

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



عنوان طرح:

کسب دانش فنی تولید انواع نشاسته‌های اصلاح شده

با هدف کاربرد در صنایع غذایی

"تولید نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل"

واحد سازمانی مجری:

جهاد دانشگاهی صنعتی اصفهان

خراسان رضوی - پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی

کلیات

اتریفیکاسیون یکی از روش های متداول اصلاح است. با استفاده از فرایند اتریفیکاسیون با پروپیلن اکساید (نشاسته های هیدروکسی پروپیل شده)، گروه هیدروکسی پروپیل با اتصال اتری به مولکولهای گلوکز متصل می شود. برای انجام واکنش از دمای ۳۰-۵۰ درجه سانتی گراد و از شرایط قلیایی شدید استفاده می شود (۱). در این نوع نشاسته گروه های قرار گرفته روی زنجیره های آمیلوز و آمیلوپکتین به عنوان یک عامل ممانعت کننده عمل کرده و باعث دور نگهداشتن زنجیرها از هم می شوند (۲)

گروه های هیدروکسی پروپیل به دلیل حجم بودن و ماهیت هیدروفیلی بالا سبب تخریب پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی شده و در نتیجه، زنجیره های نشاسته در ناحیه آمورفی آزادی عمل بیشتری پیدا می کند. بنابراین، با افزایش برهمکنش گرانول های نشاسته با مولکول های آب، ویژگی های نشاسته تغییر می نماید

ژل نشاسته های هیدروکسی پروپیل، پایداری و چسبندگی بالایی دارد (۳). بدین ترتیب می توان نشاسته هایی با شفافیت بهتر، حالیت و قدرت تورم بالاتر، دمای ژلاتیناسیون پایین تر و آب اندازی کمتر تولید کرد. از نشاسته های هیدروکسی پروپیل، برای تولید محصولات غذایی با بافتی نرم، ویسکوز، شفاف و غلیظ مانند سس ها و پودینگ ها استفاده می شود. پدیده بیاتی بدلیل افزایش فاصله بین شاخه های نشاسته، کمتر اتفاق افتاده و در نتیجه در دماهای پایین پایداریتر هستند. دمای ژلاتینه شدن به دلیل نفوذ سریعتر آب بین شاخه های نشاسته کمتر است. قدرت جذب آب گرانول ها بیشتر بوده و در نتیجه ویسکوزیته بیشتری ایجاد می کنند. شفافیت ژل آنها بیشتر است. بعلت فضاهای بوجود آمده بین رشته ها، وزن مخصوص آنها کمتر است (۴).

حالیته نشاسته هیدروکسی پروپیل شده در آب با افزایش درجه جایگزینی این گروه در نشاسته افزایش می یابد. همچنین میزان افزایش حجم و ویسکوزیته این نشاسته در مقایسه با نشاسته طبیعی بیشتر است. دمای ژلاتینه شدن و خمیری شدن^۱ این نوع نشاسته کمتر از نشاسته طبیعی است.

تاثیر شدت جایگزینی بر ویژگی های نشاسته به منبع گیاهی نشاسته، غلظت و نوع مواد واکنش گر و همچنین شرایط انجام واکنش ها بستگی دارد. در طی اصلاح شیمیایی عوامل واکنش دهنده به سختی به داخل گرانول های نشاسته وارد می شوند زیرا گرانول های نشاسته از لایه های متناوب آمورفی و کریستالی تشکیل شده و مولکول های نشاسته محکم به هم متصل هستند (۵). علاوه بر این، اغلب واکنش های شیمیایی در سطح گرانول های نشاسته رخ می دهند که این امر سبب کاهش کارایی واکنش و کاهش درجه جایگزینی می شود (۶،۷).

یکی از پرکاربردترین نشاسته هایی که در صنعت لبنیات و بخصوص ماست های هم زده بکار می رود، نشاسته اصلاح شده هیدروکسی پروپیل دی استارچ فسفات تهیه شده از ذرت مومی است که با کد E1442 شناخته می شود. این نشاسته ویسکوزیته بالایی ایجاد کرده، سینرزیس پایینی داشته و نسبت به شرایط اسیدی، دما و تنش های فرایند تولید پایداری بالایی دارد (۸). در

¹ Pasting temperature

سال‌های اخیر، به دلیل تحریم‌های موجود، واردات این نوع نشاسته‌ها با محدودیت مواجه شده است. از این‌رو، یافتن جایگزینی برای آن از طریق اصلاح نشاسته‌های موجود در کشور امری ضروری به نظر می‌رسد.

با استفاده از فرایند اتریفیکاسیون با پروپیلن اکساید (نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده)، می‌توان نشاسته‌هایی با شفافیت بهتر، حلالیت و قدرت تورم بالاتر، دمای ژلاتیناسیون پایین‌تر و آب اندازی کمتر تولید کرد. گروه‌های هیدروکسی پروپیل به دلیل حجم بودن و ماهیت هیدروفیلی بالا سبب تخریب پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی شده و از این طریق ساختار گرانولی نشاسته را تضعیف می‌نماید. در نتیجه، زنجیره‌های نشاسته در ناحیه آمورفی آزادی عمل بیشتری پیدا می‌کند. بنابراین، با افزایش برهمکنش گرانول‌های نشاسته با مولکول‌های آب، ویژگی‌های نشاسته تغییر می‌نماید (۹). ژل نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده، پایداری و چسبندگی بالایی دارد (۱،۳). با این‌حال، این نوع نشاسته‌ها استحکام و سختی ژل پایینی دارند (۹). از طرف دیگر، این نشاسته‌ها مقاومت پایینی نسبت به تنش‌های حین فرایند دارند. بنابراین، کاربرد نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده به تنهایی با محدودیت مواجه است.

به منظور اصلاح مقاومت نشاسته در برابر تنش‌های حین فرایند، شرایط اسیدی و دمای بالا و همچنین بهبود ویژگی‌های بافتی از سدیم تری پلی فسفات، سدیم تری متافسفات، فسفریل کلراید و اپی کلریدین استفاده می‌کنند تا بین زنجیره‌های نشاسته اتصالات عرضی ایجاد شود (7,10). در طی فرایند ایجاد اتصالات عرضی، پیوندهای درون و برون مولکولی به صورت تصادفی در داخل و یا سطح گرانول‌های نشاسته تشکیل می‌شوند. این اتصالات عرضی به عنوان پل بین مولکول‌های نشاسته قرار گرفته و با ایجاد باندهای کووالانسی در بین زنجیره‌های نشاسته، سبب افزایش یکپارچگی ساختار گرانول‌های نشاسته می‌شوند (۱۱،۱۰). از این‌رو، نشاسته‌های اتصال عرضی داده شده پایداری بالاتری نسبت به دما، شرایط اسیدی و تنش‌های حین فرایند دارند (۱۲). در سال‌های اخیر، استفاده از فسفریل کلراید و اپی کلریدین به دلیل خاصیت سمی بالا و همچنین ایجاد پس طعم در محصول نهایی با محدودیت مواجه شده است. از طرف دیگر، مطالعات نشان داده‌اند استفاده همزمان از سدیم تری متافسفات و سدیم تری پلی فسفات تأثیر بهتری نسبت به سدیم تری متافسفات به تنهایی دارد (۱۳).

با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان دریافت که هر کدام از اصلاح‌های شیمیایی ذکر شده، به تنهایی نمی‌توانند نواقص نشاسته‌های معمولی را برطرف کنند. در روش اصلاح شیمیایی دوگانه، نشاسته ویژگی‌های مطلوب هر دو نوع عامل اصلاح‌کننده را دریافت می‌نماید. با بکارگیری همزمان گروه‌های هیدروکسی پروپیل و عوامل کراس لینک کننده می‌توان به نشاسته‌هایی با ویسکوزیته بالاتر و آب اندازی کمتر دست یافت به طوری که پایداری بالاتری نیز نسبت به دما، شرایط اسیدی و تنش‌های حین فرایند داشته و ژل با ویژگی‌های بافتی بهتری ایجاد کند (۱۲).

در طی اصلاح شیمیایی عوامل واکنش‌دهنده به سختی به داخل گرانول‌های نشاسته وارد می‌شوند زیرا گرانول‌های نشاسته از لایه‌های متناوب آمورفی و کریستالی تشکیل شده و مولکول‌های نشاسته محکم به هم متصل هستند (۵). علاوه بر این، اغلب واکنش‌های شیمیایی در سطح گرانول‌های نشاسته رخ می‌دهند که این امر سبب کاهش کارایی واکنش و کاهش درجه جایگزینی

می‌شود (۶,۷). از این رو، پیش تیمارهای مختلفی از جمله فرایند دما-رطوبت، آنیلینگ، اکستروژن، اشعه گاما، هیدرولیز اسیدی و فرایند فراصوت جهت افزایش واکنش‌پذیری گرانول‌های نشاسته صورت می‌گیرند.

بررسی منابع

پریا و همکاران (۱۹۹۷) نشان دادند که اصلاح شیمیایی نشاسته سبب تغییر خصوصیات حرارتی بدست آمده از گرماسنجی افتراقی (DSC) آن نظیر میزان آنتالپی، دمای شروع ژلاتینه شدن و دمای پیک ژلاتینه شدن گردید. به این ترتیب آن‌ها دریافتند که با هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته سیب زمینی میزان آنتالپی کل، دمای شروع ژلاتینه شدن و پیک ژلاتینه شدن کاهش یافت (۱۴).

لاوال (۲۰۰۹) (۱۵) و شی و بمیلر (۲۰۰۰) (۱۶) نشان دادند که در طول هیدروکسی پروپیل کردن، گروه‌های هیدروکسی پروپیل در زنجیره‌های نشاسته اغلب در مناطق بی شکل که عمدتاً از آمیلوز تشکیل شده است، قرار می‌گیرند و آمیلوز نسبت به آمیلوپکتین بیشتر جایگزین می‌شود. در واقع اصلاح آمیلوپکتین در مناطق نزدیک به شاخه‌ها رخ می‌دهد به همین دلیل مناطق بی شکل بیشتر در دسترس مواد واکنش‌گر هستند. بطور کلی تفاوت در میزان آمیلوز منجر به تفاوت در میزان جایگزینی مولی برای نشاسته‌های مختلف می‌شود. میزان جایگزینی مولی در این مطالعه نیز کمتر از حداکثر مجاز تعیین شده توسط سازمان جهانی غذا و دارو بود. در واقع برای کاربرد نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده در صنعت غذا باید تعداد گروه‌های هیدروکسی ۷-۰/۲ درصد باشد.

روزالینا و بهاتاچاریا (۲۰۰۲) اثر غلظت و اصلاح شیمیایی نشاسته را بر روی خواص رئولوژیکی دینامیک ژل‌های آن مطالعه کردند. نشاسته‌های بکار رفته شامل نشاسته طبیعی، نشاسته‌ی هیدروکسی پروپیل-فسفریل شده در حد متوسط، نشاسته‌ی هیدروکسی پروپیل-فسفریل شده در درجه بالا و نشاسته فسفریل شده‌ی ذرت بودند. نتایج نشان داد که ژل همه نشاسته‌ها در دامنه غلظتی بین ۶ تا ۱۰ درصد دارای خواص ویسکوالاستیک بودند. هر دو مدول الاستیک (G') و ویسکوز (G'') یک وابستگی جزئی را به فرکانس از خود نشان دادند. بر اساس طیف مکانیکی بدست آمده توسط آن‌ها، ژل‌های نشاسته‌های ذکر شده در دسته‌ی ژل‌های ضعیف قرار گرفتند. مدول ویسکوز نسبت به مدول الاستیک وابستگی بیشتری را به فرکانس از خود نشان داد. افزایش غلظت سبب افزایش مدول تنش تعادلی (G_e) گردید. نتایج نشان داد که ژل‌های با درجات بالاتر فسفریل شدن، مقاومت بیشتری را در برابر تنش از خود نشان دادند (۱۷).

برتولینی و همکاران (۲۰۰۳) از سه سطح پروپیلن اکسید جهت هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته سیب زمینی استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در هیچ یک از سه سطح استفاده شده تفاوتی بین میزان مول جانشین شده هیدروکسی پروپیل و میزان واکنش‌پذیری نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل به دست آمده از گرانول‌های نوع A و B وجود نداشت (۱۸).

چوآی و کر (۲۰۰۳) اثر فسفریله کردن و هیدروکسی پروپیله کردن نشاسته گندم را بر میزان تحرک مولکولی آن با استفاده از $^1\text{H NMR}$ بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که میزان تحرک مولکولی آب در اثر هیدروکسی پروپیله کردن نشاسته گندم در یک فعالیت آبی (a_w) خاص افزایش یافت، به طوری که بین این افزایش و درجه جانشینی گروه هیدروکسی پروپیل رابطه ای مستقیم برقرار بود. همچنین آنان دریافتند که نحوه ریلکس شدن پروتون (H) در نشاسته گندم تحت تاثیر فسفریله کردن قرار نگرفت (۱۹).

کائور و همکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که واکنش بین گرانول های نشاسته سیب زمینی و پروپیلن اکسید (۱۰ درصد) سبب تغییر در شکل ظاهری گرانول ها گردید. آن ها بیان کردند که این تغییر در گرانول های کمتر تغییر یافته، شامل ایجاد شکاف های کوچک و دنداندار شدن شکل گرانول بوده، در حالی که در گرانول های تحت تغییر بیشتر، یک شیار عمیق در مرکز آن ها دیده شد. آن ها همچنین قدرت تورم و حلالیت نشاسته های طبیعی و هیدروکسی پروپیله سیب زمینی را مورد مطالعه قرار دادند. آن ها دریافتند که میزان حلالیت و قدرت تورم در آب این نشاسته در اثر افزایش جانشینی گروه هیدروکسی پروپیل در نشاسته طبیعی افزایش پیدا کرد. آن ها بیان کردند که کاهش نیروهای تجمع دهنده در گرانول های نشاسته در اثر هیدروکسی پروپیله کردن آن ها و در نتیجه نفوذ آب بیشتر در حین حرارت دهی، از مهمترین دلایل این افزایش می باشند (۲۰).

هانگ و موریتا (۲۰۰۵) از دو گرانول نوع A و نوع B نشاسته گندم برای تولید نشاسته های هیدروکسی پروپیله و فسفریله استفاده کردند. نتایج نشان داد که گرانول های نوع A دارای محتوای آمیلوز بالاتری بودند و نسبت به گرانول های نوع B دارای دمای ژلاتینه شدن بیشتر و آنتالپی انتقالی^۲ کمتری بودند. میزان پذیرش استخلاف هیدروکسی پروپیل در گرانول های نوع A بیشتر از نوع دیگر بود. بر اساس نتایج گزارش شده توسط آن ها هیدروکسی پروپیله کردن نشاسته گندم سبب افزایش شفافیت ژل، قدرت تورم و ویسکوزیته خمیر شد، در حالی که عکس این نتایج در اثر فسفریله کردن نشاسته ها مشاهده شد (۲۱).

یک اصلاح شیمیایی دوگانه و ترکیبی از هیدروکسی پروپیله و فسفریله کردن را بر روی نشاسته درخت ساگو انجام دادند. آن ها از ۶ تا ۱۲ درصد پروپیلن اکسید جهت هیدروکسی پروپیله کردن این نشاسته استفاده کرده و سپس عمل فسفریله کردن را بر روی این نشاسته انجام دادند. نتایج آن ها نشان داد که با افزایش میزان هیدروکسی پروپیله شدن، میزان فسفریله شدن (محتوای فسفر) نیز افزایش پیدا کرد. همچنین فسفریله کردن این نشاسته سبب کاهش شفافیت خمیر، قدرت تورم و میزان حلالیت در مقایسه با نشاسته طبیعی گردید.

اولینکا و همکاران (۲۰۱۵) نشان دادند در اثر استیله کردن ویسکوزیته شکست، نهایی، ست بک و ویسکوزیته گرم کاهش یافت. هیدروکسی پروپیله کردن سبب کاهش ویسکوزیته گرم و نهایی شده ولیکن ویسکوزیته شکست و ست بک افزایش یافت.

تصاویر میکروسکوپی نشان داد تیمار استیلاسیون سبب تخریب سطح نشاسته شده و هیدروکسی پروپیل کردن سبب ایجاد ترک و حفره‌هایی در گرانول‌های نشاسته شد (۲۲)

تأثیر اصلاح دوگانه (هیدروکسی پروپیل و ایجاد اتصالات عرضی) بر نشاسته تارو توسط هازاریکا و سیت (۲۰۱۶) بررسی شد. قدرت تورم، حلالیت و شفافیت ژل نشاسته با افزایش درصد جایگزینی گروه‌های هیدروکسی پروپیل از ۵ به ۱۰ درصد افزایش یافت، ولیکن افزایش گروه‌های ایجادکننده اتصالات عرضی (فسفریل کلراید) از ۰.۰۵ به ۰.۱ درصد سبب کاهش ویژگی‌های مذکور گردید. ویسکوزیته نشاسته اصلاح دوگانه شده و همچنین نشاسته با اتصالات عرضی، بیشتر از نشاسته معمولی و نشاسته با گروه‌های هیدروکسی پروپیل بود. در بررسی ویژگی‌های بافتی مشخص شد سختی ژل نشاسته اصلاح دوگانه شده بیشتر از نشاسته معمولی بود (۲۳).

در بررسی ترتیب اعمال فرایند اتریفیکاسیون و ایجاد اتصالات عرضی بر نشاسته ذرت مومی مشخص شد نشاسته‌هایی که در ابتدا اتریفیه شدند ویسکوزیته بالاتر، آنتالپی ژلاتیناسیون، دمای شروع و حداکثر دمای ژلاتیناسیون بیشتر و رتروگراداسیون کمتری نسبت به نشاسته‌های که در ابتدا اتصالات عرضی در آن‌ها ایجاد شد، داشتند (۲۴)

کیتیونگپاتانا و همکاران (۲۰۱۱) دریافتند که نشاسته‌های پیش ژلاتینه، هیدروکسی پروپیل و فسفریله جاک فروت در دمای اتاق در آب نامحلول و یا تا حدودی محلول بودند، در حالی که نشاسته‌ی کربوکسی متیله‌ی جاک فروت در آب محلول بوده و میزان جذب بالایی را از خود نشان داد. نتایج آن‌ها نشان داد که نشاسته‌های پیش ژلاتینه و کربوکسی متیله‌ی جاک فروت دارای میزان کریستاله بودن کمتری هستند و شکل گرانول‌های آنان شکستگی‌هایی را نشان داد (۲۵).

مولانی و همکاران (۲۰۱۳) دو استخلاف توأم هیدروکسی پروپیل و فسفریله را بر روی نشاسته ریشه گیاه اروروت^۳ به منظور بهبود خواص صنعتی این نشاسته ایجاد کردند. نتایج نشان داد که محتوای آمیلوز و آمیلوپکتین نشاسته اصلاح شده متفاوت با نشاسته طبیعی آن بود. همچنین آن‌ها دریافتند که در نتیجه‌ی این اصلاحات، خصوصیات مورفولوژیکی و کریستالی بودن این نشاسته تغییر پیدا کرد (۲۵)

یوسفی و همکاران (۱۳۹۵) خصوصیات فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی نشاسته‌های فسفریله و هیدروکسی پروپیل گندم را مورد بررسی قرار داده و بیان کردند که نشاسته طبیعی و فسفریله گندم با ۱۷/۳۴ و ۱۶/۱۴ درصد بیشترین و کمترین میزان کریستاله بودن را دارا بودند. نتایج بررسی تغییرات قدرت تورم در آب نشاسته‌ها با دما نشان داد که نشاسته طبیعی گندم دارای بیشترین و نشاسته هیدروکسی پروپیل آن دارای کمترین حساسیت دمایی می باشد. در بررسی مشابه مربوط به شاخص حلالیت، نشاسته‌های طبیعی و

فسفریله گندم به ترتیب بیشترین و کمترین حساسیت دمایی را نشان دادند. نتایج بررسی تغییرات شفافیت خمیر نشاسته‌ها نشان داد که هیدروکسی پروپیل و فسفریله کردن نشاسته گندم سبب افزایش ۲/۶۵ و کاهش ۱۷/۵۸ برابری این مشخصه در مقایسه با نشاسته طبیعی می‌گردد (۲۶).

سنانایاک (۲۰۱۴) تاثیر اتریفیکاسیون را بر ویژگی نشاسته سیب زمینی در سریلانکا بررسی نمودند. مطابق نتایج فرایند سبب افزایش مقاومت ژل، حلالیت، قابلیت هضم، مقاومت بالا در شرایط انجماد، کاهش دمای ژلاتیناسیون و آنتالپی و در نهایت کاهش رتروداسیون گردید. نگهداری ژل اصلاح شده شیمیایی بصورت منجمد پس از یک ماه نگهداری هیچ گونه تاثیری بر آب اندازی محصول نداشت. بطور کلی اصلاح شیمیایی سبب افزایش ویژگی های عملکردی نشاسته در مقایسه با نمونه طبیعی گردید (۲۷).

فولادی و همکاران (۲۰۱۴) ابتدا نشاسته ساگو را هیدرولیز اسیدی کردند و سپس به وسیله پروپیلن اکسید آن را هیدروکسی پروپیل نمودند. نتایج آن ها نشان داد که هیدرولیز اسیدی نشاسته سبب کاهش وزن مولکولی نشاسته و به ویژه آمیلوپکتین گردید، در حالی که هیدروکسی پروپیل کردن اثری بر روی توزیع وزن مولکولی نشاسته‌ها نداشت. نشاسته‌های اصلاح شده‌ی اسیدی-هیدروکسی پروپیل شده که درجه جانشینی گروه هیدروکسیل در آن ها بیشتر از ۰/۱ بود، تا غلظت ۲۵ درصد کاملاً در آب محلول بودند. نتایج این مطالعه، اثر سینرژیستی هیدرولیز اسیدی (با اسید کلریدریک) و فرایند هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته ساگو را به خوبی نشان داد (۱).

در پژوهش شن و همکاران (۲۰۲۱)، ساختار و ویژگی های نشاسته هیدروکسی پروپیل شامل دمای ژلاتینه شدن توسط FTIR، DSC، XRD بررسی گردید. نتایج نشان داد تبلور نشاسته تحت تاثیر هیدروکسی پروپیل کاهش یافت. در مقایسه با نشاسته خام، فیلم حاصل از نشاسته هیدروکسی پروپیل خواص مکانیکی عالی را در رطوبت نسبی ۶۵ درصد نشان داد که می توان آن را به پیوند اتری آبدوست و زنجیره الکیل انعطاف پذیر متصل به ساختار نشاسته نسبت داد (۲۸).

مواد و روش

واکنش اتریفیکاسیون (تولید نشاسته هیدروکسی پروپیل)

به منظور تولید نشاسته هیدروکسی پروپیل شده، ۱۰۰ گرم نشاسته همراه ۵ یا ۱۰ گرم سولفات سدیم بدون آب (به منظور جلوگیری از ژلاتینه شدن نشاسته‌ها) به ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه افزوده شد و مخلوط برای ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید. pH سوسپانسیون توسط سود ۱ نرمال (۳ درصد وزنی/ حجمی) روی ۱۱/۵ تنظیم شد. سپس محلول پروپیلن اکساید در سطوح ۵ تا ۲۰ درصد وزن خشک نشاسته (۶، ۱۸ و ۳۰ میلی لیتر)، به سوسپانسیون اضافه شد. مقادیر پروپیلن اکساید بر اساس پیش تیمارهای انجام‌شده و مقالات مشابه انتخاب شدند. بلافاصله درب ظرف بسته و برای ۲۴ ساعت در حمام آب با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه در انکوباتور شیکر دار عملیات همزدن ادامه یافت. جهت خاتمه واکنش، مخلوط همزده شده، به وسیله اسید کلریدریک ۱ نرمال یا اسید سولفوریک ۲۵ درصد V/V به حدود ۵/۵ تا ۶ رسانده شد و برای ۱۵ دقیقه در ۱۰ هزار rpm سانتریفیوژ شده و باقی مانده پس از دور ریختن مایع رویی سه بار به وسیله آب مقطر شسته (۵۰۰ میلی لیتر) و در نهایت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید (۹، ۲۱).

تعیین درجه جایگزینی هیدروکسی پروپیل در نشاسته هیدروکسی پروپیل سبب زمینی

ابتدا ۱۰۰ میلی گرم نشاسته هیدروکسی پروپیل در یک فلاسک حجمی ۵۰ میلی لیتری وزن شده و اسید سولفوریک رقیق (۲۵ میلی لیتر، ۱ مولار) به آن اضافه گردید. مخلوط حاصله در حمام آب جوش قرار گرفته تا نشاسته آن حل شود و سپس سرد و به وسیله آب مقطر به حجم رسانیده شد. یک میلی لیتر از محلول بدست آمده به فلاسک حجمی ۲۵ میلی لیتری درب دار منتقل شد. سپس فلاسک در آب سرد قرار گرفته و ۸ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ، در حالی که محلول همزده میشد، قطره قطره به آن اضافه گردید. سپس فلاسک ها ۳ دقیقه در حمام آب جوش قرار گرفت و پس از آن به یخچال منتقل شد تا کاملاً سرد شوند. سپس ۰/۶ میلی لیتر معرف نینهیدرین (۳ درصد نینهیدرین در ۵ درصد سدیم بی سولفیت) به آرامی به فلاسک ها اضافه و هم زده شد. سپس فلاسک‌ها به مدت ۱۰۰ دقیقه در حمام آب ۲۵ درجه سانتیگراد قرار گرفتند در مرحله بعد محلول ها به وسیله اسید سولفوریک غلیظ به حجم رسانیده شده و بدون اینکه همزده، چند بار سر و ته شدند. پس از ۵ دقیقه جذب محلول ها در طول موج ۵۹۰ نانومتر اندازه گیری شد. از نشاسته طبیعی سبب زمینی به عنوان شاهد آزمون استفاده گردید (۱).

از محلول پروپیلن گلیکول در محدوده ۱۰-۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر جهت تهیه نمودار استاندارد استفاده شد. از فاکتور تصحیح برای تبدیل وزن پروپیلن گلیکول به عامل هیدروکسی پروپیل استفاده گردید. درصد عامل هیدروکسی پروپیل HP از رابطه زیر بدست آمد.

$$\%HP = \frac{C \times 0.7763 \times 50}{W \times 10}$$

HP = میزان استخلاف هیدروکسی پروپیل

C = میزان پروپیلن گلیکول در محلول نمونه بدست آمده از نمودار استاندارد (میکروگرم)

W = وزن نمونه (میلی گرم)

تعیین میزان جذب آب

یک گرم نشاسته در لوله‌های سانتیفریوژ با حجم ۵۰ میلی لیتر که از قبل وزن شده ریخته شده و به هر لوله ۳۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده اضافه گردید. لوله‌های حاوی نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب گرم با دمای ۹۵°C قرار گرفته و مرتباً هم زده شدند. سپس با استفاده از آب سرد ظرف مدت ۵ دقیقه خنک شده تا به دمای محیط برسند. لوله‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در $g \times 700$ سانتیفریوژ شدند، در هر یک از نمونه‌ها مایع شفاف فوقانی تخلیه و رسوب ته لوله توزین شد. سپس با استفاده از فرمول زیر میزان جذب آب محاسبه گردید.

وزن خشک نشاسته اولیه / وزن رسوب ته لوله = جذب آب

۹-۳- تعیین قدرت تورم و انحلال پذیری

سوسپانسیون های ۲ درصدی از هر نشاسته در لوله فالکن ۵۰ میلی لیتری تهیه شدند. سپس برای جلوگیری از تبخیر احتمالی حین حرارت دهی، در بشر های مذکور به وسیله ورقه‌های آلومینیوم پوشانده شده و سوسپانسیون‌های ذکر شده در حمام آب شیکردار با دمای ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. پس از اتمام فرایند حرارتی، سوسپانسیون نشاسته با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای مدت ۱۵ دقیقه سانتیفریوژ شدند. سوپرناتانت به‌دقت جدا شده و در پتری دیش به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد خشک شد. همچنین، پس از جدا کردن سوپرناتانت، وزن گرانول‌های نشاسته متورم شده یادداشت شد. فاکتور قدرت تورم نشاسته‌ها از تقسیم وزن نمونه‌های متورم شده بر وزن خشک آن‌ها تعیین شد.

قدرت تورم = (وزن گرانول‌های متورم شده * ۱۰۰) / (وزن نمونه - وزن نشاسته حل‌شده)

پس از جمع آوری داده‌های قدرت تورم با دو تکرار، میزان وابستگی به دما با استفاده از معادله آربینوس-ایرینگ تعیین شد

(۲۳).

$$\ln(SP / SP_r) = \frac{-E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right]$$

که در آن SP و SP_r به ترتیب قدرت تورم و قدرت تورم مرجع (درصد)، E_a انرژی فعالسازی (kJ/mol)، R ثابت جهانی

گازها (kJ/mol K)، T دمای (K) و Tr دمای مرجع (50 C°) می‌باشد.

حلالیت نمونه‌های نشاسته بر اساس روش اسکوچ (۱۹۶۴) تعیین شد. ابتدا سوسپانسیون های ۲ درصد تهیه شده از هر نشاسته مطابق با روشی که در قسمت قدرت تورم ذکر شد، در حمام آب در دماهای ۷۵ و ۹۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد. بعد از سانتریفیوژ نمونه‌ها در ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای مدت ۱۵ دقیقه، مایع رویی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شده و باقیمانده وزن گردید. درصد حلالیت از روی نسبت وزن مایع رویی خشک شده و وزن خشک نشاسته اولیه تعیین شد.

درصد حلالیت = (وزن نمونه خشک شده در پتری دیش * ۱۰۰) / وزن نمونه

تعیین شفافیت خمیر بر اساس اسپکتروسکوپی

شفافیت خمیر بدست آمده از نشاسته‌های طبیعی و اصلاح شده بر اساس روش Lio و همکاران (۲۰۱۴) تعیین شد. ابتدا ۰/۰۵ گرم از هر نشاسته در ۵ میلی لیتر آب مقطر سوسپانسیون شده و در یک لوله آزمایش درب دار ریخته شد و در حمام آب ۹۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت به طوری که هر ۵ دقیقه چند بار همزده شد. سپس، دمای نمونه‌ها با قراردادن آنها زیر جریان شیر آب به دمای محیط رسانده شد. شفافیت خمیر با اندازه گیری درصد عبور نور در طول موج ۶۵۰ نانومتر اندازه گیری شد. از آب مقطر یون زدوده شده به عنوان نمونه شاهد استفاده شد.

اندازه گیری سینرزیس

برای تعیین میزان سینرزیس، سوسپانسیون ۵٪ وزنی- وزنی نشاسته در آب دیونیزه حاوی ۲۰۰ ppm آزید سدیم، در لوله درپنج دار تهیه شده و پس از یکنواخت شدن با همزن گردابی، توسط حمام آب گرم با دمای ۹۵°C و مدت ۳۰ دقیقه ژلاتینه شدن نشاسته انجام شد. در طی این مدت نمونه‌ها مرتباً هم زده شدند تا از رسوب آنها کف لوله سانتریفیوژ جلوگیری شود. پس از طی زمان پخت، لوله با مخلوط آب و یخ، نشاسته‌های ژلاتینه شده خنک شدند و ۱۰ گرم از هر نمونه به لوله سانتریفیوژی با وزن مشخص منتقل گردید. نمونه‌های نشاسته به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸- درجه سانتیگراد منجمد شدند و سپس یخ زدایی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت انجام شد. پس از یخ زدایی نمونه‌های نشاسته به مدت ۲۰ دقیقه و با سرعت ۱۰۰۰g سانتریفیوژ شدند و میزان خروج آب از نمونه به صورت درصدی از کل نمونه گزارش شد (۱).

۱۳-۳- بررسی پایداری در برابر انجماد و خروج از انجماد

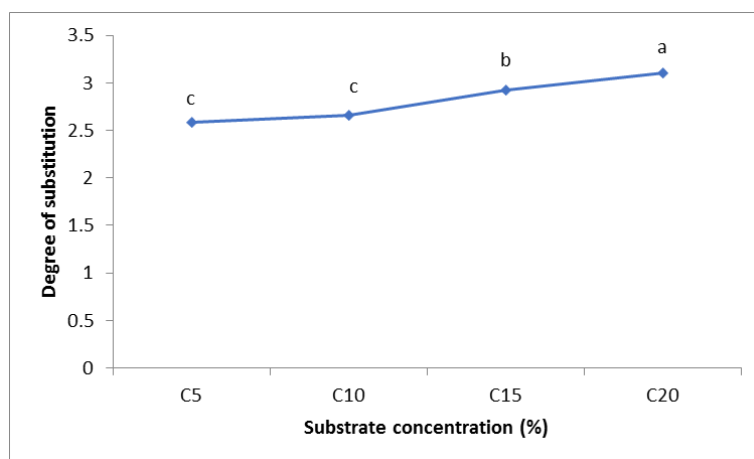
سوسپانسیون ۵ درصد نشاسته در آب دیونیزه محتوی ۲۰۰ ppm آزید سدیم درون بشر تهیه می شود. این مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط با همزن مکانیکی یکنواخت شده و سپس در حمام آب جوش به مدت ۲۰ دقیقه همراه با همزدن مکانیکی با سرعت ۱۶۰ rpm پخت انجام شد. خمیر تا دمای اتاق سرد گردیده و ۱۰ گرم از خمیر به لوله سانتریفیوژ از قبل توزین شده، منتقل شده و درون فریزر در دمای -۲۰°C به مدت ۲۴ ساعت منجمد شدند. خروج از انجماد در دمای ۳۰°C به مدت ۲ ساعت درون انکوباتور انجام شد. سیکل انجماد و رفع انجماد روز تکرار شده و هر مرتبه، لوله‌های سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه در ۸۰۰۰g

سانتریفیوژ شد و بقیه لوله‌ها به فریزر منتقل گردید. سینرسیس ژل بر حسب درصد آب جدا شده نسبت به وزن اولیه ژل تعیین شد (Lio و همکاران؛ ۲۰۱۴).

۱- اثر غلظت واکنشگر بر میزان جایگزینی (استخلاف)

شکل یک اثر غلظت واکنشگر را بر میزان جایگزینی نشان می‌دهد. این میزان بین ۲/۵۷ تا ۳/۱۰ متغیر بود. اخلاف معنی‌داری بین سطح پنج و ده درصد مشاهد نشد اما حاصل سطوح ۱۵ و ۲۰ درصد اختلاف معنی‌دار داشتند ($p < 0.05$). بر اساس نظر لاوال ۲۰۰۹، کارایی هیدروکسی پروپیل‌شدن به انتشار یا نفوذ عامل اتریفه‌کننده (پروپیلن اکسید) و کاتالیزور قلیایی (سود) در گرانول‌های نشاسته و واکنش پذیری بین اکسید پروپیلن و نوکلئوفیل الکلات نشاسته بستگی دارد.

نشاسته‌های بسیاری از منابع مختلف هیدروکسی پروپیل‌شده‌اند. این محصولات دارای خواص مشابه، اما نه یکسان هستند. با این حال، از آنجایی که ساختارهای گرانولی و مولکولی و خواص نشاسته‌های خام متفاوت است، جای تعجب نیست که واکنش‌پذیری آنها و خواص مشتقات هیدروکسی پروپیل‌شده آنها متفاوت باشد. هنگامی که نشاسته سیب‌زمینی و سیب‌زمینی شیرین تحت شرایط یکسان هیدروکسی پروپیل‌شدند، نشاسته سیب زمینی شیرین درجه جایگزینی کمی بالاتر (اما از نظر آماری بی‌معنی) داشت ((ژائو و همکاران ۲۰۱۲). با این حال، اثرات هیدروکسی پروپیل‌شدن بر نشاسته گندم و جو دوسر متفاوت بود (مجدوبی و همکاران ۲۰۱۴) و زمانی که نشاسته ذرت و ماش هر دو تیمار شده با آنزیم تحت شرایط یکسان هیدروکسی پروپیل‌شدند، میزان جایگزینی در نشاسته ذرت ۱۳ برابر بیشتر از ماش بود ((کریم و همکاران ۲۰۰۸).



شکل یک. اثر غلظت واکنشگر بر میزان جایگزینی، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی‌دار است.

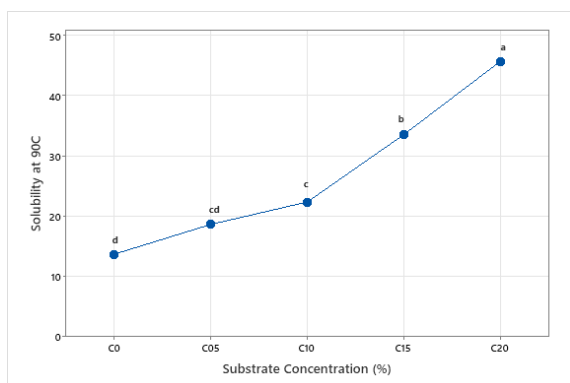
۲- اثر غلظت واکنشگر بر انحلال در آب

انحلال نشاسته در آب تحت تأثیر میزان آمیلوز و ساختار کریستالی گرانول‌های نشاسته قرار می‌گیرد. افزایش انحلال شاخصی است که با میزان تمایل ماکرومولکول‌ها برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب در ارتباط است. از این رو این شاخص با قدرت تورم همبستگی دارد، به طوری که افزایش انحلال با افزایش قدرت تورم رابطه مستقیم دارد. این ویژگی از آن

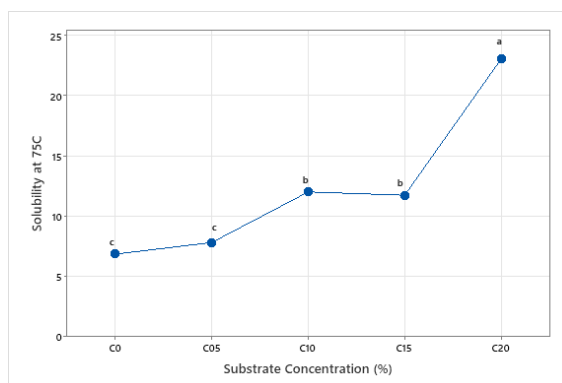
جهت قابل توجه است که به محققان اجازه می‌دهد شرایط ایده‌آل برای جذب آب توسط نشاسته را تعیین کنند. بهینه‌سازی جذب آب هنگام توسعه محصولات و کاربردهای جدید مبتنی بر نشاسته بسیار مهم است [جیوان، ۲۰۱۴].

آنالیز واریانس نشان داد اثر غلظت واکنشگر بر انحلال نشاسته معنی‌دار و افزایشی (شکل دو) بود به طور که در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد، میزان انحلال از ۶/۸۵ درصد در نمونه اولیه به ۲۳/۰۳ درصد پس از تیمار با غلظت ۲۰ درصد رسید.

الف



ب



شکل دو. اثر غلظت واکنشگر بر انحلال در دمای ۷۵ درجه (الف) و ۹۰ درجه (ب) سانتیگراد، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی‌دار است.

نتایج به دست آمده حاکی از افزایش حلالیت نشاسته هیدروکسی پروپیل شده نسبت به نشاسته طبیعی است. به نظر می‌رسد ورود گروه‌های هیدروکسی پروپیل حجیم و آبدوست به ساختار مولکول نشاسته سبب کاهش پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی مولکول‌های نشاسته و تضعیف مولکول آن می‌شود که این موضوع نفوذ مولکول‌های آب را به گرانول‌های نشاسته افزایش می‌دهد و در نتیجه افزایش حلالیت این نمونه را به دنبال دارد [لیو، ۲۰۲۲]. کائور و همکاران ۲۰۰۴، در مطالعه خود دلیل حلالیت بالاتر نشاسته‌های سیب‌زمینی هیدروکسی پروپیل شده نسبت به نشاسته طبیعی را تمایل کمتر شاخه‌های نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل در پیوند با یکدیگر بدلیل بزرگی این استخلاف و تمایل بالا در ترکیب شدن با مولکول‌های آب به دلیل وجود گروه هیدروکسیل در این نشاسته اصلاح شده بیان کردند.

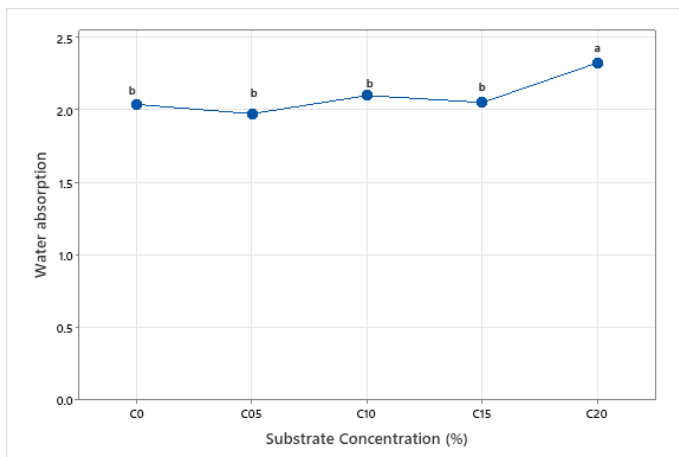
از سوی دیگر نتایج نشان داد افزایش دما باعث افزایش معنی‌دار حلالیت نشاسته گردید (شکل یک). که این افزایش حلالیت، احتمالاً به دلیل این است که افزایش دما باعث شکسته شدن پیوند در ساختار کریستالی نشاسته می‌شود و تقویت پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و آمیلوز و آمیلوپکتین را به دنبال دارد [ژانگ، ۲۰۲۲]. از طرف دیگر احتمالاً افزایش دما باعث

افزایش تحرک و افزایش انرژی مولکول‌های آب می‌گردد و در نتیجه، نفوذ آب را به درون گرانول‌های نشاسته افزایش می‌دهد و با ذوب کریستال‌های نشاسته افزایش جذب آب را به دنبال دارد. نتایج تحقیق شن و همکاران (۲۰۲۱) نشان داد که افزایش دما از ۵۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد موجب افزایش تحرک مولکول‌های نشاسته شده و انتشار و اتصال آب در گرانول‌ها را تسهیل می‌کند. همچنین، مولکول‌های آب می‌توانند به دنبال ژلاتینه شدن به راحتی به مولکول‌های نشاسته نفوذ کنند.

۳- اثر غلظت واکنشگر بر جذب آب نشاسته

نشاسته‌ای که در حضور آب گرم می‌شود دچار شکستن پیوندهای بین مولکولی می‌شود که منجر به تشکیل مکان‌های هیدراتاسیون جدید می‌شود و در نتیجه باعث تورم گرانول‌ها می‌شود. گرم شدن و تورم بیشتر گرانول منجر به ژلاتینه شدن می‌شود. بنابراین ظرفیت جذب آب به بزرگی برهمکنش‌های بین زنجیره‌های نشاسته‌ای در حوزه آمورف و کریستالی مربوط می‌شود [ژو، ۲۰۱۴]. از طرف دیگر، انحلال در آب نشان دهنده میزان انحلال گرانول‌های نشاسته در حین گرم شدن به دلیل تورم و ژلاتینه شدن است [ژانگ، ۲۰۱۴]. بر اساس نظر جوادیان و همکاران ۲۰۲۱، مقدار یا قدرت جذب آب نشان دهنده ظرفیت هیدراتاسیون و سرعت واکنش بین زنجیره‌های نشاسته‌ای در نواحی آمورف و نواحی کریستالی است.

نتایج نشان داد هیدروکسی پروپیل‌شدن دار شدن نشاسته در حضور ۲۰ درصد واکنشگر سبب افزایش معنی‌دار ($p < 0.05$) ظرفیت جذب آب این گروه نشاسته‌های اصلاح شده نسبت به نشاسته طبیعی شد. در غلظت‌های کمتر واکنشگر این پدیده مشاهده نگردید (شکل سه). افزایش جذب آب نشاسته هیدروکسی پروپیل‌شده به این دلیل است که بر اثر ورود گروه‌های هیدروکسی پروپیل به زنجیره‌های نشاسته، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی از بین تضعیف می‌شوند و در نتیجه جذب آب گرانول‌ها افزایش می‌یابد. همچنین جذب بیشتر آب در نشاسته هیدروکسی پروپیل‌شده نیز به ماهیت آبدوست گروه‌های هیدروکسی پروپیل مربوط می‌شود [پال، ۲۰۰۲]. محبوب و همکاران (۲۰۲۱) افزایش ظرفیت نگهداری آب نشاسته سورگوم را با ورود گروه‌های هیدروکسی پروپیل به ساختار نشاسته مرتبط دانستند. افزایش درصد جذب آب نشاسته‌های مختلف به دلیل فرایند هیدروکسی پروپیل‌شدن توسط محققان مختلف گزارش شده است [کاریم، ۲۰۰۸ و پارک، ۲۰۲۰].



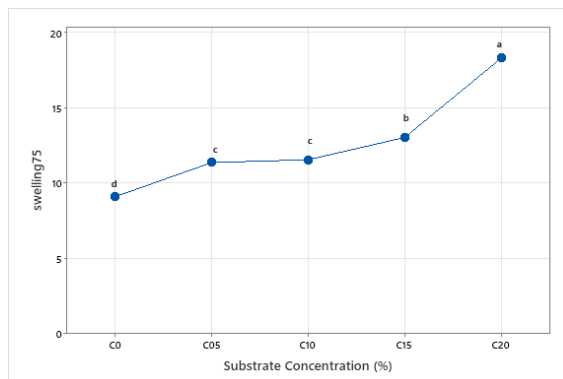
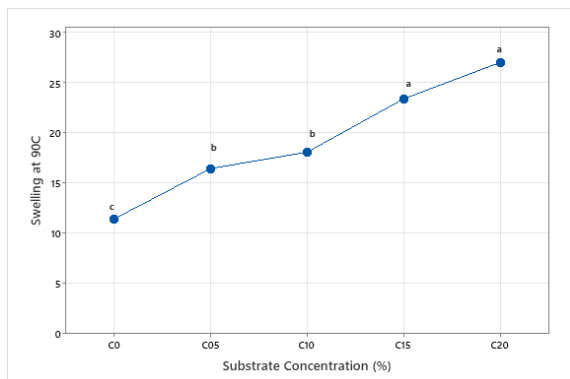
شکل سه. اثر غلظت واکنشگر بر جذب آب نشاسته، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی دار است.

۴- اثر غلظت واکنشگر بر قدرت تورم

شکل چهار تغییرات قدرت تورم نشاسته طبیعی و اصلاح شده را در دماهای ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است، قدرت با افزایش غلظت واکنشگر و دما افزایش یافته است. نتایج آماری نیز نشان داد اثر افزایش غلظت واکنشگر بر قدرت تورم معنی دار ($p < 0.05$) بود. قدرت تورم نشاسته هیدروکسی پروپیل شده نسبت به نشاسته طبیعی افزایش یافت. چرا که ورود گروه های هیدروکسی پروپیل سبب کاهش نیروی پیوندهای مولکولی نشاسته و حضور بیشتر مولکول های آب در بین مولکول نشاسته می شود و در نتیجه قدرت تورم را افزایش می یابد. از طرف دیگر با افزایش درجه جایگزینی به دلیل افزایش گروه های هیدروکسی پروپیل بیشتر به ساختار نشاسته قدرت تورم افزایش پیدا می کند.

سینگ و همکاران (۲۰۰۷) بیان کردند بزرگ بودن استخلاف هیدروکسی پروپیل و وجود گروه هیدروکسیل در این مولکول به کاهش نیروی تجمعی کمک می کند. کائور و همکاران (۲۰۰۴) با مطالعه قدرت تورم نشاسته سیب زمینی نشان دادند هیدروکسی پروپیل شدن نشاسته سیب زمینی میزان قدرت تورم آن افزایش می یابد به طوری که بین درصد هیدروکسی پروپیل شدن و میزان قدرت تورم نشاسته همبستگی مثبتی وجود دارد. مطالعه چوی و کر (۲۰۰۳) با استفاده از تکنیک $H1\ NMR$ نشان داد که میزان جذب آب در نشاسته های هیدروکسی پروپیل گندم بیشتر از نشاسته های طبیعی است و این شاخص با افزایش درصد جایگزینی گروه هیدروکسی پروپیل افزایش می یابد.

افزایش دما سبب افزایش تحرک و افزایش انرژی مولکول های آب شده که این افزایش تحرک و انرژی مولکول های آب و نفوذ آن به درون گرانول های نشاسته را تسهیل می کند [لاوال، ۲۰۰۵]. نتایج مطالعه شن و همکاران (۲۰۲۱)، نیز نشان داد که با افزایش دما از ۵۰ به ۹۰ درجه سانتی گراد به دلیل تضعیف پیوندهای هیدروژنی در گرانول های نشاسته، نفوذ آب به درون گرانول های نشاسته را تسهیل کرد. این موضوع توضیحی بر افزایش تورم نشاسته در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد نسبت به دمای ۷۵ درجه سانتی گراد (شکل دو) به شمار می رود.



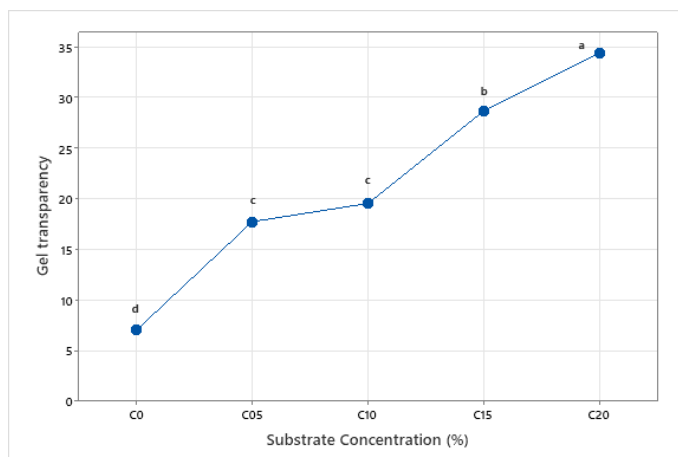
شکل چهار. اثر غلظت واکنشگر بر تورم در دمای ۷۵ درجه (الف) و ۹۰ درجه (ب) سانتیگراد، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی دار است.

۵- اثر غلظت واکنشگر بر شفافیت ژل نشاسته

شفافیت ژل نشاسته به توانایی نور برای عبور از آن بدون پراکندگی یا جذب قابل توجه، اشاره دارد. این پارامتر معمولاً با استفاده از تکنیک‌هایی مانند عبور نور اندازه گیری می‌شود که در آن درصد نوری که از ژل نشاسته عبور می‌کند محاسبه می‌شود. میزان این پارامتر برای ظاهر و عملکرد محصولات مبتنی بر نشاسته بسیار مهم است. عبور نور ژل‌های نشاسته ارتباط نزدیکی با انحلال نشاسته دارد [بلوپرز، ۱۹۹۸]. شفافیت بالای ژل نشاسته نشان دهنده تورم کامل گرانول‌های آن است. شیائو و همکاران (۲۰۱۲) اظهار کردند که شفافیت ژل با تخریب گرانول‌های نشاسته متورم افزایش می‌یابد. بر اساس نظر کریگ و همکاران ۱۹۸۹، نشاسته‌هایی با شفافیت ژل بالاتر یا عبور نور بیشتر را می‌توان در نوشیدنی‌های شفاف و پرکننده‌ها به کار برد در حالی که ژل نشاسته‌ای مات را می‌توان در سس‌های سالاد استفاده کرد.

شکل پنج اثر غلظت واکنشگر را بر شفافیت ژل نشاسته نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با افزایش غلظت واکنشگر، شفافیت ژل نشاسته به طور معنی دار ($p < 0.05$) افزایش یافت. افزایش این پارامتر را می‌توان به دافعه بین مولکولی و درون مولکولی در میان گروه‌های هیدروکسی پروپیل حجیم نسبت داد [لاوال، ۲۰۱۱]. به طور مشابه در دیگر تحقیقات نیز شفافیت ژل نشاسته سیب‌زمینی، آمارانت ذرت و نشاسته کاساوا پس از هیدروکسی پروپیل‌شدن افزایش یافت [پال، ۲۰۰۲ و جیوتی، ۲۰۰۷]. از طرف دیگر در تمامی نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده با افزایش درجه جایگزینی، شفافیت به طور معنی داری افزایش یافت که این امر را می‌توان به کاهش برهمکنش بین زنجیره‌های نشاسته مرتبط دانست [محبوب، ۲۰۲۱ و کیبار، ۲۰۲۳].

مطالعه شیخ و همکاران ۲۰۲۰ نشان داد تیمار دوگانه هیدولیز اسیدی-هیدروکسی پروپیل‌شدن سبب افزایش درصد عبور نور ژل نشاسته‌های ذرت و سورگوم اصلاح شده نسبت به نشاسته طبیعی شد. وجود گروه‌های حجیم هیدروکسی پروپیل از طریق ممانعت فضایی سبب افزایش شفافیت ژل می‌شود. به طور مشابه، حضور گروه‌های حجیم هیدروکسی پروپیل شده مسئول مهار زنجیره‌های آمیلوز در طول زمان نگهداری بود و در نتیجه سرعت رتروداسیون را کاهش داد.



شکل پنج. اثر غلظت واکنشگر بر شفافیت ژل نشاسته (درصد عبور نور)، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی دار است.

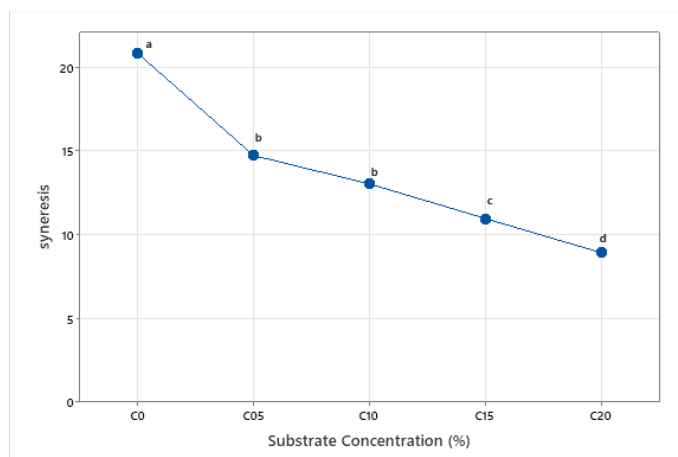
۶- اثر غلظت واکنشگر بر سینرسیس ژل نشاسته

پایداری خمیرهای نشاسته را می‌توان با مقادیر سینرسیس آنها نشان داد. سینرسیس مقدار آبی را نشان می‌دهد که از گرانول‌های نشاسته پس از ذخیره سازی در دمای یخچال جدا می‌شود [وانگ، ۲۰۱۵]. مقادیر بالاتر سینرسیس نشان دهنده پایداری کمتر ژل نشاسته و میزان بالاتر رتروگراداسیون نشاسته می‌باشد [لیو، ۲۰۱۴]. به طور غیرمستقیم، خواص رتروگراداسیون و سینرسیس نشاسته تحت تاثیر آرایش ساختاری زنجیره‌های نشاسته در نواحی آمورف و کریستالی گرانول‌های نشاسته قرار می‌گیرد [هانگ، ۲۰۲۴]. همچنین افزایش گروه‌های هیدروکسی پروپیل آبدوست در ساختار مولکول نشاسته می‌تواند ظرفیت نگهداری آب مولکول‌های نشاسته را افزایش داده و سینرسیس را در این گروه نشاسته‌های اصلاح شده کاهش دهند.

نتایج نشان داد اعمال تیمار اصلاحی هیدروکسی پروپیل‌شدن بر نشاسته طبیعی سبب کاهش معنی‌دار ($p < 0.05$) سینرسیس نشاسته نسبت به نشاسته طبیعی شد (شکل شش). سینرسیس به دلیل بازآرایی و پیوند متعاقب آن بین آمیلوپکتین و آمیلوز است اما ایجاد گروه‌های هیدروکسی پروپیل متصل به آمیلوپکتین و آمیلوز در طول فرایند هیدروکسی پروپیل‌شدن یک ممانعت فضایی ایجاد می‌کند که این پدیده از نزدیک شدن بیش از حد زنجیره‌ها به یکدیگر جلوگیری می‌کند و در نتیجه این گروه‌های هیدروکسی پروپیل سبب کاهش سینرسیس در طول مدت نگهداری می‌شود [راپیندر، ۲۰۰۷]. از طرف دیگر با افزایش درصد پروپیلن اکساید افزوده شده به سوسپانسیون (۵ تا ۲۰ درصد) به دلیل افزایش درجه جایگزینی سبب کاهش بیشتر درصد سینرسیس گردید بنابراین یک رابطه معکوس میان افزایش درجه جایگزینی و درصد سینرسیس وجود دارد.

کائور همکاران ۲۰۰۴ نیز بیان کردند که هیدروکسی پروپیل‌شدن به طور قابل توجهی باعث کاهش سینرسیس در ژل‌های نشاسته شد و هیچ رتروگراداسیون در ژل‌های نشاسته هیدروکسی پروپیل‌شده حتی پس از ۵ روز نگهداری در دمای ۴ درجه سانتیگراد

مشاهده نشد. غلامپور و همکاران ۲۰۲۲ در مطالعه خود به بررسی اثر اصلاح دوگانه (هیدرولیز اسیدی-هیدروکسی پروپیل‌شدن) بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، مورفولوژیکی، حرارتی، خمیری شدن و رتروگراسیون نشاسته ساگو، پرداختند. این مطالعه نشان داد که هیدرولیز اسیدی سبب افزایش درجه جایگزینی می‌شود و از همین طریق سینرسیس نشاسته‌های اصلاح شده دوگانه (هیدرولیز اسیدی-هیدروکسی پروپیل‌شدن) را نسبت به تیمار یگانه (هیدروکسی پروپیل‌شدن) کاهش می‌دهد.



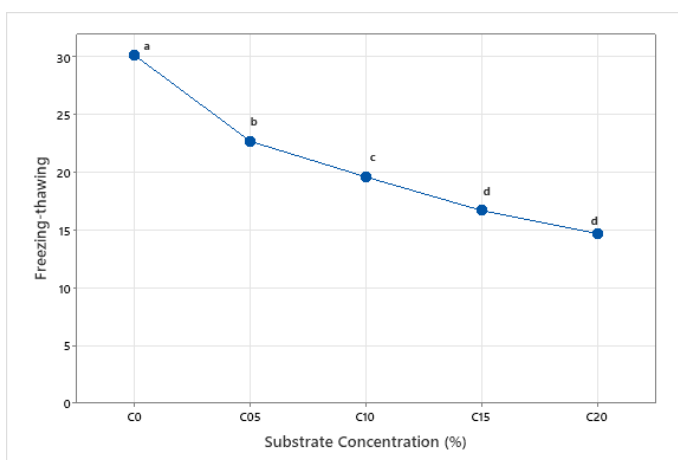
شکل ۷. اثر غلظت واکنشگر بر سینرسیس ژل نشاسته، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی‌دار است.

۷- اثر غلظت واکنشگر بر پایداری انجماد - ذوب

پایداری محصولات غذایی حاوی نشاسته در طول فرایند انجماد و ذوب یک ویژگی مهم است که بر خواص بافتی آنها تأثیر می‌گذارد. در هنگام انجماد، آب موجود در نشاسته به یخ تبدیل می‌شود و در حین ذوب، آب حاصل به راحتی از ماتریکس خارج می‌شود که به عنوان سینرسیس شناخته می‌شود. جداسازی فاز منجر به پیوند مجدد و تبلور مجدد زنجیره‌های نشاسته می‌شود. از این‌رو، انجماد و ذوب مکرر باعث جدا شدن فاز و در نتیجه، سینرسیس و رتروگراسیون می‌شود [پونیا، ۲۰۲۴]. بر اساس نظر تانگ و کوپلند ۲۰۰۷، افزایش اتصال مولکولی بین زنجیره‌های نشاسته در دمای پایین باعث خروج آب از ساختار ژل و سینرسیس در ژل‌ها طی انجماد-ذوب می‌شود. میزان آمیلوپکتین، سرعت کریستال شدن آمیلوپکتین در طول ذخیره‌سازی و توزیع زنجیره‌های آمیلوپکتین همگی بر انجماد تأثیر دارند. پایداری ذوب گرانول‌های نشاسته، معیاری از تمایل گرانول‌های نشاسته به رتروگراسیون می‌باشد [کونکالو، ۲۰۱۴]. مطالعه جعفری و کوچکی ۲۰۲۴ نشان داد که بیشترین مقدار آب در طول اولین چرخه انجماد و ذوب آزاد می‌شود.

نتایج نشان داد هیدروکسی پروپیل‌شدن نشاسته طبیعی سبب کاهش معنی‌دار ($p < 0.05$) آب خروجی از گرانول‌های نشاسته در طی چرخه انجماد و ذوب نشاسته اصلاح‌شده نسبت به نشاسته طبیعی شد (شکل هفت). عنوان شده است که این تیمار با افزایش ظرفیت اتصال به آب یا جلوگیری از اتصال زنجیره نشاسته از طریق گروه‌های هیدروکسی پروپیل حجیم متصل شده به ساختار نشاسته سبب افزایش پایداری انجماد-ذوب گرانول‌های نشاسته می‌شود [کار، ۲۰۲۴].

مجدوبی و همکاران ۲۰۱۴ نیز مشاهده کردند که پس از هیدروکسی پروپیل‌شدن، درصد آب خروجی از گرانول‌های نشاسته در طی چرخه انجماد و ذوب نمونه‌ها به طور قابل توجهی کاهش یافت. این محققین بیان کردند که رتروگراسیون گسترده در طول نگهداری منجمد نشان دهنده پایداری ضعیف نشاسته‌های طبیعی در طول چرخه‌های انجماد و ذوب می‌باشد که ورود گروه‌های هیدروکسی پروپیل می‌تواند کاهش نیروهای اتصال درون و بین مولکول‌های نشاسته را به دنبال داشته باشد. از سوی دیگر در شرایط انجماد و ذوب، ژل نشاسته طبیعی بافتی اسفنج مانند داشت و مقدار زیادی آب از خود آب از دست می‌داد درحالی که ژل نشاسته هیدروکسی پروپیل شده نرم تر، الاستیک تر بود و آب کمتری از دست می‌داد.



شکل هفت. اثر غلظت واکنشگر پایداری انجماد - ذوب نشاسته، حروف مشترک نشانه عدم تغییر معنی‌دار است.

1. Fouladi E, Nafchi AM. Effects of acid-hydrolysis and hydroxypropylation on functional properties of sago starch. *Int J Biol Macromol*. 2014;68:251–7.
2. Gunaratne A, Hoover R. Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydr Polym*. 2002;49(4):425–37.
3. Kavitha R, BeMiller JN. Characterization of hydroxypropylated potato starch. *Carbohydr Polym*. 1998;37(2):115–21.
4. Ratnayake WS, Jackson DS. Phase transition of cross-linked and hydroxypropylated corn (*Zea mays* L.) starches. *LWT-Food science and technology*. 2008;41(2):346–58.
5. Zhu J, Li L, Chen L, Li X. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. *Food Hydrocoll*. 2012;29(1):116–22.
6. Woo K, Seib PA. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. *Carbohydr Polym*. 1997;33(4):263–71.
7. Hirsch JB, Kokini JL. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chem*. 2002;79(1):102–7.
8. Chen YF, Kaur L, Singh J. Chapter 7 – Chemical Modification of Starch. In 2018. Available from: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:103395172>
9. Gunaratne A, Corke H. Effect of hydroxypropylation and alkaline treatment in hydroxypropylation on some structural and physicochemical properties of heat-moisture treated wheat, potato and waxy maize starches. *Carbohydr Polym*. 2007;68(2):305–13.
10. Acquarone VM, Rao MA. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carbohydr Polym*. 2003 Mar 1;51(4):451–8.
11. Sang Y, Bean S, Seib PA, Pedersen J, Shi YC. Structure and Functional Properties of Sorghum Starches Differing in Amylose Content. *J Agric Food Chem* [Internet]. 2008 Aug 13 [cited 2024 Sep 26];56(15):6680–5. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf800577x>
12. Singh J, Kaur L, McCarthy OJ. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocoll*. 2007;21(1):1–22.
13. Lim S, Seib PA. Location of Phosphate Esters in a Wheat Starch Phosphate by ³¹P-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Cereal Chem*. 1993;70:145.
14. Perera C, Hoover R, Martin AM. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Research International*. 1997;30(3–4):235–47.

15. Lawal OS. Starch hydroxyalkylation: Physicochemical properties and enzymatic digestibility of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocoll.* 2009;23(2):415–25.
16. Shi X, BeMiller JN. Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch. *Carbohydr Polym.* 2000;43(4):333–6.
17. Rosalina I, Bhattacharya M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. *Carbohydr Polym.* 2002;48(2):191–202.
18. Bertolini AC, Souza E, Nelson JE, Huber KC. Composition and reactivity of A-and B-type starch granules of normal, partial waxy, and waxy wheat. *Cereal Chem.* 2003;80(5):544–9.
19. Choi SG, Kerr WL. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ¹H NMR. *LWT-Food Science and Technology.* 2003;36(1):105–12.
20. Kaur L, Singh N, Singh J. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydr Polym.* 2004;55(2):211–23.
21. Van Hung P, Morita N. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules. *Carbohydr Polym.* 2005 Jan 10;59(2):239–46.
22. Olayinka FS, Olayinka OO, Olu-Owolabi BI, Adebawale KO. Effect of chemical modifications on thermal, rheological and morphological properties of yellow sorghum starch. *J Food Sci Technol* [Internet]. 2015 Dec 1 [cited 2024 Sep 26];52(12):8364–70. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-015-1891-3>
23. Hazarika BJ, Sit N. Effect of dual modification with hydroxypropylation and cross-linking on physicochemical properties of taro starch. *Carbohydr Polym.* 2016 Apr 20;140:269–78.
24. Wang Y, Wang L. Effects of modification sequence on structures and properties of hydroxypropylated and crosslinked waxy maize starch. *Starch-Stärke.* 2000;52(11):406–12.
25. Kittipongpatana OS, Kittipongpatana N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. *LWT-Food Science and Technology.* 2011;44(8):1766–73.
26. علیرضا ی، سیدمحمدعلی ر، محبت م، عبدالرضا ن، محمدرضا ات. برخی خصوصیات فیزیکیوشیمیایی و رئولوژیکی نشاسته های فسفریله و هیدروکسی پروپیله گندم.
27. Senanayake S, Gunaratne A, Ranaweera K, Bamunuarachchi A. Effect of hydroxypropylation on functional properties of different cultivars of sweet potato starch in Sri Lanka. *Int J Food Sci.* 2014;2014(1):148982.
28. Shen Y, Yao Y, Wang Z, Wu H. Hydroxypropylation reduces gelatinization temperature of corn starch for textile sizing. *Cellulose.* 2021;28:5123–34.

