های اصلاح شده، نشاسته با اتصالات عرضی بیشینه (۸۹/۵ درصد) و گروه استیل بیشینه (۱/۶ تا ۲ درصد)، کمترین قدرت تورم را نشان داد اگرچه بیشترین قدرت تورم مربوط به E1414 متوسط (با ۱/۵ تا ۲ درصد گروه استیل و ۲۸/۸ درصد اتصالات عرضی) بود. علت آن می تواند به میزان نسبتا بالای گروه استیل مرتبط باشد که نسبت به اتصالات عرضی، اثر بیشتری بر قدرت تورم داشته است (Pang et al., 2019).

۳-۱۰-۴- اندازه گیری شفافیت خمیر نشاسته های بهینه E1414

میزان شفافیت (عبور نور) نمونه ها تحت شرایط مختلف آزمون در جدول ۴-۱۹ مشاهده می گردد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) چند مدل رگرسیونی برای شفافیت فسفات دو نشاسته ای استیل حاکی از معنی داری مدل درجه دو بود و ضریب تبیین (R^2) محاسبه شده برای آن ۰/۸۰۵ بود.

جدول ۴-۱۹ آنالیز واریانس مدل های مختلف برای ارزیابی T (%)

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	R ²
Mean vs Total	22168.93	1	22168.93			
Linear vs Mean	305.2874	2	152.6437	10.24	0.0062	0.719
2FI vs Linear	10.8241	1	10.8241	0.69	0.4307	0.744
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>26.30779</u>	<u>2</u>	<u>13.1539</u>	<u>0.80</u>	<u>0.029</u>	<u>0.805</u>
Cubic vs Quadratic	59.99233	2	29.99617	4.08	0.1394	0.948
Residual	22.05857	3	7.352858			
Total	22593.4	11	2053.945			

جدول ۴-۲۰ بررسی ضرایب مدل درجه دوم برای ارزیابی T (%)

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	338.67	4	84.67	5.92	0.0280	significant
A-	24.85	1	24.85	1.74	0.2355	
crosslink						
B-ac	280.44	1	280.44	19.61	0.0044	
AB	10.82	1	10.82	0.76	0.4177	
B^2	22.56	1	22.56	1.58	0.2558	
Residual	85.80	6	14.30			
Lack of Fit	80.96	4	20.24	8.37	0.1096	not significant
Pure Error	4.84	2	2.42			
Total	424.47	10				

آنالیز رگرسیون چند گانه (مدل درجه دوم) بر روی داده های آزمون انجام شد و معادله (۶) برای پاسخ های پیش بینی شده میزان شفافیت نشاسته ها به صورت اعداد واقعی بدست آمد:

$$T (\%) = 39.29 - 0.0054 A + 0.404 B - 0.081 AB + 0.142 B^2$$

(6)

در این رابطه A و B به ترتیب میزان عامل ایجاد اتصالات عرضی (STMP) و غلظت استیک انیدرید می باشند. همانطور که در جدول ۴-۱۹ مشاهده می شود، تنها اثر خطی متغیر B معنی دار بود که به این معنی است که تنها غلظت استیک انیدرید بر میزان شفافیت نشاسته ها موثر بوده است ($p < 0.05$) و این شاخص تحت تاثیر غلظت عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (STMP) قرار نگرفته است.

کو و همکاران (۲۰۱۰) بیان کردند که ایجاد اتصالات عرضی STMP/STPP (به میزان ۵٪) منجر به کاهش معنی دار شفافیت خمیر از ۳۰/۱۵ درصد به ۱/۰۱ درصد شد. با این حال، تفاوت معنی داری بین نمونه های حاوی اتصالات عرضی وجود نداشت. آن ها کاهش قابل توجه در شفافیت خمیر را به تغییر در ساختار گرانولی نشاسته نسبت دادند؛ به این معنا که در مقایسه با نشاسته خام، ساختار نشاسته های حاوی اتصالات عرضی پس از حرارت دادن در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد تقریباً دست نخورده به نظر می رسید و در نتیجه شفافیت خمیر کاهش می یابد. علاوه بر این، به نظر می رسد که کاهش تورم نشاسته های حاوی اتصالات عرضی ممکن است تا حدی مسئول کاهش شفافیت خمیر آنها باشد.

۴-۱۰-۴- بررسی ویژگی های حرارتی خمیر نشاسته های E1414

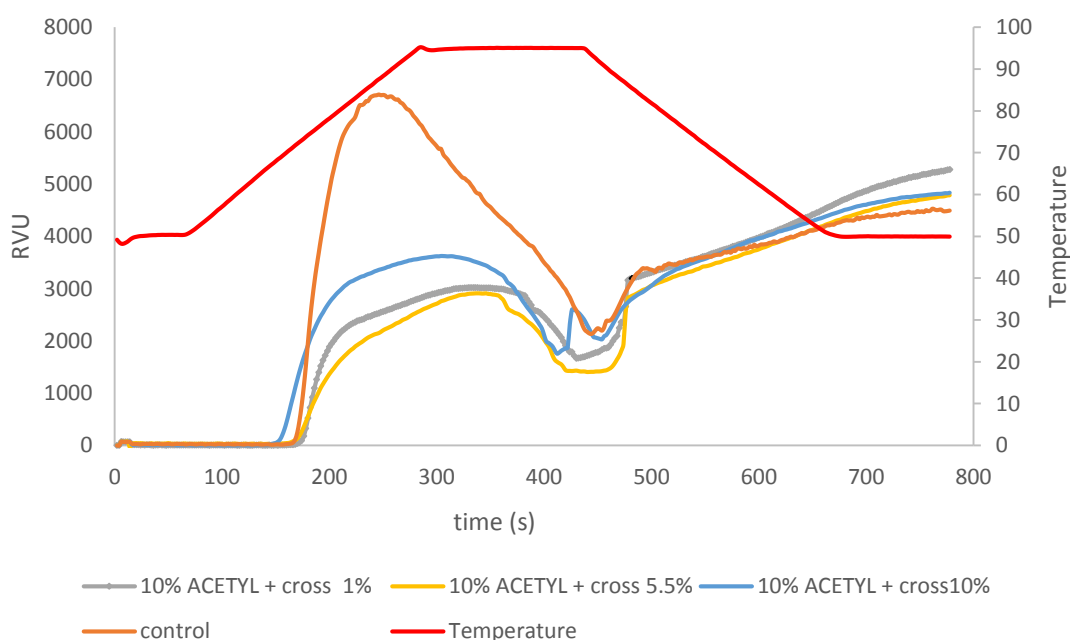
ویژگی های بافتی خمیر نشاسته را می توان با توجه به ویژگی های تورم آن به سه الگوی اصلی زیر تقسیم کرد [۳۰].

- High type: ویسکوزیته اوج نمونه ها با شیب زیاد افزایش یافته و کاهش قابل توجه ویسکوزیته در دوره نگهداری گرم (breakdown) و همچنین setback مشاهده می شود.
- Medium type: ویسکوزیته خمیر نشاسته در فاز گرمایش با شیب کم افزایش دارد؛ ویسکوزیته دوره نگهداری دارای ثبات خوبی بوده و در فاز نگهداری سرد، setback زیاد در نمایان می شود.
- Restricted type: افزایش شیب متوسط و ثابت ویسکوزیته در تمام مراحل فرآیند خمیری شدن نشاسته مشاهده می شود.

جدول ۴-۲۱- مقایسه شاخص‌های ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دوگانه (E1414)

samples	Peak Viscosity	Hold Viscosity	Final Viscosity	Breakdown	Setback
10% Acetyl + 1% C.R	3022	1665	5278	1357	3613
10% Acetyl + 5.5% C.R	2911	1404	4788	1507	3384
10% Acetyl + 10% C.R	3626	1862	4836	1764	2974
CONTROL	6717	2135	4496	4582	2361

C.R= cross-link agent



شکل ۴-۹- مقایسه تغییرات ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دوگانه (E1414)

در اولین مرحله از آزمایش RVA، جذب آب گرانول‌های نشاسته، تحت تاثیر افزایش دما به سرعت انجام می‌شود. هنگامی که مخلوط گرم می‌شود، گرانول‌های نشاسته آب جذب کرده و متورم می‌شوند و آب جذب شده به ذوب شدن نواحی کریستالی گرانول‌های نشاسته کمک می‌کند. نتیجه این اتفاق نیز حرکت سریع‌تر آب به درون گرانول نشاسته می‌باشد. این امر منجر به افزایش ناگهانی ویسکوزیته مخلوط نشاسته و آب می‌شود. با این حال، در این

مرحله، از هم گسیختگی گرانول ها نیز اتفاق می افتد و برآیند دو پدیده تورم و از هم گسیختگی گرانولهای نشاسته، ویسکوزیته اوج را کنترل می کند [۷۹].

با توجه به شکل ۴-۹ و جدول ۴-۲۱ مشخص می گردد که زمان و دمای رسیدن به ویسکوزیته اوج نمونه های E1414 بیشتر از نمونه شاهد است. همچنین، مقاومت نمونه های اصلاح شده در برابر دما و هم زدن نیز افزایش یافته است. هرچند کاتیون های موجود در نشاسته نیز بر این عامل موثر هستند. قبلا مشخص شده است که زمان طولانی تر برای دستیابی به ویسکوزیته اوج می تواند به غلظت بالاتر کاتیون های دو ظرفیتی، کلسیم و منیزیم، و/یا محتوای آمیلوز بالاتر در نشاسته مربوط شود [۸۰]. بنابراین با توجه به اینکه ویسکوزیته نهایی نمونه های اصلاح شده E1414 و نمونه نشاسته اصلاح نشده تقریباً مشابه می باشد اما توانایی تحمل فرآیند دمایی طولانی تر و شدیدتری نسبت به نوع اصلاح نشده دارند، در محصولات با فرآیند حرارتی شدیدتر ارجحیت دارند.

ویسکوزیته خمیر نشاسته، شاخصی مهم در ارزیابی حسی، ارزیابی های کیفی نشاسته و در طراحی تجهیزات در خطوط تولید مواد غذایی می باشد. ویسکوزیته اوج در خمیر نشاسته تحت تأثیر میزان خروج آمیلوز، تشکیل کمپلکس آمیلوز-لیپید، اصطکاک بین گرانول های متورم شده و میزان تورم گرانول ها قرار می گیرد. سودهی و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که پس از استیلاسیون، دمای خمیری شدن نشاسته کاهش یافت و همچنین شاخص ویسکوزیته اوج نشاسته استیله افزایش یافت [۸۱]. مطابق شکل ۴-۹ مشاهده می گردد که در همه نمونه های اصلاح شده E1414، دمای ویسکوزیته اوج افزایش یافته است. دمای ژلاتینه شدن تابعی از میزان درجه اتصالات عرضی درون نشاسته است. بنابراین احتمالاً این دسته از نمونه های اصلاح شده می توانند به عنوان پایدار کننده در محصولاتی بکار روند که دمای فراوری بالایی دارند و نیازمند ویسکوزیته پائینی در خلال فرآیند می باشند [۶۸].

در مقایسه با نمونه شاهد، ویسکوزیته اوج در همه نمونه های نشاسته E1414 کاهش یافته است. همچنین با مقایسه شاخص ویسکوزیته اوج در بین نمونه های نشاسته E1414 مشخص شد که این شاخص در نمونه با ۱۰ درصد عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بیشترین ویسکوزیته اوج را از خود نشان می دهد. لذا همانطور که ذکر شد در این مرحله، برآیند تورم و از هم گسیختگی ساختاری گرانولهای نشاسته، ویسکوزیته اوج را کنترل می کند. لذا با استفاده از ۱۰٪ عامل اتصال عرضی، تعادل پدیده های درگیر در این مرحله به گونه رقم می خورد که با حفظ ساختار گرانول به همراه تورم گرانول ها، ویسکوزیته اوج بالاتری نسبت به سایر نمونه های نشاسته E1414 مشخص می گردد.

در مورد ۱ و ۵/۵ درصد عامل اتصالات عرضی، تفاوت محسوسی در ویسکوزیته اوج دیده نمی شود. اگرچه عامل استیل منجر به کاهش استحکام گرانول شده، تورم را زیاد می کند و ویسکوزیته را افزایش می دهد. پرتو گارسیا و

همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان دادند که استیله کردن نشاسته جو با استیک انهدرید و وینیل استات منجر به تغییر اندازه مولکول از ۱۹ میکرومتر در نشاسته طبیعی به ۲۲ و ۱۰۴ میکرومتر به ترتیب در نشاسته استیله شده با وینیل استات و استیک انهدرید شده است [۸۲]. ایجاد اتصالات عرضی، استحکام گرانول را افزایش داده و ویسکوزیته را کاهش می‌دهد. تعادل اثرات این دو عامل، ویسکوزیته نمونه را مشخص می‌کند. در مطالعه گونزالز (۲۰۰۲)، ویسکوزیته اوج نشاسته برنج استیله شده در مقایسه با نشاسته طبیعی افزایش یافت که علت آن را به افزایش جذب آب، حلالیت و تورم نسبت دادند. این محقق معتقد است که افزایش ویسکوزیته طی سرد کردن بیانگر تمایل نشاسته به برگشت پذیری است و نشاسته طبیعی برنج تمایل بالاتری را به برگشت پذیری قوام نشان می‌دهد [۸۳].

بر اساس شکل ۴-۹ و جدول ۴-۲۱ مشخص است که فروپاشی نشاسته در نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است و این امر می‌تواند به دلیل استحکام بیشتر ناشی از برقراری پیوندهای اتصال عرضی در نمونه اصلاح شده باشد. مقادیر فروپاشی بالاتر نشان می‌دهد که گرانول‌های نشاسته نسبت به عملیات حرارتی و برش مکانیکی مقاومت کمتری دارند [۹]. مقادیر فروپاشی کمتر ممکن است ناشی از تورم کمتر دانه‌های نشاسته به دلیل ظرفیت هیدراتاسیون کمتر باشد. همچنین می‌تواند به علت حرکت مولکول‌های آمیلوز در نواحی آمورف باشد. مولکول‌های آمیلوز به عنوان یک مهار کننده تورم عمل می‌کنند تا تجزیه دانه‌های نشاسته متورم را کاهش دهند [۸۴].

از مهمترین شاخص‌های مربوط به آنالیز خمیر نشاسته، ویسکوزیته نهایی است که نشان دهنده عملکرد نمونه در کاربردهای صنعتی است. اتصال عرضی، پایداری نشاسته را افزایش می‌دهد در حالی که استیله کردن به طور قابل توجهی آن را کاهش می‌دهد [۲۴]. نتیجه مشاهده شده در این بخش (شکل ۴-۹) نشان داد که نشاسته‌های E1414 نسبت به نمونه شاهد دارای ویسکوزیته نهایی بالاتری می‌باشند. همچنین با در نظر گرفتن روند تغییرات ویسکوزیته نمونه‌های نشاسته اصلاح شده E1414 می‌توان بیان داشت این دسته از نشاسته‌های اصلاح شده دارای الگوی تورمی گرانولی از نوع Medium type می‌باشد.

مطابق شکل ۴-۹ بر اساس اختلاف مقدار ویسکوزیته نگهداری و ویسکوزیته اوج، مشخص می‌گردد که در نمونه‌های E1414 نسبت به نمونه شاهد پایداری در برابر حرارت افزایش یافته است. با بررسی روند این شاخص در بین نشاسته‌های اصلاح شده E1414 معلوم می‌گردد که با افزایش عامل اتصال دهنده، پایداری گرانول‌ها افزایش یافته است. قبلاً مشخص شده است که نشاسته‌های استیله نسبت به نشاسته‌های اولیه، ویسکوزیته گرم بالاتری را نشان دادند که احتمالاً به علت افزایش قدرت تورم و حلالیت در این نوع نشاسته و یا به دلیل تضعیف نیروهای مرتبط در نواحی آمورف گرانول‌ها باشد [۸۱]. اما جولا و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان دادند که ایجاد اتصالات عرضی منجر به کاهش

فروپاشی نسبت به نمونه اولیه شده است. دلیل این امر نیز ممانعت از تشکیل پیوند با آب و کاهش تورم نشاسته عنوان شد [۸۵]. بسته به میزان واکنش و منبع گیاهی نشاسته، اتصالات عرضی می تواند اثرات متفاوتی بر ویژگی ها و خواص نشاسته اصلاح شده داشته باشد. سطوح بسیار کم پیوند عرضی معمولاً ساختار گرانول را تثبیت می کند تا به نشاسته اصلاح شده اجازه دهد تا به درجه بالاتری از تورم گرانول در حین حرارت دادن نسبت به نشاسته اولیه اصلاح نشده دست یابد. در چنین مواردی، قدرت تورم بالاتر و ویسکوزیته های اوج بالاتر خمیر نشاسته را می توان مشاهده کرد. در مقابل، سطوح بالای پیوند عرضی به تدریج منجر به کاهش تورم گرانول، حلالیت، میزان خروج آمیلوز و ویسکوزیته اوج می شود. بنابراین نشاسته های دارای پیوند عرضی معمولاً دمای خمیری شدن و مقاومت بالاتری نسبت به شرایط اسیدی-حرارتی دارند. افزایش آنتالپی و دمای خمیری شدن نشاسته، به کاهش تحرک مولکولی در مناطق آمورف گرانول، به دلیل افزایش تعداد پیوندهای عرضی مولکولی نسبت داده می شود [۷۶].

بر اساس جدول ۴-۲۱ مشخص شد که برگشت پذیری قوام در نمونه های نشاسته E1414 از نمونه شاهد بیشتر می باشد. بر اساس نتایج این جدول، با افزایش درصد عامل اتصال عرضی، بازگشت قوام کاهش می یابد. همچنین مشخص گردید که با کاهش درصد عامل اتصال دهنده، تاثیر گروه های استیل افزایش یافته و به دنبال آن بازگشت قوام افزایش می یابد. این تاثیر در ویژگی آب اندازی نیز مشاهده شد (شکل ۴-۸). مقدار بازگشت قوام، درجه رتر و گراداسیون کوتاه مدت خمیر نشاسته را طی فرآیند خنک سازی، به ویژه تبلور مجدد آمیلوز نشان می دهد. بازگشت قوام بیشتر به میزان خروج آمیلوز از نشاسته نسبت داده می شود [۸۴] زیرا توسعه شبکه اولیه ژل تحت تاثیر ژل آمیلوز است [۸۶]. سودهی و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که استیلاسیون نشاسته، منجر به برگشت پذیری قوام بالاتری خواهد شد [۸۱].

بنابراین بر اساس ویسکوزیته نهایی و مقاومت دمایی بالاتر مشاهده شده در نمونه های نشاسته E1414 نسبت به نمونه شاهد، می توان بیان داشت که نشاسته های مورد بررسی (E1414) می توانند یکی از گزینه های مناسب برای استفاده در محصولات باشد که در حین فرآوری به ویسکوزیته کمی احتیاج دارند تا فرآیند حرارتی، پمپ کردن و پر کردن به خوبی انجام شود و در طی نگهداری، قوام مطلوب محصول با افزایش ویسکوزیته فرمولاسیون ایجاد شود تا بافت یا احساس دهانی مطلوب حاصل گردد. اگرچه بر اساس این ویژگی ها، نشاسته اصلاح شده با ۱۰ درصد استیک انیدرید و ۱ درصد STMP، ارجحیت دارد زیرا ویسکوزیته نهایی بالاتری دارد و در عین حال، ویسکوزیته اوج در زمان طولانی تری از فرآیند اتفاق می افتد که نشان دهنده مقاومت حرارتی بالاتر این نمونه می باشد. یکی از مثالهای این کاربرد این نمونه احتمالاً محصولات کنسروی دارای مواد جامد غوطه ور در سس باشد.

۱۱-۴- بررسی ویژگی های فیزیکوشیمیایی نشاسته های E1422

۱۱-۴- درصد استیل

فرآیند استری شدن نشاسته توسط عوامل مختلفی تعیین می شود. درجه و محل جایگزینی عموماً به منشأ نشاسته، اندازه گرانول های نشاسته، درجه بلورینگی، محتوای آمیلوز، و شرایط فرآیند اصلاح نشاسته وابسته است. در سنتز آدیپات دو نشاسته ای، زنجیره های نشاسته باید به یکدیگر نزدیک شوند تا اتصال عرضی ایجاد شود، در حالی که این نکته در مورد استیلاسیون ضروری نیست (Kapelko et al., 2015; Le Thanh et al., 2014).

ایجاد گروه های استیل بر روی زنجیره نشاسته می تواند ویژگی های این ماکرومولکول را به میزان زیادی تحت تاثیر قرار دهد و این تغییرات به میزان جانشینی این گروه های عاملی بر روی زنجیره نشاسته وابسته است. بنابراین اندازه گیری میزان درجه استیل می تواند بسیار مهم باشد. معمولاً با افزایش گروه های استیل در زنجیره نشاسته، دمای ژلاتینه شدن کاهش می یابد و در مقابل، شفافیت، ویسکوزیته و پایداری انجماد-انجماد زدایی افزایش می یابد.

بر اساس جداول ۱ و ۲ و همچنین شکل ۱ که نتایج بررسی آماری مربوط به درصد استیل را نشان می دهد، غلظت عامل استیله کننده و همچنین عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر میزان درجه استیل تاثیر گذار است و تاثیر عامل استیله کننده بیشتر می باشد. از آنجایی که با افزایش عامل استیک انیدرید، غلظت واکنش دهنده جهت جانشینی این گروه بر روی زنجیره افزایش می یابد، درصد استیل نیز افزایش یافته است. به نظر می رسد که عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی به شکل غیرمستقیم بر این ویژگی تاثیر گذار بوده چرا که با افزایش نسبت استفاده از آن عامل، درصد استفاده از استیک انیدرید کاهش یافته است. همچنین مطابق جدول ۱، اثر متقابل این دو عامل بر روی درجه استیل معنی دار نیست.

جدول ۴-۲۲- آنالیز واریانس نشاسته در قالب طرح فاکتوریل، بررسی درصد استیل

Source	Squares	Sum of	df	Mean Square	F Value	Sig.
Model	5.38		4	1.34	57.65	0.0002
A-Acetic anhydride	0.37		1	0.37	15.9	0.0105
B-Adepic acid	2.86		1	2.86	122.5	0.0001
AB	0.018		1	0.018	0.76	0.423
Residual	0.12		5	0.023		

جدول ۴-۲۳- مقایسه درصد استیل نشاسته E1422

Adipic acid	درجه استیل	
	نشاسته با ۱۰٪ عامل استیل	نشاسته با ۵٪ عامل استیل
20%	1.021± 0.060 ^a	0.161± 0.053 ^a
15%	1.559± 0.053 ^b	0.323 ± 0.060 ^a
10%	2.096± 0.060 ^c	0.806± 0.054 ^b
5%	2.204± 0.060 ^{cd}	0.914 ± 0.053 ^b
3%	2.419± 0.053 ^f	1.344± 0.053 ^c

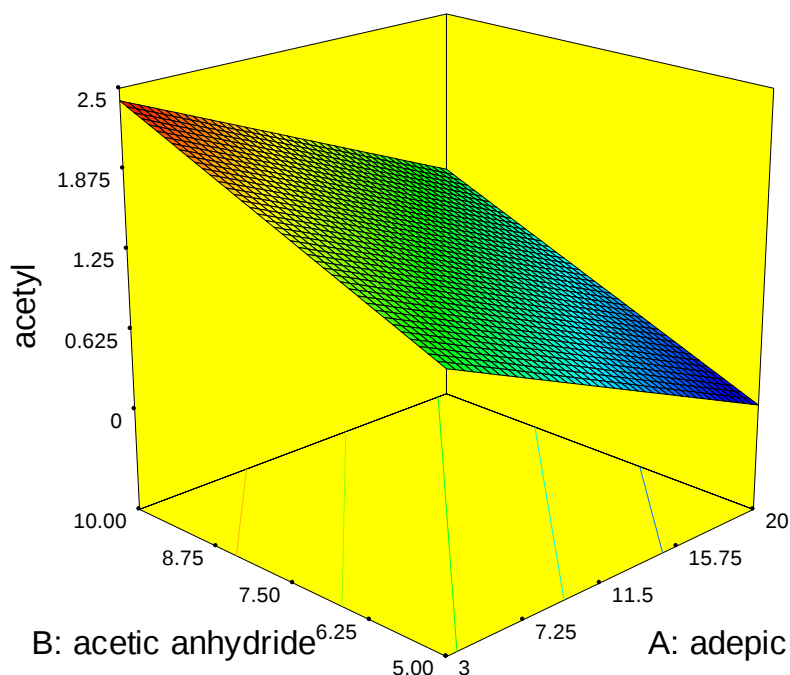
acetyl

2.41875

0.16125

X1 = A: adepic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۴-۱۰ تغییرات درصد استیل نشاسته E1422

بنابراین، بیشترین درصد استیل نشاسته اصلاح شده در غلظت ۱۰٪ استیک انیدرید و غلظت ۳٪ آدیپیک اسید به دست آمد.

لی تان-بلیچارز و همکاران (۲۰۱۴) نشاسته E1422 را بر اساس تکنولوژی منحصربفرد موسسه کشاورزی و بیوتکنولوژی غذایی و با درجه‌های اتصالات عرضی متفاوت (کم، متوسط و زیاد) تهیه کردند. همه فرآورده‌های آدیپات دی نشاسته‌ای استیل دارای ۱/۵ درصد گروه استیل بودند. با این حال، محتوای گروه‌های آدیپیک متفاوت ۰/۳۷ گرم / کیلوگرم برای نشاسته با اتصالات عرضی کم، ۰/۶۹ گرم / کیلوگرم برای نشاسته با اتصالات عرضی متوسط و ۰/۹۸ گرم / کیلوگرم برای نشاسته با اتصالات عرضی زیاد. آن‌ها بیان کردند که نشاسته‌های با اتصالات عرضی کم و متوسط از نظر مقدار محتوای گروه‌های اصلاح کننده، مطابق با نمونه‌های تجاری E 1422 موجود در بازار لهستان بودند. همچنین بیان کردند که E1422 حاوی مقدار نسبتاً بالایی از محتوای گروه‌های آدیپیک است و برای محصولات با قابلیت هضم کاهش یافته (فیبری) مناسب است و این نوع نشاسته هرگز به بازار لهستان معرفی نشده است.

۲-۱۱-۴- میزان حلالیت و درصد تورم

نتایج حاکی از آن بود که حلالیت نشاسته های اصلاح شده E1422 تحت تاثیر هر دو عامل درصد استیک انیدرید و غلظت آدیپیک اسید قرار گرفت؛ هرچند تاثیر عامل آدیپیک اسید بیشتر بوده است. با افزایش عامل ایجاد کننده اتصال عرضی، حلالیت کاهش یافته است و با افزایش میزان استیل نمونه ها، حلالیت افزایش یافته است (مطابق جداول ۴-۲۴). با افزایش درجه جانشینی و ایجاد گروه های هیدروفیل بر روی زنجیره نشاسته، پتانسیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی افزایش یافته است. بنابراین به دلیل افزایش ظرفیت ایجاد اتصال با مولکول های آب، حلالیت نشاسته افزایش یافته است و به دنبال آن تورم گرانول ها نیز افزایش یافته است. [۸۷].

مشابهت روند افزایش تورم پذیری و حلالیت نشاسته اصلاح شده قبلا توسط سودهی و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش شده است [۸۱]. جانشینی گروه های استیل در مولکول های نشاسته بعد از فرآیند استیله کردن نشاسته منجر به بازآرایی مجدد ساختاری مولکول نشاسته شده و این گروه ها سبب پدید آمدن ممانعت فضایی در بین زنجیره های نشاسته می گردد؛ به عبارت دیگر، فرآیند استیله کردن سبب می شود تا دافعه فضایی در بین مولکول های نشاسته ایجاد گردد. بنابراین افزایش نفوذ آب در نواحی آمورف گرانول و در نتیجه افزایش ظرفیت تورم بعد از این اصلاح شیمیایی تسهیل می شود. علاوه بر این، بازآرایی مجدد ساختاری ممکن است گرانول های نشاسته را پس از استیلاسیون ضعیف کند. این امر موجب افزایش خروج آمیلوز از گرانول و در نتیجه، افزایش حلالیت نشاسته می شود [۸۷].

ایجاد اتصالات عرضی باعث افزایش اتصال زنجیره در گرانول نشاسته و منجر به محدود شدن تورم گرانول می شود و همچنین حلالیت را کاهش می دهد. لیو و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند که قابلیت تورم نشاسته مومی ذرت با ایجاد اتصال عرضی کاهش می یابد [۷۵]. مطابق جدول ۴-۲۵، با بررسی روند تورم پذیری نشاسته های اصلاح شده E1422 مشخص می شود که عامل ایجاد اتصال عرضی، نقش غالب را در کنترل این شاخص داشته است و عامل استیله کننده تاثیری بر میزان تورم نداشته است. همچنین اثر متقابل این دو عامل نیز معنی دار نمی باشد. همچنین گزارش شده است که اتصالات عرضی در نشاسته ژلاتینه شدن سبب می شود تا تحرک رشته ها در گرانول نشاسته کاهش یابد، بنابراین تغییر اندازه این نمونه ها در حالت ژلاتینه شده محدود باقی می ماند [۸۸]. مطابق شکل ۴-۱۰، بالاترین درصد حلالیت به نمونه با بیشترین درصد استیک انیدرید و کمترین درصد آدیپیک اسید و بالاترین درصد تورم در کمترین درصد آدیپیک اسید حاصل شد. استیک انیدرید نیز تاثیر معنی داری مخصوصا بر حلالیت نشاسته ها نشان دادند. لئو و همکاران (۲۰۰۹) نیز کاهش درصد تورم پذیری نمونه های آدیپات دونشاسته ای استیله را نسبت به نمونه شاهد گزارش کردند [۸۸]. لیو و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند که قابلیت تورم نشاسته مومی ذرت با ایجاد

اتصال عرضی کاهش می یابد. اتصال عرضی با افزایش اتصال زنجیره در گرانول نشاسته منجر به محدود شدن تورم گرانول می شود و همچنین حلالیت را کاهش می دهد [۷۵].

کاپلکو و همکاران (۲۰۱۵) دریافتند که خواص نشاسته های سیب زمینی آدیپاته تولید شده (۲۰ گرم آدیپیک اسید در ۸۰ گرم استیک انیدید) به غلظت خمیر مورد استفاده برای تولید نشاسته واگشته و درجه جایگزینی با آدیپیک بستگی داشت. حلالیت در آب و قدرت تورم فرآورده های نشاسته واگشته و همچنین دمای خمیری شدن و ویسکوزیته خمیرهای تولید شده، همگی همراه با افزایش درجه جایگزینی با اسید آدیپیک، کاهش یافت (Kapelko et al., 2015).

جدول ۲۴-۴- آنالیز واریانس نشاسته در قالب طرح فاکتوریل، بررسی میزان حلالیت

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Sig.
Model	1201.68	4	300.42	16.64	0.0043
A- Adepic acid	727	1	727	40.27	0.0014
B- Acetic anhydride	281.31	1	281.31	15.58	0.0109
AB	120.56	1	120.56	6.68	0.0492
A^2	204.45	1	204.45	11.33	0.02
Residual	90.26	5	18.05		
Cor Total	1291.94	9			

جدول ۲۵-۴- آنالیز واریانس نشاسته در قالب طرح فاکتوریل، بررسی میزان تورم

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Sig.
Model	461.3	4	115.33	34.15	0.0008
A-adepic	42.76	1	42.76	12.66	0.0162
B-acetic anhydride	1.23E-04	1	1.23E-04	3.64E-05	0.9954
AB	17.13	1	17.13	5.07	0.0741
A^2	65.79	1	65.79	19.48	0.0069
Residual	16.89	5	3.38		
Cor Total	478.19	9			

جدول ۴-۲۶- مقایسه حلالیت و درصد تورم نشاسته‌های اصلاح شده

Adipic acid	نشاسته با ۱۰٪ عامل استیله		نشاسته با ۵٪ عامل استیله	
	درصد تورم	درصد حلالیت	درصد تورم	درصد حلالیت
20%	28.229 ± 3.260 ^a	3.362 ± 5.001 ^a	26.389 ± 3.023 ^a	1.078 ± 0.187 ^a
15%	30.001 ± 0.899 ^a	3.538 ± 4.012 ^a	27.247 ± 1.236 ^a	1.737 ± 1.275 ^a
10%	31.099 ± 0.174 ^a	5.400 ± 0.250 ^a	27.251 ± 3.895 ^a	3.012 ± 0.862 ^b
5%	41.116 ± 1.230 ^a	21.662 ± 0.00 ^{ab}	40.083 ± 1.230 ^b	9.625 ± 0.512 ^b
3%	42.500 ± 4.442 ^a	38.737 ± 0.062 ^b	47.276 ± 3.210 ^a	15.237 ± 0.421 ^c

Design-Expert® Software

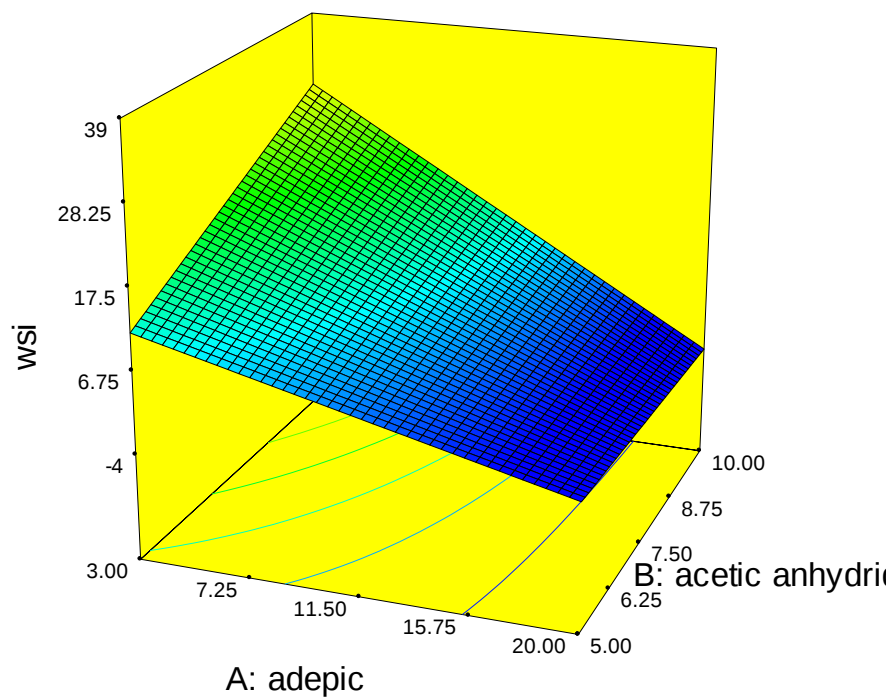
wsj

38.7375

1.07875

X1 = A: adepic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۴-۱۰ بررسی روند حلالیت نشاسته اصلاح شده

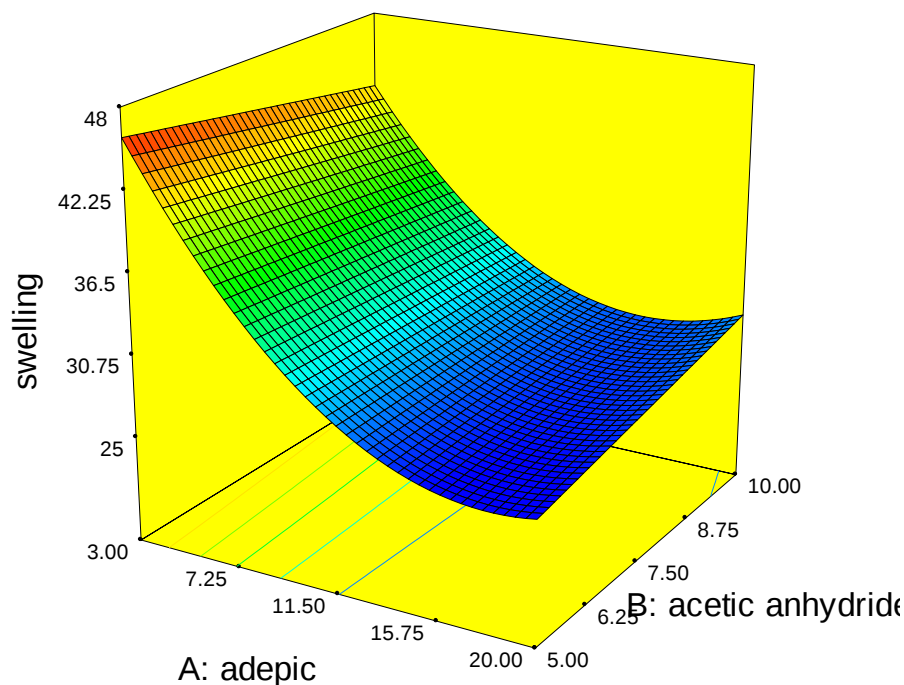
swelling

47.2764

26.3896

X1 = A: adipic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۱۱-۴ بررسی روند تورم پذیری نشاسته اصلاح شده

۳-۱۱-۴- آب اندازی

آب اندازی آزاد شدن آب از ژل نشاسته به دنبال چرخه های مکرر انجماد و ذوب است که عمدتاً توسط واگشتگی (رتروگراسیون) آمیلوز ایجاد می شود [۸۹]. آب اندازی شاخص مهمی است که برای ارزیابی توانایی نشاسته در مقاومت در برابر تغییرات فیزیکی نامطلوب که در زمان نگهداری سرد و تغییرات انجماد و ذوب رخ می دهد، استفاده می شود. نشاسته معمولاً برای بهبود خواص رئولوژیکی و بافت محصولات خمیری یا لبنی استفاده می شوند. محصولات مبتنی بر نشاسته را می توان به گونه ای اصلاح کرد که آب اندازی را کاهش دهد و پایداری محصول افزایش یابد [۹۰]. با بررسی جداول ۵-۶ مشخص می شود که آب اندازی با افزایش زمان نگهداری افزایش یافته است. همچنین مشخص است که افزایش در صد استیلاسیون، این شاخص را کاهش داده است و ایجاد اتصالات عرضی با آدیپیک اسید، این شاخص را افزایش داده است. همچنین اثر متقابل این دو متغیر نیز معنی دار نبود. افزایش درصد آب اندازی در طول نگه داری، به برهمکنش بین زنجیره های آمیلوز و آمیلوپکتین خارج شده از گرانول

نشاسته نسبت داده می شود که منجر به ایجاد مناطق اتصال می گردد [۹۱]. گزارش شده است که تجمع و تبلور آمیلوز در چند ساعت اول ذخیره سازی خمیر نشاسته کامل می شود در حالی که تجمع و تبلور آمیلوپکتین در مراحل بعدی و در طی زمان طولانی تر از ذخیره سازی رخ می دهد [۹۲]. استیلایسیون با وارد ساختن گروه های استیل به زنجیره نشاسته، ظرفیت نگهداری آب مولکول های نشاسته را در ژل های ذخیره شده در یخچال افزایش می دهد و بنابراین آب اندازهی کاهش می یابد. بنابراین بر اساس نتایج این بخش، با افزایش درصد استیل، میزان آب اندازهی کاهش یافته است. سودهی و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که استیله شدن نشاسته منجر به کاهش اتصالات بین آمیلوز-آمیلوز می گردد. این اتصالات منجر به افزایش نزدیک شدن زنجیره خطی نشاسته به یکدیگر و کاهش حجم فضایی اشغال شده مولکول نشاسته شده که خود سبب خروج آب بین زنجیره ها می گردد. بنابراین با افزایش درجه استیله شدن نشاسته، آب اندازهی کاهش می یابد. سینگ و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان دادند که استیله کردن نشاسته منجر به کاهش آب اندازهی در نشاسته اصلاح شده با منشا سورگوم می شود [۹۳]. افزایش اتصالات عرضی و افزایش تجمع مولکول های نشاسته باعث کاهش فضای در دسترس برای نگهداری آب شده و از این طریق، میزان آزاد شدن مولکول های آب از گرانول نشاسته افزایش می یابد. بنابراین آب اندازهی افزایش می یابد. بالاترین درصد آب اندازهی در بالاترین درصد آدیپیک اسید و کمترین درصد استیک انیدرید مشاهده شد.

جدول ۴-۲۷- مقایسه آب اندازهی نشاسته با ۵٪ عامل استیله و پیوند عرضی

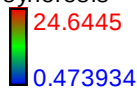
Adipic acid	آب اندازهی (%)		
	روز اول	روز سوم	روز پنجم
20%	11.56±0.09 ^c	21.61±0.09 ^d	24.64±0.09 ^c
15%	11.09±0.76 ^c	18.20±0.76 ^d	21.37±0.43 ^c
10%	4.55±0.38 ^b	11.66±0.38 ^c	14.36±0.24 ^b
5%	1.185±0.24 ^a	5.4±0.66 ^b	7.06±0.43 ^a
3%	0.00±0.00 ^a	1.42±1.42 ^a	3.70±0.99 ^a

جدول ۴-۲۸- مقایسه آب اندازی نشاسته با ۱۰٪ عامل استیل و پیوند عرضی

Adipic acid	آب اندازی (٪)		
	روز اول	روز سوم	روز پنجم
20%	10.00 ± 0.47^b	16.87 ± 0.28^d	20.33 ± 0.33^c
15%	8.10 ± 0.14^b	14.26 ± 0.33^d	15.78 ± 0.24^c
10%	0.95 ± 0.09^a	7.39 ± 0.66^c	9.72 ± 0.24^b
5%	0.00 ± 0.00^a	2.42 ± 0.10^b	4.50 ± 0.40^a
3%	0.00 ± 0.00^a	0.00 ± 0.00^a	0.48 ± 0.04^a

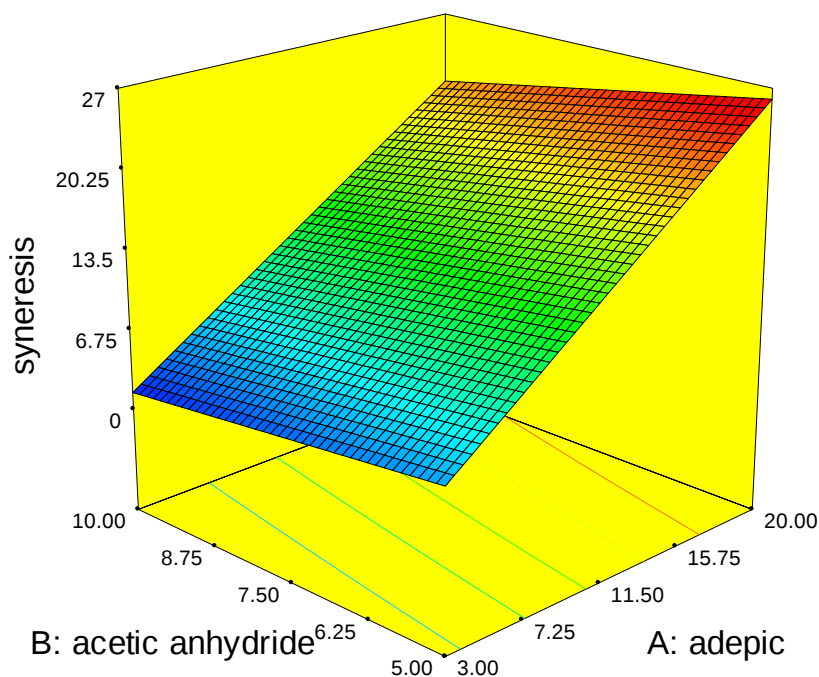
Design-Expert® Software

syneresis



X1 = A: adepic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۴-۱۲- بررسی روند آب اندازی نشاسته اصلاح شده

۴-۱۱-۴- ظرفیت نگهداری آب

نتایج حاکی از آن بود که ظرفیت نگهداری آب در آدیپات دونشاسته ای استیل به طور معنی داری تحت تاثیر متغیرها قرار نگرفته است.

جدول ۴-۲۹- آنالیز واریانس نگهداری آب نشاسته با ۵٪ عامل استیل و پیوند عرضی

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	.061	4	.015	3.181	.118
Within Groups	.024	5	.005		
Total	.084	9			

عدم تفاوت معنی دار

جدول ۴-۳۰- آنالیز واریانس نگهداری آب نشاسته با ۱۰٪ عامل استیل و پیوند عرضی

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	.012	4	.003	.743	.602
Within Groups	.021	5	.004		
Total	.033	9			

عدم تفاوت معنی دار

۵-۱۱-۴- شفافیت

شفافیت محصول نشاسته می تواند در کاربردی کردن محصول بسیار مهم باشد؛ زیرا استفاده از نشاسته اصلاح شده در محصولاتی که شفافیت در آن یک ویژگی مثبت است، با چالش روبرو است. همانطور که قبلاً گزارش شد اتصالات عرضی، شفافیت و پایداری خمیر نشاسته را طی نگه داری در دمای پایین، کاهش می دهد [۱۷].

با بررسی شفافیت خمیر نشاسته (جدول ۴-۳۱) مشخص می گردد که اتصالات عرضی تأثیر بیشتری بر شفافیت خمیر نشاسته داشته است و اثر استیل شدن نشاسته از روند غیر خطی تبعیت می کند. اتصال متقابل باعث کاهش شفافیت خمیر نشاسته می شود، احتمالاً این تأثیر با جلوگیری از جدا شدن زنجیره های نشاسته، بنابراین گرانول ها را محدود می کند و به جای آب، بین زنجیره پیوند هیدروژنی تشکیل می شود و بنابراین ساختار فشرده با کاهش قابلیت عبور نور ایجاد میشود [۱۷].

طبق شکل ۴-۱۳، استیلاسیون منجر به افزایش شفافیت خمیر نشاسته شده است. افزایش شفافیت خمیر به قابلیت هیدراتاسیون گرانول ها مربوط می شود. هرچه توانایی هیدراتاسیون گرانول ها بیشتر باشد، سطح شفافیت بالاتری دارد. جایگزینی گروه های استیل، برهمکنش های بین مولکولی نشاسته را محدود می کند، ساختار را بازتر کرده و قابلیت عبور نور و شفافیت افزایش می یابد [۹۴]. همانطور که قبلاً نیز گزارش شده است، اصلاح نشاسته از طریق استیلاسیون همراه با اتصالات عرضی می تواند شفافیت خمیر، بافت و پایداری حرارتی را بهبود بخشد [۹۴]. مالی و همکاران (۲۰۰۱) با بررسی تولید آدیپات دو نشاسته ای استیل نشان دادند که شفافیت نمونه های تولید شده نسبت به نمونه شاهد کم تر می باشد. همچنین این محققان، شرایط تولید از قبیل میزان رطوبت و سرعت حرکت مارپیچ اکسترودر را بر این شاخص موثر دانستند [۱۷].

جدول ۴-۳۱- آنالیز واریانس نشاسته در قالب طرح فاکتوریل، بررسی میزان شفافیت

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Sig.
Model	1633.67	4	408.42	98.07	< 0.0001
A-adepic	497.36	1	497.36	119.43	0.0001
B-acetic anhydride	56.53	1	56.53	13.57	0.0142
AB	6.8	1	6.8	1.63	0.2576
A^2	83.69	1	83.69	20.09	0.0065
Residual	20.82	5	4.16		
Cor Total	1654.5	9			

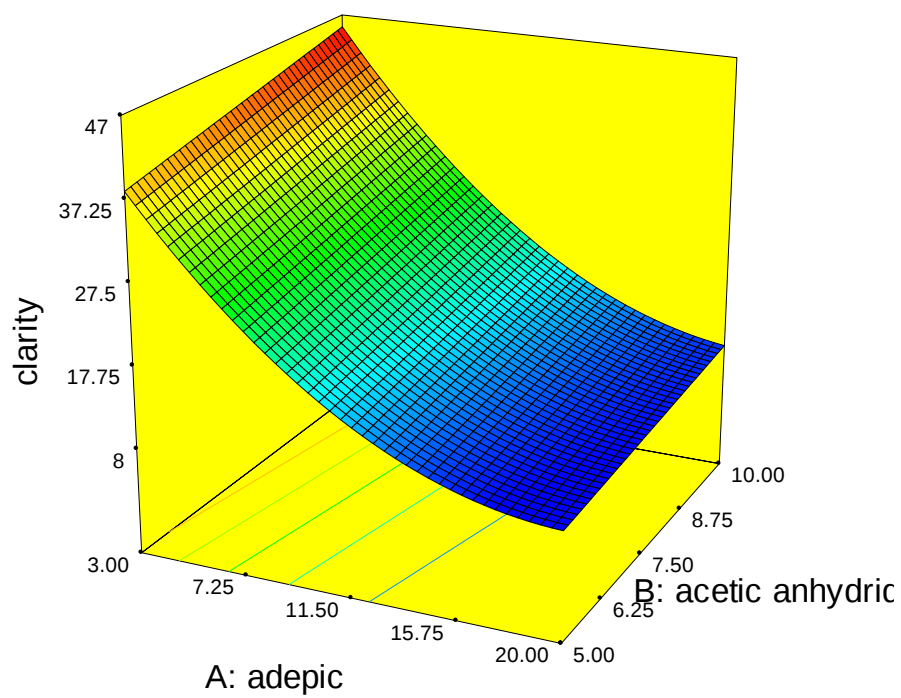
جدول ۴-۳۲- مقایسه شفافیت نشاسته‌های اصلاح شده

Adipic acid	نشاسته با ۱۰٪ عامل استیله	نشاسته با ۵٪ عامل استیله
20%	9.7±0.4 ^a	9.1±2.4 ^a
15%	16.9±0.75 ^b	10.1±1.9 ^a
10%	24.1±0.95 ^c	17.8±0.95 ^b
5%	37.3±1.1 ^d	34.5±1.1 ^c
3 %	46.1±0.7 ^e	36.1±2.9 ^c

Design-Expert® Software

clarity
46.1
9.1

X1 = A: adepic
X2 = B: acetic anhydride



شکل ۴-۱۳ بررسی روند شفافیت آدیپات دونشاسته ای استیله

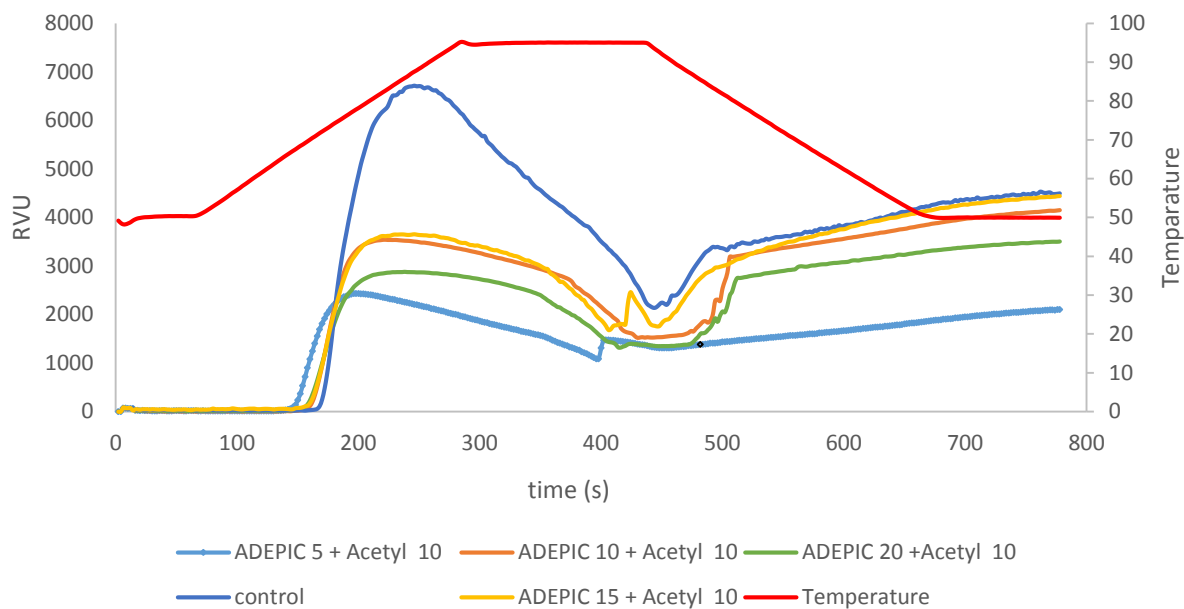
۶-۱۱-۴- بررسی ویژگی های حرارتی خمیر نشاسته های E1422

بر اساس شکل های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ و همچنین اطلاعات جداول ۴-۳۳ و ۴-۳۴ مشخص می گردد که درصد استیل توانسته است ویسکوزیته خمیر نشاسته آدیپات دوز شاسته استیله (E1422) را تغییر دهد. علاوه بر این، با افزایش درصد استیل، ویسکوزیته خمیر نشاسته افزایش یافته است. این امر تاثیر استیل را بر ساختار گرانول های نشاسته نشان می دهد. با افزایش درجه جانشینی، امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی افزایش می یابد که این امر به دلیل ایجاد گروه های هیدروفیل روی زنجیره نشاسته است. به دنبال افزایش ظرفیت اتصال با مولکول های آب، حلالیت و تورم گرانول های نشاسته نیز افزایش یافته و از این طریق ویسکوزیته اوج افزایش می یابد. [۸۷].

با بررسی نتایج مشخص می گردد که نمونه های آدیپات دو نشاسته ای استیله تولید شده دارای ویسکوزیته اوج کمتری نسبت به نمونه شاهد هستند. قبل لئو و همکاران (۲۰۰۹) نیز کاهش ویسکوزیته اوج را در نشاسته آدیپاته نسبت به نمونه شاهد گزارش کرده بودند [۸۸]. همچنین بر اساس جدول های ۴-۳۳ و ۴-۳۴ و بررسی نمونه های نشاسته E1422، ویسکوزیته اوج تابعی از برآیند اثر استیلاسیون و عامل اتصال عرضی می باشد؛ به طوری که با افزایش عامل اتصال عرضی تا ۱۵٪ ویسکوزیته افزایش یافته است و با استفاده از ۲۰٪ عامل اتصال عرضی، ویسکوزیته روند کاهشی نشان می دهد. بر این اساس، می توان بیان داشت که احتمالاً درصد استفاده شده از آدیپیک اسید در این نمونه ها (E1422 با عامل اتصال دهنده تا ۱۵٪) به گونه ای بوده است که به حفظ نسبی یکپارچگی گرانول نشاسته کمک کرده است و افزایش ویسکوزیته را به میزان بیشتری قبل از متلاشی شدن گرانول ها موجب شده است [۷۹].

جدول ۴-۳۳- مقایسه شاخص های ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دو گانه (E1422)- با عامل استیل ۱۰٪

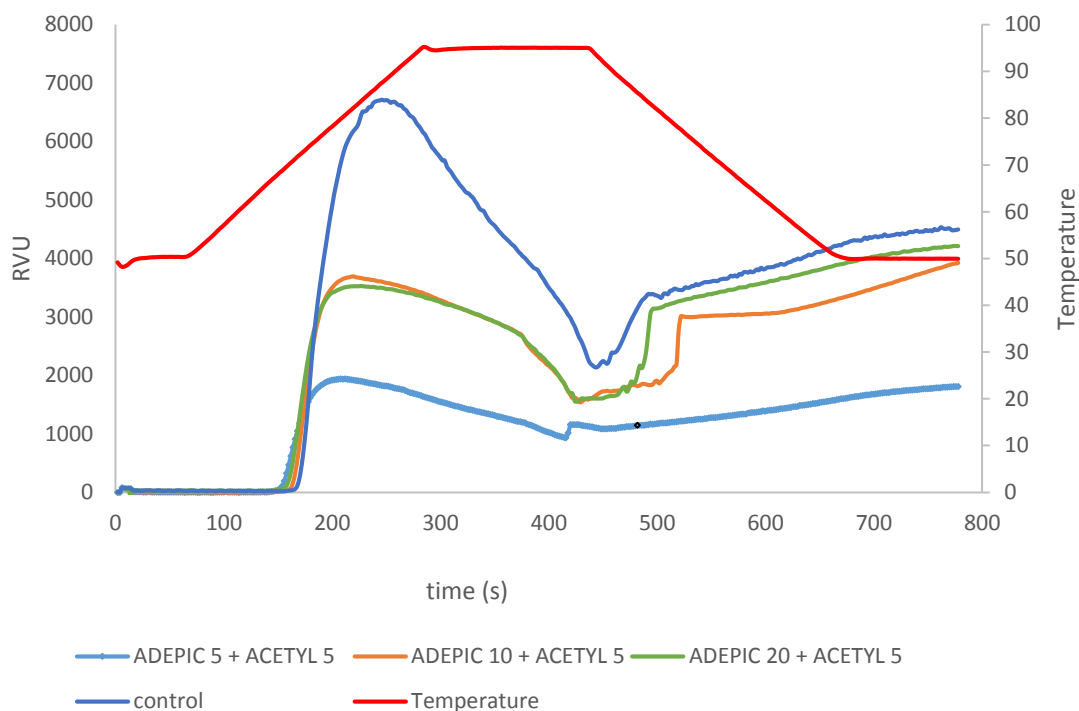
samples	Peak Viscosity	Hold Viscosity	Final Viscosity	Breakdown	Setback
Adipic 5 + Acetyl 10	2433	1309	2103	1124	794
Adipic 10 + Acetyl 10	3541	1518	4151	2023	2633
Adipic 15 + Acetyl 10	3655	1757	4442	1898	2685
Adipic 20 + Acetyl 10	2880	1347	3505	1533	2158
Control	6717	2135	4496	4582	2361



شکل ۴-۱۴- مقایسه تغییرات ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دو گانه (E1422)-درصد استیل ۱۰٪

جدول ۴-۳۴- مقایسه شاخص های ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دو گانه (E1422)-با عامل استیل ۵٪

Samples	Peak Viscosity	Hold Viscosity	Final Viscosity	Breakdown	Setback
Adipic 5 + Acetyl 5%	1941	1085	1812	856	727
Adipic 10 + Acetyl 5%	3695	1544	3928	2151	2384
Adipic 20 + Acetyl 5%	3531	1552	4215	1979	2663
Control	6717	2135	4496	4582	2361



شکل ۴-۱۵- مقایسه تغییرات ویسکوزیته خمیر نشاسته اصلاح شده دو گانه (E1422)-درصد استیل ۵٪

جیوتی و همکاران (۲۰۰۶) نشان داند که گروه‌های اتصالات عرضی (با Epichlorohydrin) در درصدهای خاصی یا در شرایط فرآیندی مشخصی به افزایش ویسکوزیته اوج کمک می‌کنند [۹۵]. کاوور و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه خود بر روی نشاسته سیب زمینی دارای اتصال عرضی گزارش دادند که غلظت واکنش دهنده‌ها بر قدرت تورم گرانول نشاسته و ویسکوزیته اوج در خمیر نشاسته تأثیر می‌گذارد. غلظت بالاتر واکنش دهنده‌ها، قدرت تورم را محدود می‌کند. کاهش ویسکوزیته اوج در نشاسته دارای اتصال عرضی ممکن است به دلیل تشکیل پیوند کووالانسی اتصال عرضی بین زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین باشد که منجر به تقویت گرانول‌های نشاسته شده و در نتیجه باعث آسیب کمتر خمیر نشاسته تحت برش حرارتی و مکانیکی می‌شود و جذب آب را کاهش می‌دهد [۲۲]. آکار و همکاران (۲۰۱۱) نشان دادند که ویسکوزیته نشاسته استیله آدیپاته تولید شده از نمونه شاهد بیشتر بود و دارای دمای کمتری برای رسیدن به نقطه اوج بود [۹۶].

بر اساس نتایج بدست آمده (جدول ۴-۳۳ و ۴-۳۴) مشخص شد که شاخص فروپاشی ویسکوزیته در تمام نمونه‌های آدیپات دو نشاسته ای استیله تولید شده کاهش یافته است و بنابراین ثبات ویسکوزیته نمونه های نشاسته اصلاح شده E1422 افزایش یافته است. این مشاهده نشان دهنده نقش عامل اتصال عرضی آدیپات در پایدار سازی گرانول

نشاسته در برابر دمای بالا می‌باشد. همچنین بر اساس شاخص فروپاشی مشخص می‌گردد که عوامل اتصال دهنده نسبت به گروه‌های استیل، تاثیر بیشتری بر پایداری گرانول‌ها نسبت به افزایش دما و نیروی برشی داشته است. قبلا آکا و همکاران (۲۰۱۵) نیز اصلاح دوگانه استیله شدن به همراه آدیپاته شدن را در پایداری سازی گرانول نشاسته گزارش کردند [۵۵]. ساندهو و همکاران (۲۰۲۱) نشان دادند که با افزایش غلظت واکنش دهنده‌های ایجاد کننده اتصالات عرضی (EPI)، ویسکوزیته اوج، فروپاشی ویسکوزیته و برگشت پذیری ویسکوزیته کاهش می‌یابد [۹۷]. ژانگ و همکاران (۲۰۲۰) نیز نشان دادند که ثبات ویسکوزیته آدیپات دو نشاسته ای استیله نسبت به نشاسته معمولی بیشتر می‌باشد [۶۶].

همانگونه که ذکر شد ویسکوزیته نهایی و بازگشت قوام، شاخص مهمی در کاربرد نشاسته در محصولات مختلف می‌باشد. طی سرد شدن، زنجیره‌های آمیلوز متبلور می‌شوند و ساختار ژلی ایجاد می‌کنند و ویسکوزیته خمیر نشاسته و رتروگراداسیون افزایش می‌یابد. بنابراین بازگشت قوام و ویسکوزیته نهایی نشان دهنده پایداری خمیر نشاسته در طول نگهداری در دمای پایین است [۹۸]. بر اساس نتایج (شکل ۴-۱۵) مشخص می‌گردد که ویسکوزیته نهایی همه نمونه های E1422 از نمونه شاهد کمتر می‌باشد؛ هرچند بر اساس جدول ۴-۳۴، بازگشت قوام در این دسته از نمونه های اصلاح شده (بجز نمونه با کمترین عامل اتصال عرضی) نسبت به نمونه شاهد بیشتر می‌باشد. بنابراین می‌توان بیان داشت که این دسته از نمونه های اصلاح شده E1422 نسبت به نمونه E1422 تولید شده با ۵ درصد آدیپیک اسید، به رتروگراداسیون حساس تر هستند [۹۸]. در پدیده رتروگراداسیون، مولکول‌های آمیلوز و آمیلوپکتین تفکیک شده در نشاسته‌های ژلاتینه شده دوباره به هم متصل می‌شوند و ساختارهای منظمی را تشکیل می‌دهند. ژل الاستیک تشکیل شده در مراحل ابتدایی این پدیده به آمیلوز وابسته است. آمیلوز مسئول استحکام اولیه ژل نشاسته و چسبندگی و قابلیت هضم غذاهای فرآوری شده می‌باشد [۹]. معمولاً در مورد نشاسته سیب زمینی، مقادیر بازگشت قوام با مقدار آمیلوز خارج شده از گرانول‌های نشاسته در طول ژلاتینه شدن همبستگی مثبت دارد [۹۹]. ژانگ و همکاران (۲۰۲۲) با مقایسه نشاسته تجاری گندم و نوع استیله آدیپاته آن، کاهش بازگشت قوام و افزایش مقاومت به رتروگراداسیون را نشان دادند [۶۶]. کاهش بازگشت قوام در این پژوهش تنها با بکارگیری کمترین درصد عامل آدیپیک اسید (۵٪) در نمونه های E1422 مشاهده شد. این امر نشان می‌دهد که برای افزایش پایداری به رتروگراداسیون، درصد آدیپیک اسید مهم می‌باشد. برای مشخص نمودن کاربرد نشاسته های اصلاح شده علاوه بر تمایل نمونه های نشاسته به رتروگراداسیون (سینر سیس)، ویسکوزیته نهایی نمونه‌ها نیز مهم می‌باشد. بنابراین با در نظر گرفتن ویسکوزیته نهایی می‌توان بیان داشت که نشاسته E1422 با ۲۰٪ آدیپیک اسید و ۵٪ استیک انیدرید و یا ۱۵٪ آدیپیک اسید و ۱۰٪ استیک انیدرید، در کنار برخی دیگر از هیدروکلئیدها (با هدف کاهش سینر سیس) در محصولات همانند سس ها قابل استفاده هستند تا هم پایداری و هم قوام محصول در حد قابل انتظار حفظ گردد.

منابع

۱. Bertolini, A., *Starches: characterization, properties, and applications*. 2009: CRC Press.
۲. Wanous, M., *Texturizing and stabilizing by gum*. Prepared Foods, 2004. **173**(1): p. 108-118.
۳. BeMiller, J.N. and R.L. Whistler, *Starch: chemistry and technology* :۲۰۰۹. Academic Press.
۴. Singh, J., et al., *Potato starch and its modification*, in *Advances in potato chemistry and technology*. 2016, Elsevier. p. 195-247.
۵. Ji, N., et al., *Effects of chitin nano-whiskers on the gelatinization and retrogradation of maize and potato starches*. Food Chemistry, 2017. **214**: p. 543-549.
۶. Hoover, R., *Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review*. Carbohydrate polymers, 2001. **45**(3): p. 253-267.
۷. Tester, R.F. and S.J. Debon, *Annealing of starch—a review*. International journal of biological macromolecules, 2000. **27**(1): p. 1-12.
۸. Kong, X., et al., *Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations*. Food chemistry, 2015. **172**: p. 433-440.
۹. Ao, Z. and J.-l. Jane, *Characterization and modeling of the A-and B-granule starches of wheat, triticale, and barley*. Carbohydrate polymers, 2007. **67**(1): p. 46-55.
۱۰. Mirmoghtadaie, L., M. Kadivar, and M. Shahedi, *Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties*. Food Chemistry, 2009. **116**(3): p. 709-713.
۱۱. marketwach. *Modified Starch for Industrial Use Market 2023-28 Industry Demand with COVID19 Impact, Growth Strategy & Opportunity*. 2023; Available from: www.marketsandmarkets.com
۱۲. cargill. *Modified starch*. 2022; Available from: <https://www.cargill.com>.
۱۳. FAO/WHO, *Specifications Monograph prepared by the meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives in Modified starches*. 2021, Compendium of Food Additive Specifications.

- .۱۴ Singh, J., L. Kaur, and O. McCarthy, *Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review*. Food hydrocolloids, 2007. **21**(1): p. 1-22.
- .۱۵ Woo, K. and P. Seib, *Cross-linked resistant starch: Preparation and properties*. Cereal chemistry, 2002. **79**(6): p. 819-825.
- .۱۶ Gunaratne, A. and H. Corke, *Functional properties of hydroxypropylated, cross-linked, and hydroxypropylated cross-linked tuber and root starches*. Cereal Chemistry, 2007. **84**(1): p. 30-37.
- .۱۷ Mali, S., et al., *Optimization of the production of acetylated distarch adipates using the novel software 'MULTIPLEX'*. International journal of food science & technology, 2001. **36**(6): p. 641-647.
- .۱۸ Kaur, L., J. Singh, and N. Singh, *Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006. **86**(1): p. 1945-1954.
- .۱۹ Prochaska, K., et al., *Physicochemical properties of cross-linked and acetylated starches and products of their hydrolysis in continuous recycle membrane reactor*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009. **74**(1): p. 238-243.
- .۲۰ Saroja, N., T. Shamala, and R. Tharanathan, *Biodegradation of starch-g-polyacrylonitrile, a packaging material, by *Bacillus cereus**. Process Biochemistry, 2000. **36**(1-2): p. 119-125.
- .۲۱ Chung, H.-J., K.-S. Woo, and S.-T. Lim, *Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches*. Carbohydrate polymers, 2004. **55**(1): p. 9-15.
- .۲۲ Wongsagonsup, R., et al., *Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product*. Carbohydrate polymers, 2014. **110**: p. 656-665.
- .۲۳ Chatakanonda, P., S. Varavinit, and P. Chinachoti, *Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch*. LWT-Food Science and Technology, 2000. **33**(4): p. 276-284.
- .۲۴ Lewandowicz, J., J. Le Thanh-Blicharz, and A. Szwengiel, *The effect of chemical modification on the rheological properties and structure of food grade modified starches*. Processes, 2022. **10**(5): p. 938.
- .۲۵ Cui, B., et al., *Effect of cross-linked acetylated starch content on the structure and stability of set yoghurt*. Food Hydrocolloids, 2014. **35**: p. 576-582.
- .۲۶ Egharevba, H.O., *Chemical properties of starch and its application in the food industry*. Chemical properties of starch, 2019. **9**.

٢٧. Ziobro, R., et al., *Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part II: Quality and staling of gluten-free bread*. Food Hydrocolloids, 2012. **29**(1): p. 68-74.
٢٨. Abbas, K.A., H. El-Garhi, and S.M. Hamdy, *The Influence of Modified Waxy Maize Starch on The Quality of Low-Fat Yogurt*. Egyptian Journal of Food Science Article, 2017. **17**(45): p. 171-177.
٢٩. Whistler, R.L., J.N. BeMiller, and E.F. Paschall, *Starch: chemistry and technology*. 2012: Academic Press.
٣٠. Kaur, P., et al., *Current trends in the preparation, characterization and applications of oat starch—A review*. International Journal of Biological Macromolecules, 2022.
٣١. Maani, B., et al., *Substitution of modified starch with hydrogen peroxide-modified rice bran in salad dressing formulation: physicochemical, texture, rheological and sensory properties*. Journal of texture studies, 2017. **48**(3): p. 205-214.
٣٢. Saboonchia, S., et al. *Applications of modified starch in food*. in *3rd international congress on engineering, technology and innovation*. 2021.
٣٣. Bhosale, R. and R. Singhal, *Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches*. Carbohydrate polymers, 2006. **66**(4): p. 521-527.
٣٤. Ghazaei, S., et al., *Particle size and cholesterol content of a mayonnaise formulated by OSA-modified potato starch*. Food science and technology, 2015. **35**: p. 150-156.
٣٥. Chen, Y., G. Dai, and Q. Gao, *Preparation and properties of granular cold-water-soluble porous starch*. International journal of biological macromolecules, 2020. **144**: p٦٥٩ - ٦٦٢.
٣٦. Lee, K.Y., et al., *Effects of α -glucanotransferase treatment on the thermo-reversibility and freeze-thaw stability of a rice starch gel*. Carbohydrate polymers, 2006. **63**(3): p. 347-354.
٣٧. Li, W., et al., *Physically modified common buckwheat starch and their physicochemical and structural properties*. Food Hydrocolloids, 2014. **40**: p. 237-244.
٣٨. Dluzewska, E., M. Panasiewicz, and K. Leszczynski, *Effect of gum Arabic and modified starch on stability of beverage emulsions*. Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Series Food Science and Technology, 2004. **2**(07).
٣٩. IMBACHÍ-NARVÁEZ, P.C., J.U. SEPÚLVEDA-VALENCIA, and E. Rodriguez-Sandoval, *Effect of modified cassava starch on the rheological and quality properties of a dairy beverage prepared with sweet whey*. Food Science and Technology, 2018. **39**: p. 134-142.

- . ٤٠ Gomes, J.J.L., et al., *Physicochemical and sensory properties of fermented dairy beverages made with goat's milk, cow's milk and a mixture of the two milks*. LWT-Food Science and Technology, 2013. **54**(1): p. 18-24.
- . ٤١ Morell, P., et al., *Yogurts with an increased protein content and physically modified starch: Rheological, structural, oral digestion and sensory properties related to enhanced satiating capacity*. Food Research International, 2015. **70**: p. 64-73.
- . ٤٢ Timgren, A., et al., *Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride*. Food science & nutrition, 2013. **1**(2): p. 157-171.
- . ٤٣ Zhang, B., et al., *Encapsulation of capsaicin in whey protein and OSA-modified starch using spray-drying: Physicochemical properties and its stability*. Foods, 2022. **11**(4): p. 612.
- . ٤٤ Hoyos-Leyva, J.D., et al., *Microencapsulation using starch as wall material: A review*. Food reviews international, 2018. **34**(2): p. 148-161.
- . ٤٥ Rehman, A., et al., *Spray dried nanoemulsions loaded with curcumin, resveratrol, and borage seed oil: The role of two different modified starches as encapsulating materials*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **186**: p. 820-828.
- . ٤٦ Romero-Hernandez, H.A., et al., *Avocado oil encapsulation with OSA-esterified taro starch as wall material: Physicochemical and morphology characteristics*. LWT, 2021. **138**: p. 110629.
- . ٤٧ Leyva-López, R., et al., *Use of enzymatically modified starch in the microencapsulation of ascorbic acid: Microcapsule characterization, release behavior and in vitro digestion*. Food Hydrocolloids, 2019. **96**: p. 259-266.
- . ٤٨ Sepelevs, I., V. Stepanova, and R. Galoburda, *Encapsulation of gallic acid with acid-modified low dextrose equivalent potato starch using spray-and freeze-drying techniques*. Polish journal of food and nutrition sciences, 2018. **68**(3).
- . ٤٩ Karaoğlu, M.M., H.G.r.z. Kotancilar, and İ. Çelik, *Effects of utilization of modified starches on the cake quality*. Starch-Stärke, 2001. **53**(3-4): p. 162-169.
- . ٥٠ Gallagher, E., *Gluten-free food science and technology*. 2009: John Wiley & Sons.
- . ٥١ Miyazaki, M., T. Maeda, and N. Morita, *Effect of various dextrin substitutions for wheat flour on dough properties and bread qualities*. Food research international, 2004. **37**(1): p. 59-65.
- . ٥٢ Tasneem, M., et al., *Stabilizers: Indispensable substances in dairy products of high rheology*. Critical reviews in food science and nutrition, 2014. **54**(7): p. 869-879.
- . ٥٣ Huang, D., *New perspectives on starch and starch derivatives for snack applications*. Cereal foods world, 1995. **40**(8): p. 528-531.

- .۵۴ Swenson, K.J. and T. Katen, *Starch Applications in Meat Products*, in *57 th Annual Reciprocal Meat Conference*. 2004.
- .۵۵ Ačkar, Đ., et al., *Starch modification by organic acids and their derivatives: A review*. *Molecules*, 2015. **20**(10): p. 19554-19570.
- .۵۶ Mason, W.R., *Starch use in foods*, in *Starch*. 2009, Elsevier. p. 745-795.
- .۵۷ Demos, B., et al., *Low-fat, no added salt in restructured beef steaks with various binders*. *Journal of Muscle Foods*, 1994. **5**(4): p. 407-418.
- .۵۸ Lobato-Calleros, C., et al., *Impact of native and chemically modified starches addition as fat replacers in the viscoelasticity of reduced-fat stirred yogurt*. *Journal of Food Engineering*, 2014. **131**: p. 110-115.
- .۵۹ Koo, S.H., K.Y. Lee, and H.G. Lee, *Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch*. *Food hydrocolloids*, 2010. **24**(6-7) : (p. 619-625.
- .۶۰ Sang, Y., et al., *Effects of alkaline treatment on the structure of phosphorylated wheat starch and its digestibility*. *Food Chemistry*, 2010. **118**(2): p. 323-327.
- .۶۱ Singh, N., D. Chawla, and J. Singh, *Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch*. *Food Chemistry*, 2004. **86**(4): p. 601-608.
- .۶۲ Colussi, R., et al., *Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches*. *Carbohydrate Polymers*, 2014. **103**: p. 405-413.
- .۶۳ Tian, S., et al., *Preparation and characteristics of starch esters and its effects on dough physicochemical properties*. *Journal of Food Quality*, 2018. **2018**: p. 1-7.
- .۶۴ Juszczak, L., Z. Oczadły, and D. Gałkowska, *Effect of modified starches on rheological properties of ketchup*. *Food and Bioprocess Technology*, 2013. **6**: p. 1251-1260.
- .۶۵ Passauer, L., H. Bender, and S. Fischer, *Synthesis and characterisation of starch phosphates*. *Carbohydrate Polymers* : (۳)^{۸۲} .۲۰۱۰ ,p. 809-814.
- .۶۶ Zhang, D., et al., *Synergistic effects of acetylated distarch adipate and sesbania gum on gelatinization and retrogradation of wheat starch*. *International journal of biological macromolecules*, 2020. **156**: p. 171-179.
- .۶۷ Bello-Pérez, L.A., et al., *Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch*. *LWT-Food Science and Technology*, 2010. **43**(9): p. 1434-1440.
- .۶۸ Ai, Y. and J.I. Jane, *Gelatinization and rheological properties of starch*. *Starch-Stärke*, 2015. **67**(3-4): p. 213-224.

- .٤٩ Nelles, E.M., et al., *Granule integrity and starch solubility during slow, extended pasting of maize starch—the second viscosity peak*. Starch-Stärke, 2003. **55**(2): p. 72-79.
- .٧٠ Ral, J.-P., et al., *Structural and molecular basis of starch viscosity in hexaploid wheat*. Journal of agricultural and food chemistry, 2008. **56**(11): p. 4188-4197.
- .٧١ Lin, P.Y. and Z. Czuchajowska, *Role of phosphorus in viscosity, gelatinization, and retrogradation of starch*. Cereal Chemistry, 1998. **75**(5): p. 705-709.
- .٧٢ Nara, S. and T. Komiya, *Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch*. Starch, vol. 35, no. 12, p. ١٩٨٣ . ١١١-١١٤ .
- .٧٣ Silva, A.M.d., et al., *Physicochemical, thermal and rheological properties of native starches and acetylated distarch adipates from maize and cassava*. Simpósio de Segurança Alimentar (7.: 2020: Evento online). Anais [recurso eletrônico]. [Porto Alegre]: SBCTA-RS, 2020., 2020.
- .٧٤ Heidel, K., *Process for producing low-viscosity starch dispersions*. 1988, Google Patents.
- .٧٥ Liu, H., L. Ramsden, and H. Corke, *Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch*. Starch-Stärke, 1999. **51**(7): p. 249-252.
- .٧٦ Bonomi, F., et al., *Characterization, Properties and Applications*. 2017: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- .٧٧ Wang, S., et al., *Starch retrogradation: A comprehensive review*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015. **14**(5): p. 568-585.
- .٧٨ Eliasson, A.-C., *Starch in food: Structure, function and applications*. 2004: CRC press.
- .٧٩ Kumar, R. and B. Khatkar, *Thermal, pasting and morphological properties of starch granules of wheat (Triticum aestivum L.) varieties*. Journal of food science and technology, 2017. **54**: p. 2403-2410.
- .٨٠ Higley, J., et al., *The Rapid Visco Analyzer (RVA) as a tool for differentiating potato cultivars on the basis of flour pasting properties*. American journal of potato research, 2003. **80**: p. 195-206.
- .٨١ Sodhi, N.S. and N. Singh, *Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars*. Journal of Food Engineering, 2005. **70**(1): p. 117-127.
- .٨٢ García, F.P., et al., *Modification and chemical characterization of barley starch*. International Journal of Applied Science and Technology, 2012. **2**(4.(
- .٨٣ González, Z. and E. Pérez, *Effect of acetylation on some properties of rice starch*. Starch-Stärke, 2002. **54**(3-4): p. 148-154.

- .٨٤ Yan ,W., et al., *Gelatinization, Retrogradation and Gel Properties of Wheat Starch–Wheat Bran Arabinoxylan Complexes*. Gels, 2021. 7(4): p. 200.
- .٨٥ Omojola, M., N. Manu, and S. Thomas, *Effect of cross linking on the physicochemical properties of cola starch* .African Journal of Food Science, 2012. 6(4): p. 91-95.
- .٨٦ Huang, Q., et al., *The effect of enzymatic pretreatments on subsequent octenyl succinic anhydride modifications of cornstarch*. Food Hydrocolloids, 2010. 24(1): p. 60-65.
- .٨٧ Lawal, O.S., *Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry*. Carbohydrate Research, 2004. 339(16): p. 2673-2682.
- .٨٨ Luo, F.-x., et al., *Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch*. Food Chemistry, 2009. 115(2): p. 563-568.
- .٨٩ Mohamed, A., et al., *Physicochemical properties of starch binary mixtures with cordia and ziziphus gums*. Processes, 2022. 10(2): p. 180.
- .٩٠ Lin, H.-T.V., et al ,*.The Effect of Hydrocolloids on Penetration Tests and Syneresis of Binary Gum Gels and Modified Corn Starch–Gum Gels*. Gels, 2023. 9(8): p. 605.
- .٩١ Perera, C. and R. Hoover, *Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches*. Food Chemistry, 1999. 64(3): p. 361-375.
- .٩٢ Miles, M.J., et al., *The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch*. Carbohydrate research, 1985. 135(2): p. 271-281.
- .٩٣ Singh, H ,.N.S. Sodhi, and N. Singh, *Structure and functional properties of acetylated sorghum starch*. International Journal of Food Properties, 2012. 15(2): p. 312-325.
- .٩٤ Subroto, E., et al., *Modification of starches and flours by acetylation and its dual modifications: A review of impact on physicochemical properties and their applications*. Polymers, 2023. 15(14): p. 2990.
- .٩٥ Jyothi, A.N., S.N. Moorthy, and K.N. Rajasekharan, *Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (Manihot esculenta Crantz) starch*. Starch-Stärke, 2006. 58(6): p. 292-299.
- .٩٦ Ačkar, Đ., et al., *Modification of barley starch with mixtures of organic dicarboxylic acids and acetanhydride*. Technologica Acta, 2011. 4(2.(
- .٩٧ Sandhu, K.S., et al., *Effect of degree of cross linking on physicochemical, rheological and morphological properties of Sorghum starch*. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021. 2: p. 100073.
- .٩٨ George, J., et al., *A new insight into the effect of starch nanocrystals in the retrogradation properties of starch*. Food Hydrocolloids for Health, 2021. 1: p. 100009.

. 99 Won, C., et al., *Rheological, pasting, thermal and retrogradation properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch*. Food Science and Technology, 2017 : 337 .p. 321-327.

Zięba, T., Gryszkin, A., & Kapelko, M. (2014). Selected properties of acetylated adipate of retrograded starch. *Carbohydrate polymers*, 99, 687-691.