

گزارش فاز ۱-۵ بهینه سازی تولید آزمایشگاهی آدیپات دو نشاسته‌ای استیله (E1422)

۱-مقدمه

اصلاح دو گانه-آدیپات دونشاسته‌ای استیله (E1422)

آدیپات دونشاسته استیله، از طریق استیلاسیون و ایجاد اتصال عرضی تولید می‌شود. این دسته از نشاسته اصلاح شده را می‌توان با استفاده از مخلوط استیک انیدرید و آدیپیک اسید به ترتیب به عنوان عامل استیلاسیون و عامل ایجاد اتصال عرضی تهیه کرد. استیلاسیون منجر به جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با استرهای استیل می‌شود. در موارد اتصالات عرضی، که در آن انیدرید آدیپیک، دو زنجیره را به هم متصل می‌کند، ساختار را می‌توان 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 شاخه‌ای اشاره دارد. این نشاسته دارای ویژگی‌های 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 می‌تواند به عنوان تغلیظ کننده، پایدارکننده و عامل ایجاد چسبندگی در محصولات غذایی استفاده شود. میزان گروه‌های استیل این نوع نشاسته برای کاربردهای غذایی نباید بیشتر از ۲/۵ درصد و میزان گروه‌های آدیپیک آن نباید بیشتر از ۰/۱۳۵ درصد باشد (FAO & WHO, 2016).

می‌توان 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 می‌شود. بنابراین از این محصول در دسرهای منجمد، برخی از سبزیجات و شیرینی‌ها استفاده می‌شود (Egharevba, 2019).

استفاده ۱۰ تا ۲۰٪ از آدیپات دو نشاسته‌ای استیله شده و فسفات دو نشاسته‌ای هیدروکسی پروپیل می‌تواند در افزایش حجم نان بدون گلوتن بسیار کارآمد باشند. همچنین با استفاده از این نشاسته، الاستیسیته نان هم افزایش می‌یابد (Ziobro et al., 2012). افزودن نشاسته سبب افزایش سفتی بافت ماست کم چرب نسبت به ماست شاهد (پرچرب) می‌شود. آباس و همکاران (۲۰۱۷) درصد مناسب برای نشاسته E1422 را در ماست ۱ درصد بیان کردند و میزان بیشتر نشاسته را به علت تغییر در طعم و احساس دهانی نامطلوب دانستند (Abbas et al., 2017). همچنین گزارش شده است که آدیپات دونشاسته‌ای استیله، نرمی و درخشندگی سوپ‌ها و سس‌ها را بهبود می‌بخشد (Egharevba, 2019).

۲-مروری بر پژوهش‌های پیشین

تیان و همکاران (۲۰۱۸) شرایط بهینه تولید نشا ته با منشا تاپیوکا را بررسی نمودند؛ این شرایط شامل تولید آدیپات نشا سته با ۰/۵ در صد اسید آدیپیک، ۳٪ انیدرید استیک، pH ۸ و مدت زمان ۹۰ دقیقه بود. در این شرایط، دمای ژلاتینه شدن آدیپات دوشا سته ای استیله تاپیوکا 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 (Tian et al., 2018).

مالی و همکاران (۲۰۰۱) از اکسترودر تک ماریچ برای تهیه آدیپات دوشا سته ای استیله استفاده نمودند. ۵۰۰ گرم نشا سته تاپیوکا با میزان رطوبت های ۱۸، ۲۲ و ۲۶ در صد و مخلوط واکنشگرهای آدیپیک اسید (۱ واحد) به همراه استیک انیدرید (۳۰ واحد) با غلظت های ۰/۴، ۱/۱ و ۱/۸ در صد مخلوط و در کیسه های پلی اتیلنی به مدت یک روز نگهداری شدند. در ادامه از محلول ۳ در صد سود برای تنظیم pH در محدوده ۸/۵ تا ۹ و در صد رطوبت های مذکور استفاده شد. سرعت ماریچ 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 در صد خشک شدند. معمولاً انتخاب شرایط ملایم در تولید نشا سته با اتصالات عرضی منجر به افزایش قابلیت نگهداری آب و کمتر شدن تولید دکستین از نشا سته 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 در صد، غلظت واکنشگر ۰/۴ در صد و سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه اکسترودر مشخص شد که نشا سته تولید شده دارای ویسکوزیته بالاتر، سفتی ژل بیشتر و ظرفیت جذب آب بیشتری نسبت نمونه شاهد می باشد. میزان شفافیت و واگشتگی نشا سته با این اصلاح شیمیایی کاهش پیدا کرد (Mali et al. 2001).

جاسکاک و همکاران (۲۰۱۳) تاثیر نشا سته های اصلاح شده تجاری با منشاء مختلف را بر خواص رئولوژیکی سس کچاپ را بررسی نمودند. نشا سته های اصلاح شده شامل نشا سته سیب زمینی اصلاح شده شیمیایی (آدیپات دو نشا سته استیله)، ذرت مومی (آدیپات دو نشا سته استیله شده و هیدروکسی پروپیل فسفات دو نشا سته ای) و کاساوا (آدیپات دو نشا سته ای استیله)، نشا سته کاساوا و نشا سته ذرت مومی اصلاح شده به روش فیزیکی بود. این محققان نشان دادند که با بررسی ریز ساختار نشا سته با استفاده از SEM، گرانول های متورم و یا متلاشی شده در نمونه های مورد بررسی مشهود است. این محققان نشان دادند که نمونه دارای آدیپات دو نشا سته ای استیله با منشا سیب زمینی کمترین ضریب قوام و هیدروکسی پروپیل فسفات دو نشا سته ای با منشا ذرت بیشترین ضریب قوام را داشت. کمترین میزان تنش تسلیم در نمونه های کچاپ دارای آدیپات دو نشا سته ای استیله شده گزارش شد (Juszczak et al., 2013).

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 واگشتگی (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. آن‌ها نتیجه گرفتند که نشاسته واگشته استیله شده حاوی اتصالات عرضی با اسید آدیپیک (R-ADA) می‌تواند 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 غلظت‌های (۱، ۴، ۱۰، ۱۸ یا ۳۰ گرم در ۱۰۰ گرم)، منجمد کردند و سپس یخ زدایی و خشک کردند. سپس این نشاسته‌های واگشته را با دوزهای مختلف آدیپیک اسید (عامل ایجاد اتصال عرضی) (۰، ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵ یا ۱ میلی‌لیتر به ازای هر ۱۰۰ گرم نشاسته) تیمار کردند. دوز پایه عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی در صنعت، ۰/۵ میلی‌لیتر 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). آن‌ها دریافتند که خواص نشاسته‌های سیب زمینی آدیپاته تولید شده، به غلظت خمیر مورد استفاده برای تولید نشاسته واگشته و درجه جایگزینی با آدیپیک بستگی داشت. حلالیت در آب و قدرت تورم فرآورده‌های نشاسته واگشته و همچنین دمای خمیری شدن و ویسکوزیته خمیرهای تولید شده، همگی همراه با افزایش درجه جایگزینی با اسید آدیپیک، کاهش یافت.

۳-روش انجام کار

بهینه سازی تولید آدیپات دو نشاسته‌ای استیله (E1422)

۵۰ گرم نشاسته سیب زمینی در ارلن ریخته شد و ۱۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. pH سوپانسیون 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 سوپانسیون نشاسته اضافه شد و واکنش حدود ۶۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. طی افزودن محلول آدیپیک اسید/استیک انیدرید، pH کاهش پیدا می‌کند 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، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد خشک شدند (Kapelko et al., 2015).

۴- نتایج و بحث

بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نشاسته‌های E1422

درصد استیل

فرآیند استری شدن نشاسته توسط عوامل مختلفی تعیین می‌شود. درجه و محل جایگزینی عموماً به منشأ نشاسته، اندازه گرانول‌های نشاسته، درجه بلورینگی، محتوای آمیلوز، و شرایط فرآیند اصلاح نشاسته وابسته است. در سنتز آدیپات دو نشاسته‌ای، زنجیره‌های 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 گروه‌های استیل بر روی زنجیره نشاسته می‌تواند ویژگی‌های این ماکرومولکول را به میزان زیادی تحت تاثیر قرار دهد و این تغییرات به میزان جانشینی این گروه‌های عاملی بر روی زنجیره نشاسته وابسته است. بنابراین اندازه گیری میزان درجه استیل می‌تواند بسیار مهم باشد. معمولاً با افزایش گروه‌های استیل در زنجیره نشاسته، دمای ژلاتینه شدن کاهش می‌یابد و در مقابل، شفافیت، ویسکوزیته و پایداری انجماد-انجماد زدایی افزایش می‌یابد.

بر اساس جداول ۱ و ۲ و همچنین شکل ۱ که نتایج بررسی آماری مربوط به درصد استیل را نشان می‌دهد، غلظت عامل استیل‌کننده و همچنین عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر میزان درجه استیل تاثیرگذار است و تاثیر عامل استیل‌کننده بیشتر می‌باشد. از آنجایی که با افزایش عامل استیک انیدرید، غلظت واکنش دهنده جهت جانشینی این گروه بر روی زنجیره افزایش می‌یابد، درصد استیل نیز افزایش یافته است. به نظر می‌رسد که عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی به شکل غیرمستقیم بر این ویژگی تاثیرگذار 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 ۱- 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
Cor Total	5.49	9	

جدول ۲- مقایسه درصد استیل نشاسته E1422

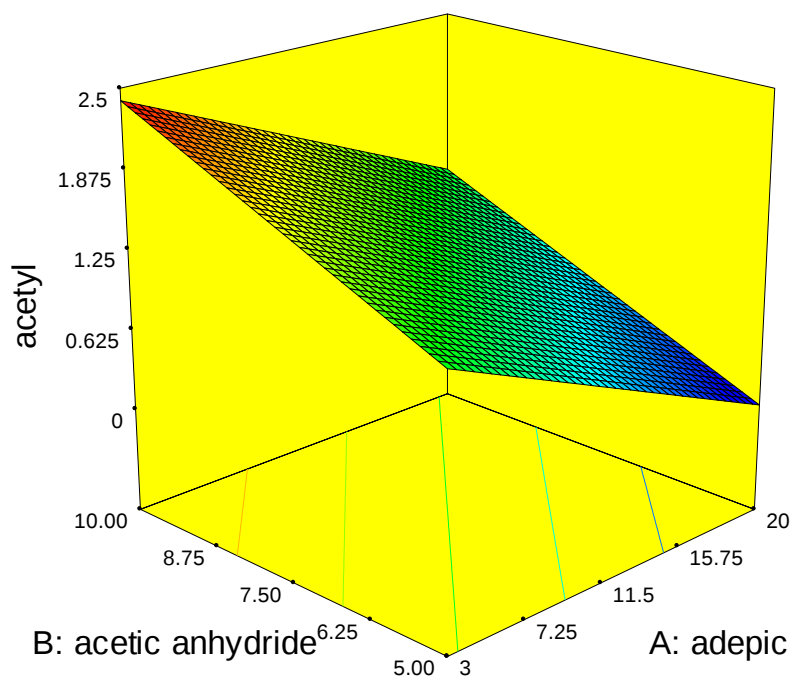
Adipic acid	درجه استیل	
	نشاسته با ۱۰٪ عامل استیل	نشاسته با ۵٪ عامل استیل
20%	1.021± 0.060 ^a	0.161± 0.053 ^a
15%	1.559± 0.053 ^b	0.323 ± 0.060 ^a
10%	2.096± 0.060 ^c	0.806± 0.054 ^b
5%	2.204± 0.060 ^{cd}	0.914 ± 0.053 ^b
3%	2.419± 0.053 ^f	1.344± 0.053 ^c

Design-Expert® Software

acetyl



X1 = A: adipic
X2 = B: acetic anhydride



شکل ۱ 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 استیله دارای ۱/۵ درصد گروه استیله 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.

میزان حلالیت و درصد تورم

نتایج حاکی از آن بود که حلالیت نشاسته‌های 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 نمونه‌ها، حلالیت افزایش یافته است (مطابق جداول ۲-۴). با افزایش درجه جانشینی و ایجاد گروه‌های هیدروفیل بر روی زنجیره نشاسته، پتانسیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی افزایش یافته است. بنابراین به دلیل افزایش ظرفیت ایجاد اتصال با مولکول‌های آب، حلالیت نشاسته افزایش یافته است و به دنبال آن تورم گرانول‌ها نیز افزایش یافته است. (Lawal, 2004).

مشابهت روند افزایش تورم پذیری و حلالیت نشاسته اصلاح شده قبلاً توسط سودهی و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش شده است (Sodhi & Singh, 2005). جانشینی گروه‌های استیل در مولکول‌های نشاسته بعد از فرآیند استیله کردن نشاسته منجر به بازآرایی مجدد ساختاری مولکول نشاسته شده و این گروه‌ها سبب پدید آمدن ممانعت فضایی در بین زنجیره‌های نشاسته می‌گردد؛ به عبارت دیگر، فرآیند استیله کردن سبب می‌شود تا دافعه فضایی در بین مولکول‌های نشاسته ایجاد گردد. بنابراین افزایش نفوذ آب در نواحی آمورف گرانول و در نتیجه افزایش ظرفیت تورم بعد از این اصلاح شیمیایی تسهیل می‌شود.

شود. علاوه بر این، بازآرایی مجدد ساختاری ممکن است گرانول های نشاسته را پس از استیلایسیون ضعیف کند. این امر موجب افزایش خروج آمیلوز از گرانول و در نتیجه، افزایش حلالیت نشاسته می شود (Lawal, 2004).

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 (Liu et al., 1999). مطابق جدول ۳، 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 (Luo et al., 2009). مطابق جدول ۴، 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 (Luo et al., 2009). لیو و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادن 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 (Liu et al., 1999).

کاپلکو و همکاران (۲۰۱۵) دریافتند که خواص نشاسته های سیب زمینی آدیپاته تولید شده (۲۰ گرم آدیپیک اسید در ۸۰ گرم استیک انیدرید) 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 ۲- 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 ۳- 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- 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

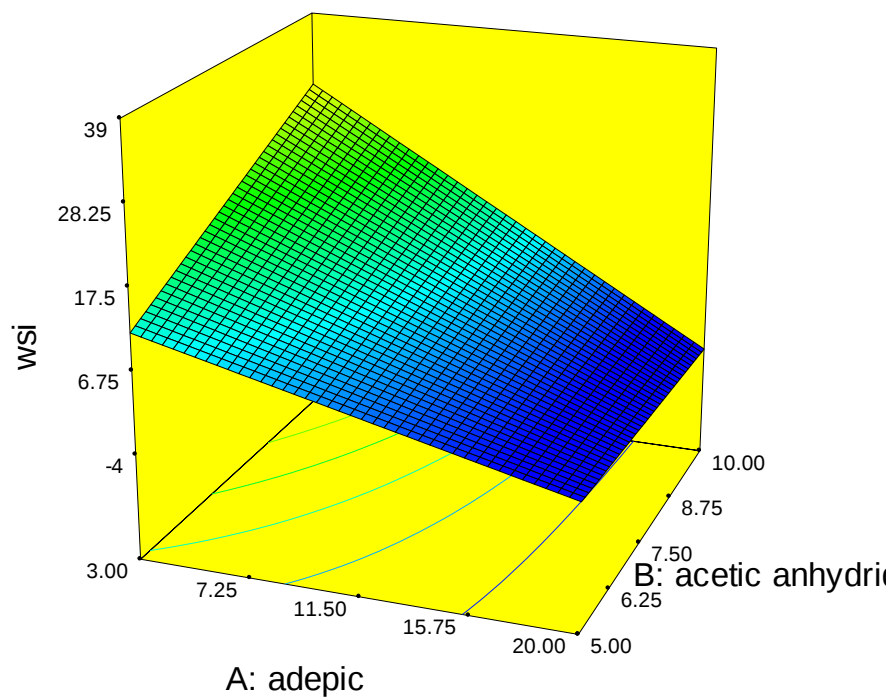
wsj

38.7375

1.07875

X1 = A: adepic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۲ بررسی روند حلالیت نشاسته اصلاح شده

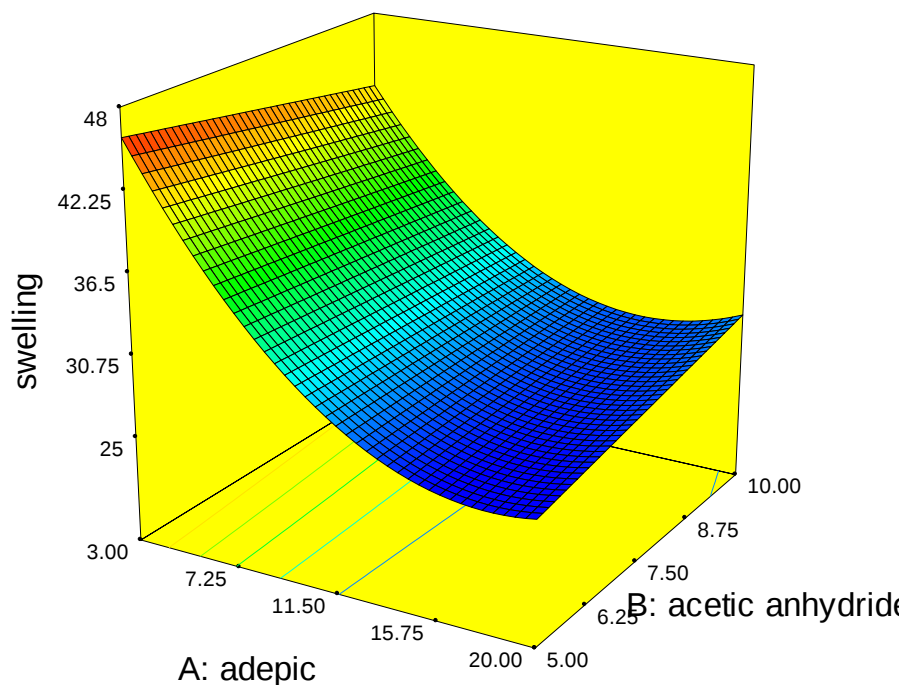
swelling

47.2764

26.3896

X1 = A: adipic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۳ بررسی روند تورم پذیری نشاسته اصلاح شده

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 (Mohamed et al., 2022). 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 (Lin et al., 2023). 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 استیلایسیون، 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 (Perera & Hoover, 1999). 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 (Miles et al., 1985). استیلایون 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 اندازی کاهش می یابد. بنابراین بر اساس نتایج این بخش، با افزایش درصد استیل، میزان آب اندازی 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 اندازی کاهش می یابد. سینگ و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان دادند که استیله کردن نشاسته منجر به کاهش آب اندازی در نشاسته اصلاح شده با منشا سورگوم می شود (Singh et al., 2012). 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 اندازی افزایش می یابد. بالاترین درصد آب اندازی در بالاترین درصد آدیپیک اسید و کمترین درصد استیک انیدرید مشاهده شد.

جدول ۵- مقایسه آب اندازی نشاسته با ۵٪ عامل استیله و پیوند عرضی

Adipic acid	آب اندازی (%)		
	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 ۶- 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

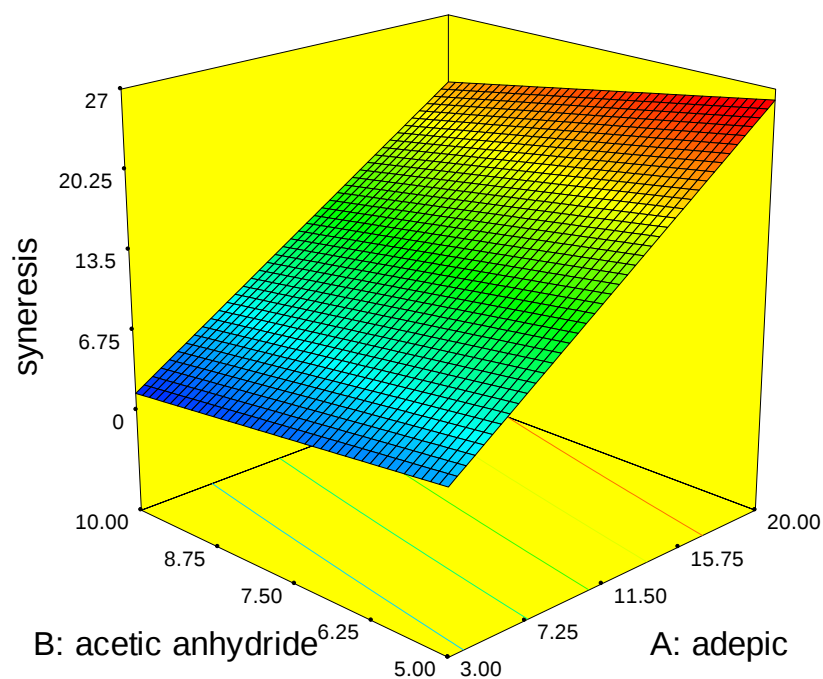
Design-Expert® Software

syneresis



X1 = A: adipic

X2 = B: acetic anhydride



شکل ۳ بررسی روند آب اندازی نشاسته اصلاح شده

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 ۷- 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 ۸- 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

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 (Mali et al., 2001).

با بررسی شفافیت خمیر نشاسته (جدول ۹-۱۰) مشخص می گردد که اتصالات عرضی تاثیر 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 تاثیر 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 (Mali et al., 2001).

طبق شکل ۶، 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 (Subroto et al., 2023). 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 (Subroto et al., 2023). مالی و همکاران (۲۰۰۱) با بررسی تولید آدیپات دو نشاسته ای استیله 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 ماریچ اکسترودر را بر این شاخص موثر دانستند (Mali et al., 2001).

جدول ۹- 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			

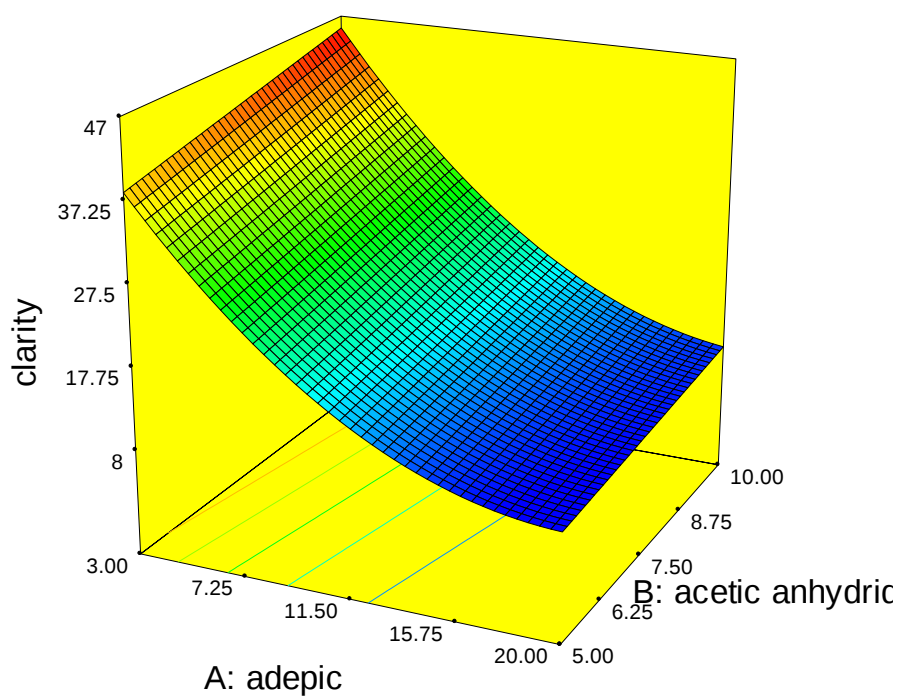
جدول ۱۰- مقایسه شفافیت نشاسته‌های اصلاح شده

Adipic acid	نشاسته با ۱۰٪ عامل استیل	نشاسته با ۵٪ عامل استیل
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: adipic
X2 = B: acetic anhydride



شکل ۴ بررسی روند شفافیت آدیپات دونشاسته ای استیل

نتیجه گیری کلی

اگرچه شاخص های درصد استیل، تورم، شفافیت و آب اندازی نشاسته ها به شدت تحت تاثیر درصد استیک انیدرید و غلظت آدیپیک اسید قرار گرفت اما با توجه به اینکه این نوع نشاسته (E1422) کاربردهای فراوانی در صنعت غذا دارد و هر کدام نیز ویژگی های ظاهری (ویسکوزیته یا ژل دهندگی) متفاوت و جالبی را نشان داد، ۸ تیمار با غلظت های مختلف آدیپیک (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) و در دو درصد محلول استیک انیدرید-آدیپیک به نشاسته ۵ و ۱۰ درصد انتخاب شدند تا در آزمون RVA استفاده شوند.

منابع

- Abbas, K. A., El-Garhi, H., & Hamdy, S. M. (2017). The Influence of Modified Waxy Maize Starch on The Quality of Low-Fat Yogurt. *Egyptian Journal of Food Science Article*, 17(45), 171-177.
- Egharevba, H. O. (2019). Chemical properties of starch and its application in the food industry. *Chemical properties of starch*, 9.
- Juszczak, L., Oczadły, Z., & Gałkowska, D. (2013). Effect of modified starches on rheological properties of ketchup. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 1251-1260.
- Lawal, O. S. (2004). Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate research*, 339(16), 2673-2682.
- Lin, H.-T. V., Tsai, J.-S., Liao, H.-H., & Sung, W.-C. (2023). The Effect of Hydrocolloids on Penetration Tests and Syneresis of Binary Gum Gels and Modified Corn Starch–Gum Gels. *Gels*, 9(8), 605.
- Liu, H., Ramsden, L., & Corke, H. (1999). Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch-Stärke*, 51(7), 249-252.

- Luo, F.-x., Huang, Q., Fu, X., Zhang, L.-x., & Yu, S.-j. (2009). Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. *Food Chemistry*, 115(2), 563-568.
- Mali, S., Silva, R., Grossmann, M., Silva, R., & Borsato, D. (2001). Optimization of the production of acetylated distarch adipates using the novel software 'MULTIPLEX'. *International journal of food science & technology*, 36(6), 641-647.
- Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., & Ring, S. G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate research*, 135(2), 271-281.
- Mohamed, A., Hussain, S., Alamri, M. S., Ibraheem, M. A., Qasem, A. A. A., & Ababtain, I. A. (2022). Physicochemical properties of starch binary mixtures with cordia and ziziphus gums. *Processes*, 10(2), 180.
- Perera, C., & Hoover, R. (1999). Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Chemistry*, 64(3), 361-375.
- Singh, H., Sodhi, N. S., & Singh, N. (2012). Structure and functional properties of acetylated sorghum starch. *International journal of food properties*, 15(2), 312-325.
- Sodhi, N. S., & Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering*, 70(1), 117-127.
- Subroto, E., Cahyana, Y., Indiarto, R., & Rahmah, T. A. (2023). Modification of starches and flours by acetylation and its dual modifications: A review of impact on physicochemical properties and their applications. *Polymers*, 15(14), 2990.
- Tian, S., Chen, Y., Chen, Z., Yang, Y., & Wang, Y. (2018). Preparation and characteristics of starch esters and its effects on dough physicochemical properties. *Journal of Food Quality*, 2018, 1-7.
- Ziobro, R., Korus, J., Witczak, M., & Juszczak, L. (2012). Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part II: Quality and staling of gluten-free bread. *Food hydrocolloids*, 29(1), 68-74.