

برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی نشاسته های فسفریله و هیدروکسی پروپیل گندم

علیرضا یوسفی^۱، سید محمد علی رضوی^{۲*}، محبت محبی^۳، عبدالرضا نوروزی^۴،
محمدرضا اکبرزاده توتونچی^۵

۱- دانشجوی دکتری مهندسی علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد مهندسی علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار مهندسی علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۴- دانشیار تغذیه، گروه علوم تغذیه دانشگاه علوم پزشکی مشهد

۵- استاد مهندسی برق، گروه برق دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۱۰)

چکیده

اصلاح شیمیایی نشاسته از متداولترین روش های مورد استفاده جهت بهبود خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن می باشد. در این تحقیق نشاسته های فسفریله و هیدروکسی پروپیل با درصد های جایگزینی به ترتیب ۰/۰۹۶ و ۲/۱۰۶ درصد از نشاسته طبیعی گندم تولید شدند و برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و رئولوژیکی آن ها در مقایسه با نشاسته طبیعی ارزیابی گردید. تغییرات شیمیایی ایجاد شده در نتیجه هیدروکسی پروپیل و فسفریله کردن نشاسته گندم به وسیله طیف سنجی FT-IR تایید شد. نتایج افتراق سنجی اشعه ایکس نمونه ها نشان داد 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 نشاسته ها با دما نشان داد که نشاسته طبیعی گندم دارای بیشترین ($E_a=46/111$) و نشاسته هیدروکسی پروپیل آن دارای کمترین ($E_a=26/603$) حساسیت دمایی می باشد. در بررسی مشابه مربوط به شاخص حلالیت، نشاسته های طبیعی و فسفریله گندم به ترتیب بیشترین ($E_a=77/674$) و کمترین ($E_a=44/478$) حساسیت دمایی را نشان دادند. نتایج بررسی تغییرات شفافیت خمیر نشاسته ها 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 می گردد ($p<0/05$). از بین مدل های رئولوژیکی مستق از زمان استفاده شده، مدل هرشل بالکلی بهترین نتیجه را جهت توصیف خصوصیات جریان نمونه های نشاسته دارا بود.

کلید واژگان: نشاسته، طیف سنجی، قدرت تورم، شفافیت خمیر، رئولوژی

* مسئول مکاتبات: s.razavi@um.ac.ir

۱- مقدمه

در بین کربوهیدرات های پلیمری، نشاسته به دلیل کاربرد های فراوان و خواص ویژه اش بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. نشاسته خصوصیات بافتی بسیاری از مواد غذایی را بهبود می دهد و از این جهت بطور گسترده ای در صنایع غذایی به عنوان قوام دهنده، پایدارکننده سیستم کلوئیدی، عامل تولید ژل، عامل تولید کننده حجم و نگهدارنده آب مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. سالانه حدود ۵۸ میلیون تن نشاسته تولید می شود که ۴۶ میلیون تن آن از ذرت، ۴/۶ میلیون تن از گندم، ۳/۵ میلیون تن از سیب زمینی و بقیه از برنج و ریشه کاساوا تولید می شود [۲].

ویژگی های فیزیکوشیمیایی و خصوصیات عملکردی سیستم های غذایی حاوی نشاسته با تغییر منشا بیولوژیکی آن تغییر می کند [۳]. در این میان نشاسته های گندم، ذرت، برنج و سیب زمینی به دلیل خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاصشان، کانون بیشترین توجه بوده اند [۴]. نشاسته طبیعی به عنوان یک تثبیت کننده و تنظیم کننده بافت خوب در صنایع غذایی شناخته می شود، اما برخی ویژگی های مربوط به آن مانند مقاومت کم به برش، دما و تجزیه دمایی و همچنین تمایل زیاد به پسروری (رتروگراداسیون)^۱ سبب محدودیت استفاده از آن شده است.

اصلاح نشاسته که شامل تغییر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نشاسته طبیعی می شود، می تواند آن را برای کاربرد غذایی خاصی مناسب سازد [۵]. اصلاح نشاسته معمولاً از طریق ایجاد مشتقی از آن به وسیله اتری کردن، استری کردن، ایجاد اتصالات عرضی؛ شکستن آن از طریق تجزیه اسیدی، آنزیمی یا به وسیله اکسید کردن آن و در نهایت تجزیه فیزیکی با استفاده از حرارت و رطوبت صورت می گیرد [۱]. اصلاح شیمیایی نشاسته شامل ایجاد گروه های عاملی بر روی مولکول های نشاسته می شود که در نتیجه آن تغییرات شگرفی در خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن مانند تغییر رفتار ژلاتینه شدن، خمیری شدن و پسروری صورت می گیرد [۶ و ۷]. هیدروکسی پروپیل کردن و فسفریله کردن (ایجاد اتصالات عرضی) نشاسته از مهمترین روش های اصلاح نشاسته می باشند. گروه های هیدروکسی پروپیل مانع از پسروری و خروج آب از ژل تولید شده (سینرسیس) می شوند. ایجاد

اتصالات عرضی در نشاسته به وسیله فسفریله کردن آن سبب می شود که مقاومت گرانول های نشاسته به تورم، شرایط اسیدی، دمای بالا و تنش برشی افزایش یابد. هنگامی که سوسپانسیون نشاسته حرارت داده می شود، تورم نشاسته و حل شدن پلیمر های آن روی می دهد که این امر سبب می شود که هم خصوصیت فاز پیوسته و هم فاز پراکنده تغییر کند [۸]. لی^۲ و یه^۳ [۹]، دریافتند که با افزایش دمای حرارت دهی، تورم گرانول های نشاسته نیز افزایش می یابد. همچنین آنان بیان کردند که اندازه گرانول های برخی از نشاسته ها تاثیر مثبتی بر قدرت تورم آن ها دارد، بطوریکه گرانول های کوچک جو بیشترین قدرت تورم را دارند. کیم^۴ و سیب^۵ [۱۰]، دریافتند که نشاسته های گندم دارای قدرت تورم بالاتر در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد، کیفیت بهتری را از لحاظ مصرف خوراکی در نودلهای سرخ شده فوری ایجاد می کنند. نشاسته های مومی فسفریله شده در مقایسه با نشاسته های طبیعی یا نسبتاً مومی دارای مقاومت دمایی و برشی بیشتری بودند [۱۱]. ماندالا^۶ و بایاس^۷ [۸]، گزارش کردند که استفاده از صمغ زانتان در ترکیب با نشاسته گندم سبب کاهش حلالیت و قدرت تورم نشاسته گندم حین حرارت دهی در دو زمان ۵ و ۳۰ دقیقه می شود. لوپز^۸ و همکاران (۲۰۱۰) [۱۲]، بیان کردند که استیله کردن و هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته ذرت سبب افزایش قدرت تورم این نشاسته می شود و همچنین دمای ژلاتینه شدن و آنتالپی آن را کاهش می دهد.

هدف از این تحقیق تولید نشاسته های هیدروکسی پروپیل و فسفریله گندم (به عنوان بزرگترین منبع تولید نشاسته در کشور) و بررسی برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی آن در مقایسه با نشاسته طبیعی گندم بود. از نکات قابل توجه این تحقیق که در سایر تحقیقات مشابه بسیار کم به آن پرداخته شده، مدلسازی و مقایسه میزان وابسته به دما بودن پارامتر های قدرت تورم و حلالیت نشاسته های مورد مطالعه بود.

2. Li
3. Yeh
4. Kim
5. Seib
6. Mandala
7. Bayas
8. Lopez

1. Retrogradation

۲- مواد و روش ها

تولید نشاسته هیدروکسی پروپیل گندم

ابتدا ۱۰۰ گرم از نشاسته گندم در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به صورت سوسپانسیون تهیه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر پروپیلن اکسید به مخلوط اضافه گردید و فوراً ظرف به شدت همزده شد. پس از این مرحله pH مخلوط تهیه شده به وسیله سود ۱ نرمال بر روی ۱۱/۵ تنظیم شد و سپس به مدت ۴۰ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه در انکوباتور شیکر دار همزده شد. پس از پایان این مرحله pH مخلوط همزده شده، به وسیله اسید کلریدریک ۱ نرمال به حدود ۶-۷ رسانیده شد و سپس مخلوط حاصله سه بار به وسیله آب مقطر (هر بار ۵۰۰ میلی لیتر) شسته شد و در نهایت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز در آن خشک گردید [۱۳].

تولید نشاسته فسفریله گندم

ابتدا ۱۰۰ گرم از نشاسته گندم در ۱۴۰ میلی لیتر آب مقطر به صورت سوسپانسیون تهیه شد. سپس مخلوط سدیم تری متافسفات (STMP) و سدیم تری پلی فسفات (STPP) (۹۹/۱ درصد وزنی/وزنی، ۴ گرم) به این مخلوط اضافه شده و pH نهایی مخلوط به وسیله سود ۱ نرمال بر روی ۱۱ تنظیم شد. این مخلوط در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت و با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه در انکوباتور شیکر دار همزده شد. پس از پایان این مرحله pH مخلوط همزده شده به وسیله اسید کلریدریک ۱ نرمال به حدود ۶-۷ رسانیده شد و سپس مخلوط حاصله سه بار به وسیله آب مقطر (هر بار ۵۰۰ میلی لیتر) شسته شد و در نهایت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز در آن خشک گردید [۱۳].

مقدار رطوبت انواع نشاسته ها

برای تعیین میزان رطوبت نمونه های نشاسته از دستگاه آون استفاده شد و نمونه ها در دمای ۱۰۵ °C به وزن ثابت رسیدند و از طریق معادله ذیل، میزان رطوبت محاسبه گردید [۱۴].

$$MC = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (۱)$$

که در آن MC^۹ (درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب)، A وزن اولیه نمونه ها قبل از خشک شدن و B وزن نمونه ها پس از خشک شدن و رسیدن به وزن ثابت می باشد.

تعیین درجه جایگزینی هیدروکسی پروپیل در نشاسته هیدروکسی پروپیل گندم

ابتدا ۱۰۰ میلی گرم نشاسته هیدروکسی پروپیل در یک فلاسک حجمی ۵۰ میلی لیتری وزن شد و اسید سولفوریک رقیق (۲۵ میلی لیتر، ۱ مولار) به آن اضافه گردید. مخلوط حاصله در حمام آب جوش قرار گرفت تا نشاسته آن حل شود و سپس سرد گردید 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 گرفت و ۸ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ قطره قطره به آن اضافه گردید، در حالی که محلول همزده می شد. سپس فلاسک ها دقیقاً ۳ دقیقه در حمام آب جوش قرار گرفتند و پس از آن به یخچال منتقل شدند تا کاملاً سرد شوند. سپس ۰/۶ میلی لیتر معرف نینهدرین (۳ درصد نینهدرین در ۵ درصد سدیم بی سولفیت) به آرامی به فلاسک ها اضافه و همزده شدند و سپس فلاسک ها 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 شوند، چند بار سر و ته شدند. آنگاه پس از ۵ دقیقه جذب محلول ها در طول موج ۵۹۰ نانومتر اندازه گیری شد و از نشاسته طبیعی گندم به عنوان شاهد آزمون استفاده گردید. از محلول پروپیلن گلیکول در محدوده ۵۰-۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر جهت تهیه نمودار استاندارد استفاده شد. از فاکتور ۰/۷۷۶۳ برای تبدیل وزن پروپیلن گلیکول به عامل هیدروکسی پروپیل استفاده گردید. درصد عامل هیدروکسی پروپیل (%HP) از رابطه زیر بدست آمد [۱۵]:

$$\%HP = \frac{C \times 0.7763 \times 50}{W \times 10} \quad (۲)$$

C، میزان پروپیلن گلیکول در محلول نمونه بدست آمده از نمودار استاندارد (میکروگرم)
W، وزن نمونه (میلی گرم)
تعیین درجه جایگزینی فسفر در نشاسته فسفریله شده

گام ۰/۰۴ درجه بود. درصد کریستالی بودن هر یک از نمونه های نشاسته با استفاده از معادله ۴ تعیین شد.

$$\%Crystallinity = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4)$$

که A_a و A_c به ترتیب مساحت ناحیه کریستالی و آمورف بدست آمده بر اساس افتراق سنجی اشعه ایکس نمونه ها می باشد.

اندازه گیری قدرت تورم

برای اندازه گیری قدرت تورم نمونه های نشاسته در آب از روش ماندالا و بایاس [۸] استفاده شد. ابتدا سوسپانسیون های ۲ درصدی از هر نشاسته در بشر های ۵۰ میلی لیتری تهیه شدند. سپس برای جلوگیری از تبخیر احتمالی حین حرارت دهی، در بشر های مذکور به وسیله ورقه های آلومینیوم پوشانده شده و سوسپانسیون های ذکر شده در دماهای ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب حرارت داده شدند. سپس نمونه های حرارت دیده با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس بخش رسوب داده شده از قسمت محلول جدا شد و وزن گردید. فاکتور قدرت تورم نشاسته ها از تقسیم وزن نمونه های متورم شده بر وزن خشک آن ها تعیین شد. پس از تعیین شاخص قدرت تورم نمونه های نشاسته در دو تکرار، میزان وابستگی به دما با استفاده از معادله آربینوس-ایرینگ (معادله ۵) تعیین شد:

$$\ln\left(\frac{SP}{SP_r}\right) = \frac{-E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right] \quad (5)$$

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 دما (K) و T_r دمای مرجع (۵۰ °C) می باشد.

اندازه گیری میزان حلالیت

حلالیت نمونه های نشاسته بر اساس روش اسچوچ^{۱۱} [۱۷] 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 ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. بعد از سانتریفیوژ نمونه ها در ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای مدت ۱۵ دقیقه، مایع رویی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد و باقیمانده وزن گردید.

میزان فسفر موجود در نشاسته فسفریله با استفاده از روش رنگ سنجی، در نتیجه ی واکنش با آمونیوم مولیبدات مطابق با روش جکسون^{۱۰} [۱۶] تعیین شد. در ابتدا ۱ گرم از نمونه های نشاسته با ۱۵ میلی لیتر از مخلوط سه اسید نیتریک اسید، پرکلریک اسید، سولفوریک اسید (با نسبت های به ترتیب از چپ به راست ۱:۴:۱۰) هضم شدند. بعد از شفاف شدن رنگ، نمونه ها به یک فلاسک ۵۰ میلی لیتری استاندارد منتقل شدند و با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق گردیدند. سپس ۵ میلی لیتر معرف آمونیوم مولیبدات به فلاسک ها اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانیده شد. نمونه شاهد نیز با استفاده از ۵ میلی لیتر معرف آمونیوم مولیبدات تهیه گردید. جذب نمونه ها در ۴۹۰ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر تعیین شد. منحنی استاندارد با استفاده از جذب رقت های مختلف پتاسیم دی هیدروژن ارتوفسفات تهیه شد. در نهایت میزان درجه جایگزینی (DS) فسفر با استفاده از معادله زیر تعیین گردید:

$$DS = \frac{162 \times P}{3100 - (102 \times P)} \quad (3)$$

که P درصد محتوای فسفر (بر اساس وزن خشک) نشاسته فسفریله شده می باشد.

طیف سنجی FT-IR

طیف مادون قرمز نمونه های نشاسته طبیعی و اصلاح شده گندم با استفاده از دستگاه طیف سنج FT-IR (Shimadzu 8400S, Japan) انجام شد. در ابتدا هر یک از نمونه با پودر بروماید پتاسیم به خوبی مخلوط شدند و به صورت یک قرص پرس شده جهت قرار گیری در دستگاه در آمدند. طیف های مادون قرمز نمونه ها بر مبنای میزان عبور طیف و با وضوح ۱/۹۳ بر سانتیمتر در محدوده طول موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm^{-1}) ثبت گردیدند.

افتراق سنجی اشعه ایکس (XRD)

نمونه های نشاسته طبیعی و اصلاح شده گندم در یک دستگاه افتراق سنج اشعه ایکس (D8 Advance Bruker system) در ولتاژ ۳۵ kV و آمپراژ ۳۰ mA مورد بررسی قرار گرفتند. افتراق های ثبت شده بین زاویه ۲ تتای (2θ) ۴ تا ۷۰ درجه، با

که در آن τ_{0H} تنش تسلیم هرشل-بالکلی، k_H ضریب قوام هرشل-بالکلی و η_H شاخص رفتار جریان هرشل بالکلی می باشد.

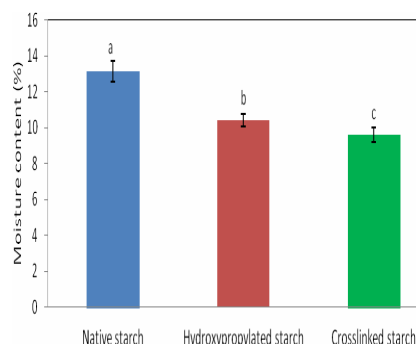
آنالیز آماری

برای مقایسه میانگین داده های این تحقیق، از آنالیز واریانس (ANOVA) با استفاده از آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح خطای ۵ درصد و توسط نرم افزار SPSS نسخه ۲۱ استفاده شد. برای ارزیابی کیفیت مدل سازی صورت گرفته به وسیله مدل های استفاده شده، پارامترهای R^2 و RMSE بکار گرفته شدند. آزمون ها در دو تکرار انجام شده و داده های نمایش داده شده در شکل ها به صورت میانگین داده ها $\pm$ انحراف معیار آن ها بود.

۳- نتایج و بحث

محتوای رطوبت

محتوای رطوبت نمونه های نشاسته (بر حسب وزن مرطوب) در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، نشاسته های طبیعی و فسفریله به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان رطوبت بودند. نتایج آنالیز آماری نشان داد که بین محتوای رطوبت انواع نشاسته ها تفاوت معنی دار آماری وجود دارد ($p < 0.05$). بر اساس ماده خشک بدست آمده برای هر نشاسته که به ترتیب ۸۶/۸۸، ۸۹/۵۸ و ۹۰/۳۹ درصد برای نشاسته های طبیعی، هیدروکسی پروپیل و فسفریله بود، گرم ماده ی لازم از هر نشاسته برای انجام سایر آزمایش ها تعیین شد.



شکل ۱ محتوای رطوبت نمونه های نشاسته بر حسب مرطوب.

درصد حلالیت از روی نسبت وزن مایع رویی خشک شده و وزن خشک نشاسته اولیه تعیین شد. در ادامه نحوه تابعت پارامتر حلالیت انواع نشاسته ها در طی فرایند حرارتی در دماهای انتخابی با استفاده از معادله آرنیوس-ایرینگ (معادله ۵) مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه گیری شفافیت خمیر

شفافیت خمیر بدست آمده از نشاسته های طبیعی و اصلاح شده بر اساس روش ردی^{۱۲} و سیب [۱۸]، 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. بعد از سرد شدن، شفافیت نشاسته ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۵۰ نانومتر در برابر نمونه شاهد آب اندازه گیری شد.

تعیین خصوصیت جریان و مدل سازی رئولوژیکی

اندازه گیری های رئولوژیکی به وسیله یک ویسکومتر چرخشی Bohlin Model Visco 88, Bohlin Instruments, (UK) و اسپیندل شماره C30 انجام شد. رفتار جریان پایای نمونه های ژل تهیه شده از نشاسته های مختلف در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، در دامنه کرنش ۲۵-۳۰۰ (s^{-1})، تعیین شد و داده های تنش برشی در مقابل سرعت برشی جمع آوری گردید. رفتار جریان وابسته به سرعت برشی نمونه های نشاسته با استفاده از سه مدل رئولوژیکی مستقل از زمان به ترتیب شامل مدل قانون توان^{۱۳}، مدل بینگهام^{۱۴} و مدل هرشل-بالکلی^{۱۵} مدل سازی شد:

$$\tau = k_p \dot{\gamma}^{n_p} \quad (6)$$

که در این معادله k_p ضریب قوام پاورلا ($Pa.s^n$) و n_p شاخص رفتار جریان پاورلا می باشد.

$$\tau = \tau_{0B} + \mu_B \dot{\gamma} \quad (7)$$

که در این معادله η_B ویسکوزیته پلاستیک بینگهام ($Pa.s$) و τ_{0B} تنش تسلیم بینگهام می باشد.

$$\tau = \tau_{0H} + k_H \dot{\gamma}^{n_H} \quad (8)$$

12. Reddy

13. Power law model

14. Bingham's model

15. Herschel-Bulkley's model

میزان گروهای هیدروکسی پروپیل و فسفر در

نشاسته های اصلاح شده

میزان محتوای هر نوع استخلاف شیمیایی اعمال شده در نشاسته های اصلاح شده، تاثیر زیادی بر خواص آن نشاسته می گذارد، به طوری که با تغییر درصد یک نوع استخلاف شیمیایی بر روی یک نوع نشاسته خاص ممکن است خصوصیات متفاوتی قابل مشاهده باشد [۱]. از این رو میزان محتوای گرو هیدروکسی پروپیل و فسفر در نشاسته های هیدروکسی پروپیل و فسفریله گندم با استفاده از روش های ذکر شده تعیین شد، که میزان آن به ترتیب ۲/۱۰۶ و ۰/۰۹۶ درصد بود. هانگ^{۱۶} و موریتا^{۱۷} [۱۹] از نشاسته های نوع A و B گندم جهت تولید نشاسته هیدروکسی پروپیل با بکار بردن روشی کمی متفاوت تر از آنچه در این تحقیق بیان شد، استفاده کردند. درجه جانشینی استخلاف بدست آمده توسط آنها برای این دو نوع نشاسته به ترتیب ۴/۷ و ۳/۸ درصد بود. چانگ و همکاران [۱۳] در روشی مشابه، نشاسته های اصلاح شده هیدروکسی پروپیل و فسفریله ذرت معمولی تولید کردند. آنها میزان استخلاف جانشین شده را به ترتیب ۲/۰۹ و ۰/۱۴ درصد بیان کردند. سنگ^{۱۸} و همکاران [۲۰] نشاسته فسفریله گندم تولید کردند و اثر pH های قلیایی ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ را بر خصوصیات این نوع نشاسته بررسی کردند. در این تحقیق برای اندازه گیری درصد فسفر موجود در نشاسته های فسفریله شده از تکنیک ³¹P NMR استفاده شد و میزان محتوای فسفر را در pH خنثی ۰/۳۷ درصد بدست آمد. همچنین آنها به این نتیجه رسیدند که افزایش pH محیط حاوی نشاسته فسفریله شده سبب کاهش محتوای فسفر آن می شود، بطوریکه در pH ۱۲، میزان محتوای فسفر ۰/۲۹ درصد تعیین شد. چنین به نظر می رسد که تفاوت محتوای گروهای استخلاف شده بر روی نشاسته ها به تفاوت در روش تولید مانند تفاوت در نوع مواد اضافه شده، pH، دما و شرایط هم خوردن و همچنین تکنیک اندازه گیری میزان استخلاف ایجاد شده می باشد [۱۹].

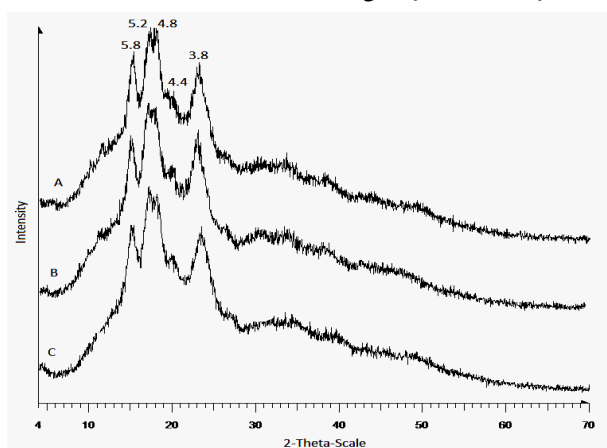
طیف سنجی FT-IR

طیف مادون قرمز FT-IR بدست آمده برای نشاسته های طبیعی و فسفریله در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، تمام پیک های جذب بدست آمده برای گروهای شیمیایی موجود در این دو نشاسته مشابه می باشد، که نشان می دهد طی فرایند فسفریله کردن هیچ گرو شیمیایی جدیدی در نشاسته فسفریله ایجاد نشده است. شدت پیک های ظاهر شده در طول موج ۳۳۹۳ (Cm⁻¹)، مربوط به جذب پیوند گرو هیدروکسیل، جذب پیوند هیدروژنی درون مولکولی در طول موج ۱۶۳۹ (Cm⁻¹)، و جذب پیوند گرو C-O مربوط به الکل های نوع اول در طول موج ۱۰۲۴ (Cm⁻¹)، تغییرات بیشتری را نشان دادند. تغییری که در این میان معناداری خاصی را نشان می دهد مربوط به جذب بدست آمده در طول موج های بین ۱۶۴۳-۱۶۳۹ (Cm⁻¹)، می باشد، زیرا بدین معنی است که با جایگزینی جزئی فسفر در نشاسته فسفریله شده احتمالاً از میزان پیوند های هیدروژنی موجود در نشاسته طبیعی کاسته شده است و یا در واقع از میزان کریستاله بودن مولکول کم شده و بخش آمورف آن افزایش یافته است. سنگ^{۱۹} و نس^{۲۰} [۲] نتایج مشابهی را در مورد نشاسته فسفریله شده *Phaseolus aconitifolius* گزارش کردند. برعکس آنچه در طیف FT-IR مربوط به نشاسته فسفریله مشاهده شد، در نتیجه ی هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته طبیعی گندم یک پیک جذبی جدید به وجود آمد که این پیک در طول موج ۲۹۷۴ (Cm⁻¹) دیده شد (شکل ۳). فورست^{۲۱} و کاو^{۲۲} [۲۱] بیان کردند که این پیک جدید بدست آمده مربوط به پیوند C-H غیر متقارن موجود در گرو متیل استخلاف هیدروکسی پروپیل می باشد. آن ها همچنین بیان کردند که با افزایش درجه جانشینی این استخلاف، شدت پیک ذکر شده بیشتر خواهد بود.

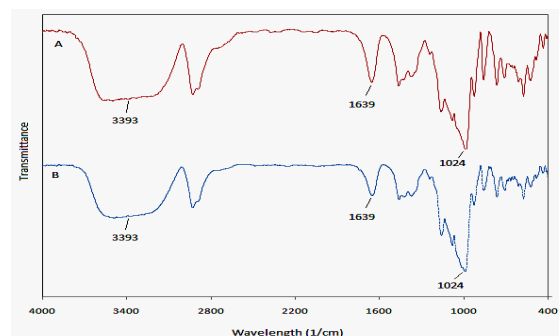
19. Singh
20. Nath
21. Forrest
22. Cove

16. Hung
17. Morita
18. Sang

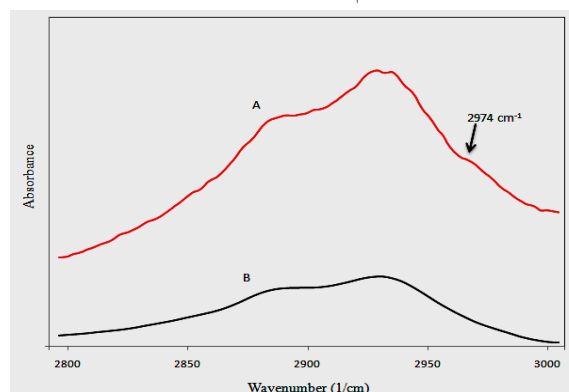
۴ و ۱-آلفا و ۶-گلوکوپیرانوز در منطقه کریستالی وجود دارند [۲۳]. پیوند های هیدروژنی درون و بین مولکولی سبب تشکیل ساختار های بسیار منظم کریستالی می شوند. هانگ و موریتا [۱۹] ساختار مشابهی را برای گرانول های نشاسته گندم نوع A و B گزارش کردند. لوپز و همکاران [۱۲] ساختار مشابه نیمه کریستالی از نوع A را برای نشاسته های طبیعی و اصلاح شده ذرت بدست آوردند، با این تفاوت که آن ها سه پیک بدست آمده در زاویه ۲-تتا ۱۵، ۱۸ و ۲۳ درجه را پیک های اصلی تشخیص دادند. متیو^{۲۵} و آبراهام^{۲۶} [۲۴] ساختار کریستالی نوع B را برای نشاسته طبیعی سیب زمینی گزارش کردند. بر اساس معادله ۴ میزان کریستاله بودن نمونه های نشاسته طبیعی، هیدروکسی پروپیل و فسفریل به ترتیب ۱۷/۳۶، ۱۶/۳۱ و ۱۶/۱۴ درصد تعیین شد. ایسلام^{۲۷} و ازمی^{۲۸} [۲۵] بیان کردند که هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته سبب کاهش میزان کریستالینیت آن می گردد. نتایج مشابهی توسط لوپز و همکاران [۱۲] گزارش شد، به طوری که آنها بیان کردند که نشاسته هیدروکسی پروپیل-فسفریل دارای کمترین میزان کریستالی بودن (۱۵/۳۹ درصد) در بین نمونه های نشاسته طبیعی (۱۹/۲ درصد) و سایر نشاسته های اصلاح شده ذرت بود. متیو و آبراهام [۲۴] نیز بیان کردند که فرولات نشاسته سیب زمینی نسبت به نشاسته سیب زمینی طبیعی دارای کریستالینیت کمتری می باشد.



شکل ۴ الگوی XRD بدست آمده برای (A) نشاسته طبیعی، (B) نشاسته هیدروکسی پروپیل و (C) نشاسته فسفریل گندم.



شکل ۲ طیف سنجی FT-IR نمونه های (A) نشاسته طبیعی گندم (B) نشاسته فسفریل گندم با درجه جایگزینی ۰/۰۹۶ درصد.



شکل ۳ طیف سنجی FT-IR نمونه های (A) نشاسته هیدروکسی پروپیل گندم با درجه جایگزینی ۲/۱۰۶ درصد (B) نشاسته طبیعی گندم.

پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی بدست آمده از افتراق اشعه ایکس نمونه های نشاسته های طبیعی و اصلاح شده گندم در شکل ۴ نشان داده شده است. ساختار بدست آمده برای سه نوع نشاسته، ساختاری شبه کریستال می باشد که قسمتی از آن مربوط به منطقه آمورف شکل بوده و در محل های پیک ساختار کریستالی مشاهده می گردد. پیک های اصلی بدست آمده در فاصله های d شامل ۵/۸، ۵/۲، ۴/۸، ۴/۴ و ۳/۸ برای گرانول های انواع نشاسته نشان می دهد که ساختار کریستالی بدست آمده برای آن ها مطابق با تقسیم بندی زویل^{۲۳} [۲۲] از نوع A^{۲۴} می باشد. لازم به ذکر است که زاویه ۲-تتا مربوط به این پیک ها به ترتیب ۱۵، ۱۷، ۱۸، ۲۰ و ۲۳ درجه بود. آمیلوز های خطی تشکیل شده از واحد های آلفا-۱و۴-گلوکوپیرانوز مسئول تشکیل منطقه آمورف شکل می باشند، در حالی که آمیلوپکتین شاخه دار تشکیل شده از واحد های آلفا-

25. Mathew
26. Abraham
27. Islam
28. Azemi

23. Zobel
24. A-type

فاکتور قدرت تورم در آب

شکل ۵، قدرت تورم انواع نشاسته های طبیعی و اصلاح شده را در دماهای ۵۰-۹۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، قدرت تورم انواع نشاسته گندم با افزایش دما افزایش یافته است و در تمامی دماهای مورد بررسی نشاسته هیدروکسی پروپیل و فسفریل به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان قدرت تورم بودند. نتایج آزمون دانکن نیز نشان داد که بین میانگین میزان قدرت تورم هر سه نشاسته در طی فرایند حرارتی، تفاوت معنی دار آماری وجود دارد ($p < 0.05$). کاور^{۲۹} و همکاران [۲۶] به مطالعه قدرت تورم نشاسته سیب زمینی پرداختند و بیان کردند که با هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته سیب زمینی میزان قدرت تورم آن افزایش می یابد، به طوریکه بین درصد هیدروکسی پروپیل کردن و میزان قدرت تورم نشاسته ارتباط مستقیمی وجود دارد. چوی^{۳۰} و کر^{۳۱} [۷] با استفاده از تکنیک $^1\text{H NMR}$ دریافتند که میزان جذب آب در نشاسته های هیدروکسی پروپیل گندم بیشتر از نشاسته های طبیعی است، بطوریکه این میزان با افزایش درصد جانشینی گروه هیدروکسی پروپیل افزایش می یابد. سینگ و همکاران [۱] دلیل اصلی این افزایش قدرت تورم در نتیجه هیدروکسی پروپیل کردن را در کاهش نیروی تجمع کننده مولکول های نشاسته و در نتیجه حضور بیشتر مولکول های آب با افزایش دما در پیوند با این مولکول ها دانستند. البته باید اذعان کرد که بزرگ بودن استخلاف هیدروکسی پروپیل و وجود گروه هیدروکسیل در این مولکول نیز به این کاهش نیروی تجمع می کمک می کند. بر اساس روش جانسون^{۳۲} [۱۵] میزان درصد استخلاف هیدروکسی پروپیل در نشاسته اصلاح شده گندم ۲/۱۰۶ درصد تعیین شد. مقایسه قدرت تورم بدست آمده (۹/۳۲ درصد) نشاسته گندم با این میزان استخلاف با نمونه مشابه نشاسته سیب زمینی در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد (۳۳/۸ درصد) که توسط کاور و همکاران [۲۶] تعیین

شد، نشان می دهد که قدرت تورم نشاسته هیدروکسی پروپیل سیب زمینی بیشتر از نشاسته گندم بوده است. چوی و کر [۷] بیان کردند که به دلیل وجود اتصالات قوی بین شاخه های نشاسته فسفریل، قدرت تورم این نشاسته ها پائین تر از سایر نشاسته های اصلاح شده می باشد. همچنین ایناگاکي^{۳۳} و سیب [۲۷] گزارش کردند که میزان قدرت تورم نشاسته جو مومی با افزایش میزان اتصالات عرضی ناشی از فسفریل کردن نشاسته، کاهش می یابد. کاور و همکاران [۲۶] گزارش دادند که فسفریل کردن نشاسته سیب زمینی میزان قدرت تورم نشاسته را از ۲۸-۳۰ درصد به ۲۰-۲۵ درصد کاهش می دهد. کو^{۳۴} و همکاران [۲۸] بیان کردند که با افزایش میزان معرف های اتصال عرضی ساز STMP و STPP از ۰ تا ۱۲ درصد، میزان قدرت تورم در دماهای مختلف کاهش می یابد. میرمoghataie^{۳۵} و همکاران [۲۹] نیز این مساله را در مورد نشاسته جو تأیید کردند. هانگ و موریتا [۱۹] میزان قدرت تورم نشاسته گندم هیدروکسی پروپیل با ۴/۷ درصد درجه جانشینی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد را حدود ۱۸ درصد بیان کردند که تقریباً دو برابر میزان بدست آمده (۹/۵۶ درصد) در این تحقیق برای نشاسته هیدروکسی پروپیل با ۲/۱۰۶ درصد درجه جانشینی بود. این مقایسه به خوبی تأثیر مثبت افزایش درصد جانشینی این استخلاف را در افزایش قدرت تورم نشاسته گندم نشان می دهد. مقایسه نتایج به دست آمده توسط لیو^{۳۶} و همکاران [۶] و سینگ و کاور [۳۰] با نتایج این تحقیق به خوبی نشان می دهد که نشاسته های طبیعی و هیدروکسی پروپیل گندم در مقایسه با نمونه های مشابه از نشاسته های سیب زمینی و برنج دارای قدرت تورم کمتری بوده و قدرت تورم آن ها در حدود نشاسته ذرت طبیعی می باشد. هانگ و موریتا [۱۹] بیان کردند که تغییرات قدرت تورم نشاسته طبیعی گندم با دما افزایشی است، اما برای نشاسته هیدروکسی پروپیل گندم تا دمای ۷۰ درجه افزایشی و پس از آن کاهشی گزارش شد. آنها همچنین تغییرات قدرت تورم نشاسته

33. Inagaki

34. Koo

35. Mirmoghataie

36. Liu

29. Kaur

30. Choi

31. Kerr

32. Johnson

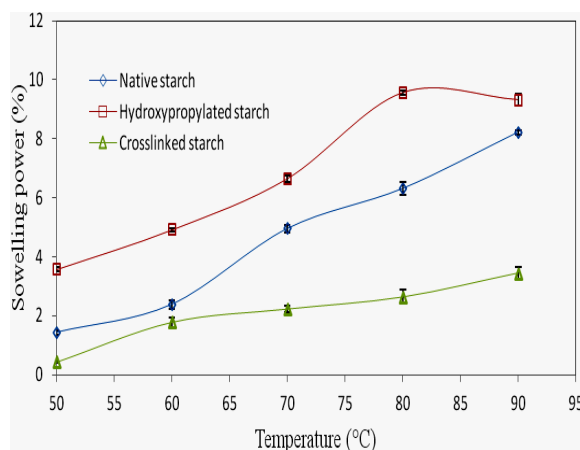
فسفریله و هیدروکسی پروپیل هیدروکسی پروپیل قرار دارند. هانگ و موریتا [۱۹] بیان کردند که قدرت تورم نشاسته های هیدروکسی پروپیل و هیدروکسی پروپیل-فسفریله در دماهای بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد به دلیل تجزیه و افزایش حلالیت این نشاسته ها در آب کاهش می یابد، که البته در این تحقیق این رفتار در دمای بالاتر از ۸۰ درجه سانتیگراد مشاهده گردید. می توان گفت که دلیل اصلی کاهش حساسیت دمایی بدست آمده برای نشاسته هیدروکسی پروپیل ($E_a = 26/603$) نیز همین کاهش قدرت تورم در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد بوده است.

میزان حلالیت

شکل ۶ میزان حلالیت هر یک از نشاسته های گندم را در دماهای مختلف نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، حلالیت نشاسته ها با افزایش دما افزایش می یابد، به طوریکه نشاسته فسفریله شده دارای کمترین و نشاسته هیدروکسی پروپیل دارای بیشترین میزان حلالیت در تمام دماهای مورد آزمایش بودند. نتایج آزمون دانکن نشان داد که بین میانگین میزان حلالیت هر سه نشاسته در طی فرایند حرارتی، تفاوت معنی دار آماری وجود دارد ($p < 0/05$).

افزایش حلالیت شاخصی است که با میزان تمایل ماکرومولکول ها جهت ایجاد پیوندهای هیدروژنی با مولکول های آب در ارتباط است. از این رو این شاخص با قدرت تورم همبستگی دارد، به طوریکه افزایش حلالیت با افزایش قدرت تورم رابطه مستقیم داشته و همبستگی R بین این دو فاکتور برای نشاسته های طبیعی، هیدروکسی پروپیل و فسفریله به ترتیب ۰/۹۱۱، ۰/۸۷۰ و ۰/۹۷۲ بود. دلیل پائین تر بودن همبستگی بین حلالیت و قدرت تورم نشاسته هیدروکسی پروپیل این است که در دماهای بالاتر، افزایش حلالیت سبب کاهش میزان قدرت تورم می شود که قبلاً بحث شد. یه^۱ و یه^۲ [۳۲] حلالیت نشاسته های اصلاح شده فسفریله و هیدروکسی پروپیل برنج را با نشاسته طبیعی آن مقایسه کردند.

هیدروکسی پروپیل-فسفریله با دما را تقریباً خطی (مستقل از دما) بیان کردند. میلان^{۳۷} و همکاران [۳۱] تغییرات قدرت تورم نشاسته های لوبیای مانگ^{۳۸}، سیب زمینی شیرین^{۳۹} و برنج را افزایشی با دما در محدوده ۳۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد گزارش کردند و افزودند که این تغییرات در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد شدید تر است.



شکل ۵ قدرت تورم نشاسته های طبیعی و اصلاح شده در دماهای مختلف (غلظت ۲ درصد).

در این تحقیق وابستگی دمایی قدرت تورم در آب انواع نشاسته گندم با معادله آربینوس-ایرینگ (معادله ۵) مورد بررسی قرار گرفت. با ملاحظه جدول ۱ می توان دریافت این مدل کارایی مطلوب برای توصیف تابعیت قدرت تورم با دما را برای انواع نشاسته داشته است (بالا بودن میزان ضریب تبیین (R^2) و پائین بودن مجذور میانگین مربعات خطا ((RMSE)).

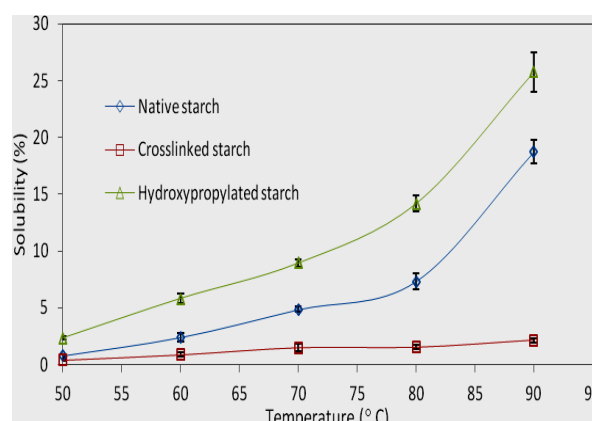
از آنجایی که پارامتر انرژی فعالسازی (E_a) در معادله آربینوس-ایرینگ نشان دهنده تغییرات هر پارامتر (در اینجا قدرت تورم) با دما می باشد، بر اساس انرژی فعالسازی های به دست آمده برای هر نوع نشاسته (جدول ۱) می توان نتیجه گرفت که فاکتور قدرت تورم نشاسته طبیعی به دما حساسیت بیشتری داشته است ($E_a = 46/111$) بطوریکه پس از این نشاسته، نشاسته های

جدول ۱ تابعیت دمایی (انرژی فعالساز) قدرت تورم انواع نشاسته های گندم بر اساس مدل آرینیوس-ایبرینگ

نوع نشاسته	E_a (kJ/mol)	R^2	RMSE
نشاسته طبیعی	۴۶/۱۱۱	۰/۹۳۲	۰/۱۴۱
نشاسته هیدروکسی پروپیل	۲۶/۶۰۳	۰/۸۹۰	۰/۱۰۰
نشاسته فسفریل	۳۴/۶۶۰	۰/۹۹۵	۰/۱۶۲

طبیعی سیب زمینی بوده است. از آنجایی که حلال استفاده شده در این آزمایش (آب) نیز یک حلال قطبی بود، این نتیجه مشابه قلمداد می گردد. الیاسون^{۴۳} و گادمانسون^{۴۴} [۳۴] بیان کردند که با افزایش دما میزان حلالیت نشاسته های طبیعی گندم افزایش می یابد. ماندالا و بایاس [۸] دریافتند که افزایش دما از ۶۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد (در طی دو زمان حرارت دهی ۵ و ۳۰ دقیقه)، سبب افزایش حلالیت نشاسته گندم می شود. کو و همکاران [۲۸] دریافتند که تغییرات میزان حلالیت با افزایش دما برای نشاسته طبیعی ذرت افزایشی است که در دمای بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد این افزایش شدید تر بود، در حالیکه افزایش درصد فسفریل کردن نشاسته ذرت سبب تغییرات بسیار اندک حلالیت با دما شد. آنها دلیل پائین بودن حلالیت نشاسته فسفریل را به وجود اتصالات بین مولکولی قوی این نشاسته در اثر فرایند فسفریل کردن و تمایل پائین آن در واکنش با مولکول های آب بیان کردند. میلان و همکاران [۳۱] تغییرات حلالیت نشاسته های لوبیای مانگ، سیب زمینی شیرین و برنج را افزایشی با دما (۳۰-۹۰ درجه سانتیگراد) گزارش کردند.

نتایج بدست آمده از بررسی اثر دما بر میزان تغییرات حلالیت انواع نشاسته ها با استفاده از معادله آرینیوس-ایبرینگ (معادله ۵)، در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مقایسه مقادیر انرژی فعالساز نمونه ها نشان می دهد، میزان حلالیت نشاسته طبیعی و فسفریل به ترتیب دارای بیشترین و کمترین حساسیت نسبت به تغییرات دما بودند. مقایسه انرژی فعالساز بدست آمده برای تغییرات قدرت تورم و میزان حلالیت انواع نشاسته ها به خوبی نشان می دهد که شاخص حلالیت انواع نشاسته ها بیشتر از قدرت تورم آن ها تحت تاثیر دما بوده است. همچنین مقایسه این مقادیر به خوبی نشان می دهد که، نشاسته هیدروکسی



شکل ۶ میزان حلالیت نشاسته های طبیعی و اصلاح شده در دماهای مختلف (غلظت ۲ درصد).

آن ها گزارش کردند که حلالیت نشاسته هیدروکسی پروپیل و فسفریل به ترتیب بیشتر و کمتر از نشاسته طبیعی برنج بود. تباه الدین^{۴۲} و همکاران [۳۳] از سرعت گرمادهی بالاتر و همزدن (۷۵۰ دور در دقیقه) برای تعیین حلالیت نشاسته طبیعی گندم استفاده کردند و در دمای ۷۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد به ترتیب میزان حلالیت ۶/۷ و ۳۴/۹ درصد را تعیین کردند که بیشتر از مقادیر ۴/۸۴ و ۷/۳۲ درصد بدست آمده در این تحقیق برای دماهای ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد بود. کائور و همکاران [۲۶] بیان کردند که نشاسته سیب زمینی هیدروکسی پروپیل در حلال قطبی دی متیل سولفوکسید، در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و طی مدت ۳۰ دقیقه حرارت دهی، دارای حلالیت بیشتری نسبت به نشاسته طبیعی سیب زمینی می باشد. آنها بیان کردند که تمایل کمتر شاخه های نشاسته های هیدروکسی پروپیل در پیوند با یکدیگر بدلیل بزرگی این استخلاف و تمایل بالا در ترکیب شدن با مولکول های آب به دلیل وجود گروه هیدروکسیل در آن، دلیل اصلی افزایش حلالیت برای این نوع نشاسته نسبت به نشاسته

43. Eliasson

44. Gudmundsson

42. Thebaudin

دمای بالاتر بوده است. ماندالا و بایاس [۸] بیان کردند که عموماً میزان حلالیت نشاسته ها بیشتر از میزان قدرت تورم آن ها تحت تاثیر دما قرار می گیرد.

پروپیل با ۲۲۴ درصد تغییر در انرژی فعالسازی نسبت به شاخص قدرت تورم آن دارای بیشترین تغییر بوده است، این مطلب بدین معنی است که قدرت تورم کاهش یافته در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد برای این نشاسته، بدلیل افزایش شدیدتر حلالیت در

جدول ۲ پارامتر های بدست آمده از معادله آرنیوس-پرینگ جهت بررسی تغییرات حلالیت انواع نشاسته ها

نوع نشاسته	E_a (kJ/mol)	R^2	RMSE
نشاسته طبیعی	۷۷/۶۷۴	۰/۹۷۴	۰/۱۸۴
نشاسته هیدروکسی پروپیل	۵۹/۶۱۸	۰/۹۸۹	۰/۱۳۵
نشاسته فسفریل	۴۴/۴۷۸	۰/۹۰۲	۰/۲۲۸

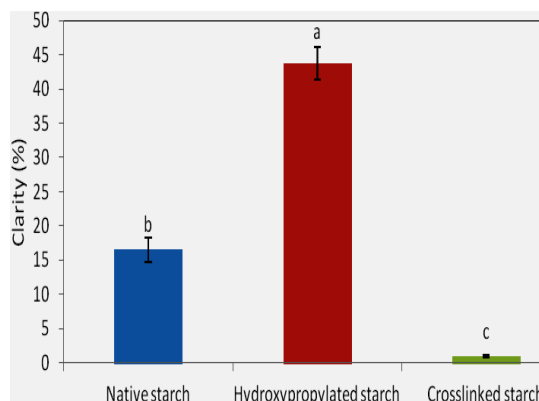
مقایسه میزان شفافیت ژل نشاسته طبیعی گندم بدست آمده در این تحقیق (۴۶/۷۶) با نتایج کو و همکاران [۲۸] شفافیت بیشتر ژل نشاسته گندم را نسبت به ذرت نشان می دهد. لیم^{۴۹} و سیب [۳۸] و کائور و همکاران [۳۹] بیان کردند که نشاسته های فسفریل شده نسبت به نشاسته های طبیعی دارای شفافیت بسیار کمتری می باشند. آن ها یکی از دلایل این کاهش شفافیت را کاهش قدرت تورم در نتیجه فسفریل کردن نشاسته ها بیان کردند که مطابق با نتایج نشان داده شده در قسمت قدرت تورم نشاسته ها بود. پس می توان دریافت که بالاتر بودن قدرت تورم نشاسته هیدروکسی پروپیل در دمای مورد استفاده در تهیه ژل نمونه ها (۹۵ درجه به مدت ۳۰ دقیقه) دلیل اصلی بالاتر بودن شفافیت ژل آن بوده است، به طوری که ارتباط آماری بالای بین شفافیت نشاسته ها و قدرت تورم آن ها در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد ($R=0.875$) گویای این مطلب بود. بر اساس نتایج این تحقیق، هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته گندم سبب افزایش ۲/۶۵ برابری و برعکس فسفریل کردن آن سبب کاهش ۱۷/۵۸ برابری میزان شفافیت نشاسته گندم می شود. موریکاوا^{۵۰} و نیشیناری^{۵۱} [۴۰] تغییر ساختار گرانیولی نشاسته در اثر فسفریل کردن را عامل کاهش شفافیت ژل آن دانستند.

رفتار جریان و مدلسازی رئولوژیکی

شکل ۸ تغییرات ویسکوزیته با درجه برش نمونه های ژل نشاسته را در غلظت ۸ درصد و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، در دامنه درجه

شفافیت خمیر

شکل ۷ میزان شفافیت ژل نشاسته های مورد آزمایش را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، نشاسته هیدروکسی پروپیل دارای بیشترین و نشاسته فسفریل شده دارای کمترین مقدار شفافیت بودند و نشاسته طبیعی در بین این دو قرار داشت. نتایج مشابهی توسط روتنبرگ^{۴۵} و سولارک^{۴۶} [۳۵]، تاسچوف^{۴۷} [۳۶] و وو^{۴۸} و سیب [۳۷] گزارش شد. کو و همکاران [۲۸] میزان شفافیت ژل نشاسته ذرت طبیعی را ۳۰/۱۵ درصد تعیین کردند و بیان کردند که با افزایش میزان فسفریل کردن نشاسته ذرت این مقدار تا ۰/۸۶ کاهش می یابد.



شکل ۷ میزان شفافیت ژل نشاسته های طبیعی و اصلاح شده گندم (غلظت ۱ درصد).

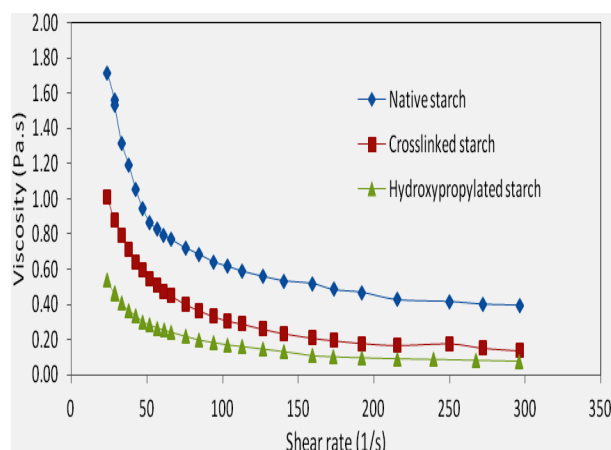
49. Lim
50. Morikawa
51. Nishinari

45. Rutenberg
46. Solarek
47. Tuschhoff
48. Woo

است. پائین بودن میزان شاخص جریان هرشل - بالکلی (۰/۳۲) و همچنین برازش خوب داده های تنش در برابر درجه برش نمونه های ژل نشاسته هیدروکسی پروپیل به خوبی نشان می دهد که این ژل سودوپلاستیک تر بوده و ویسکوزیته آن نسبت به تغییرات برش حساسیت بیشتری نشان می دهد. مقایسه تنش تسلیم هرشل - بالکلی (τ_{0H}) بدست آمده برای نمونه ها نشان می دهد که نشاسته طبیعی و هیدروکسی پروپیل به ترتیب به بیشترین و کمترین تنش آستانه جهت جریان پذیری نیاز دارند. مقایسه ضریب قوام هرشل بالکلی (k_H) نشان می دهد که نشاسته هیدروکسی پروپیل دارای بیشترین ضریب قوام بوده (۲/۵)، در حالی که دو نشاسته طبیعی و فسفریله ضریب قوامی تقریباً مشابه دارند. بطور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که پروپیل کردن نشاسته گندم تمامی پارامترهای رئولوژیکی را تحت تاثیر قرار می دهد، درحالی که با فسفریله کردن تنها تنش تسلیم تحت تاثیر قرار گرفت. سوی^{۵۳} و همکاران [۴۱] بیان کردند که فسفریله کردن نشاسته طبیعی با درجه جانشینی پائین اثر کمتری در کاهش ویسکوزیته نسبت به استری کردن نشاسته با گروه

هیدروکسی پروپیل دارد که دقیقاً منطبق بر نتایج بدست آمده در این تحقیق است. سینگ و همکاران [۱] بیان کردند که استری کردن نشاسته طبیعی به وسیله گروه هیدروکسی پروپیل، سبب کاهش تمایل به تشکیل ژل در نشاسته هیدروکسی پروپیل می شود. لیو و اسکین^{۵۴} [۴۲] نشان دادند که رفتار جریان ژل نشاسته نخود (۶ درصد) در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد ضعیف شونده با برش (سودوپلاستیک) می باشد که بر اساس مدل قانون توان میزان ضریب قوام آن ۰/۴۱ تعیین شد که این مقدار در مقایسه با ضریب قوام بدست آمده برای نشاسته طبیعی گندم در این تحقیق (داده های این مدل نشان داده نشده است) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (۷/۳۴) بسیار کمتر بود. یوریف^{۵۵} و همکاران [۴۳] بیان کردند که دو مدل قانون توان و هرشل - بالکلی برازش خوبی با داده های بدست آمده از بررسی رئولوژیکی جریان ژل ۵ درصد نشاسته سیب زمینی دارند.

برش ۲۵-۳۰۰ (s^{-1})، ویسکوزیته نمونه ها با افزایش درجه برش کاهش یافته که نشان دهنده رفتار غیر نیوتنی ضعیف شونده با برش^{۵۲} است. در ضمن می توان دریافت نمونه های نشاسته نشاسته طبیعی و هیدروکسی پروپیل به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقدار ویسکوزیته ظاهری بودند.



شکل ۸ تغییرات ویسکوزیته با برش نمونه های ژل نشاسته (غلظت ۸ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد).

نتایج حاصل از مدلسازی رئولوژیکی برشی پایا نمونه های ژل نشاسته با سه مدل مستقل از زمان قانون توان، بینگهام و هرشل - بالکلی در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، مدل هرشل بالکلی از دیدگاه آماری خصوصیات جریان را برای هر سه نمونه بهتر توصیف کرده است (R^2 در دامنه ۰/۹۲۷-۰/۹۹۵ و RMSE در دامنه ۰/۶۴۶-۱/۴۲۶)، اگرچه مدل قانون توان نیز در مورد نمونه ژل نشاسته هیدروکسی پروپیل برازش خوبی را با داده های تنش در برابر درجه برش نشان داد (۰/۹۴۶ و $R^2=0.939$).

جدول ۴ پارامترهای بدست آمده از مدلسازی با مدل هرشل - بالکلی را برای نمونه های نشاسته نشان می دهد. از آنجایی که مقدار شاخص جریان هرشل بالکلی (η_H) برای نمونه های نشاسته بین ۰/۳۲-۰/۹۵ بود، می توان مجدداً نتیجه گرفت که نوع رفتار جریان نمونه ها تضعیف شونده با برش بوده است که در این میان نمونه ژل نشاسته طبیعی به دلیل نزدیکی شاخص جریان آن به ۱، رفتاری نزدیک به سیال بینگهام را از خود نشان داده

53. Cui
54. Eskin
55. Yuryev

52. Shear thinning

جدول ۳ نتایج مدلسازی رئولوژیکی نمونه های ژل نشاسته (غلظت ۸ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد)

نوع نشاسته	مدل قانون توان		مدل بینگهام		مدل هرشل - بالکلی	
	R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE
نشاسته طبیعی	۰/۹۳۳	۴/۹۹۳	۰/۹۹۳	۱/۹۸۰	۰/۹۹۴	۱/۹۶۱
نشاسته هیدروکسی پروپیل	۰/۹۴۶	۰/۶۳۹	۰/۹۱۳	۰/۸۱۷	۰/۹۴۸	۰/۶۴۶
نشاسته فسفریله	۰/۹۰۷	۱/۵۷۵	۰/۹۲۱	۱/۴۴۷	۰/۹۲۷	۱/۴۲۶

جدول ۴ پارامتر های بدست آمده از مدل هرشل بالکلی برای نمونه های ژل نشاسته (غلظت ۸ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد)

نوع نشاسته	τ_{0H}	k_H	η_H
نشاسته طبیعی	۳۲/۲۴	۰/۳۷	۰/۹۵
نشاسته هیدروکسی پروپیل	۵/۸۳	۲/۵	۰/۳۲
نشاسته فسفریله	۲۲/۱۷	۰/۳۴	۰/۷۱

مربوط به پیوند C-H غیر متقارن برای نشاسته هیدروکسی پروپیل در مقایسه با نشاسته طبیعی گندم، صحت تولید نشاسته های مورد نظر را تأیید کرد. مقایسه انرژی فعالسازی دو شاخص قدرت تورم و حلالیت نشاسته ها بدست آمده از مدل آربینوس-ایرینگ به خوبی نشان داد که شاخص حلالیت نشاسته ها، حساسیت دمایی بالاتری را نسبت به شاخص قدرت تورم آن ها داراست. نتایج XRD نشان داد که اصلاح شیمیایی نشاسته گندم، سبب کاهش میزان کریستالی بودن آن می شود. نتایج بررسی شفافیت خمیر انواع نشاسته به خوبی اذعان کرد که فسفریله و هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته گندم به ترتیب سبب کاهش افزایش شدید این مشخصه می شود. مدل مستقل از زمان هرشل-بالکلی بهترین برازش را با داده های تنش در برابر درجه برش نمونه های نشاسته داشت و در نتیجه رفتار جریان به دست آمده برای نمونه ها از نوع ضعیف شونده با برش دارای تنش تسلیم بود. نتایج نشان داد که فسفریله و هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته گندم سبب ایجاد ژل ضعیف تری در مقایسه با نشاسته طبیعی آن می شود.

بر اساس نتایج بدست آمده آن ها ژل ۵ درصد نشاسته طبیعی سیب زمینی تنش تسلیم پائین تر (۷/۸۱)، ولی ضریب قوام بالاتری (۷/۱۲) نسبت به ژل ۸ درصد نشاسته گندم مورد آزمایش در این تحقیق داشت. آنان همچنین دریافتند که اضافه کردن ۰/۲ درصد زانتان به ۴/۸ درصد نشاسته سیب زمینی سبب کاهش قوام و افزایش تنش تسلیم می گردد. ساموتسری^{۵۶} و سافانتاریکا^{۵۷} [۴۴] بیان کردند که مدل قانون توان مدلی مناسب برای تعیین خصوصیات جریان ژل نشاسته برنج (۶ درصد) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد می باشد ($R^2 = ۰/۹۶۹$). بر اساس این مدل میزان ضریب قوام و شاخص رفتار جریان نشاسته برنج به ترتیب ۲۰/۹ و ۰/۲۵ تعیین شد که در مقایسه با مقادیر بدست آمده در این تحقیق برای نشاسته گندم طبیعی (۷/۳۴ و ۰/۴۷) نشان داد که ژل نشاسته برنج دارای ویسکوزیته بیشتری بوده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نشاسته های اصلاح شده فسفریله و هیدروکسی پروپیل گندم تولید شدند. تغییر شدت پیک های طیفی FT-IR مخصوصاً در طول موج های ۱۶۳۹ و ۳۳۹۳ (Cm^{-1}) برای نشاسته فسفریله و ایجاد پیک جدید در طول موج ۲۹۷۴ (Cm^{-1})

56. Samutsri
57. Suphantharika

۵- منابع

- partial waxy and waxy wheat. *Cereal Chemistry*, 80: 544-549.
- [12] Lopez, O.V., Zaritzky, N.E. and Garcia, M.A. 2010. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering*, 100: 160-168.
- [13] Chung, H.J., Shin, D.H., Lim, S.T. 2008. In: vitro starch digestibility and estimated glycemic index of chemically modified corn starches. *Food Research International*, 41: 579-585.
- [14] AOAC. 1995. *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- [15] Johnson, D.P. 1969. Spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in starch ethers. *Analytical Chemistry*: 41, 859-860.
- [16] Jackson M.L. 1967. *Soil Chemical Analysis*, Ed. M.L. Jackson, Prentice Hall of India, Pvt. Ltd, New Delhi, pp 151-154.
- [17] Schoch, T.J. 1964. Swelling power and solubility of starch granules. In: R. L. Whistler (Ed.), *Methods in carbohydrate chemistry*, vol. 4 (pp. 106 e108). Orlando, Florida: Academic Press.
- [18] Reddy, I. and Seib, P.A. 1999. Paste properties of modified starches from partial waxy wheats. *Cereal Chemistry*, 76: 341-349.
- [19] Hung, P.V. and Morita, N. 2005. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 59: 239-246.
- [20] Sang, Y., Seib, P.A., Herrera, A.I., Prakash, O. and Shi, Y.C. 2010. Effects of alkaline treatment on the structure of phosphorylated wheat starch and its digestibility. *Food Chemistry* 118: 323-327.
- [21] Forrest, B. and Cove, L. 1992. Identification and quantitation of hydroxypropylation of starch by FTIR. *Starch/Starke*, 44: 179-183.
- [22] Zobel, H.F. 1988. Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch/Staerke*, 40: 1-7.
- [23] Xu, Y., Miladinov, V. and Hanna, M. A. 2004. Synthesis and characterization of starch
- [1] Singh, J., Kaur, L. and McCarthy, O. J. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids*, 21: 1-22.
- [2] Singh, A.V. and Nath, L.K. 2011. Synthesis and evaluation of physicochemical properties of cross-linked *Phaseolus aconitifolius* starch. *Starch/Starke*, 63: 655-660.
- [3] Svegmarm, K. and Hermansson, A. M. 1993. Microstructure and rheological properties of composites of potato starch granules and amylose: A comparison of observed and predicted structure. *Food Structure*, 12: 181-193.
- [4] Takeda, Y. and Priess, J. 1993. Structures of B90 (sugary) and W64A (normal) maize starches. *Carbohydrate Research*, 240: 265-275.
- [5] Hermansson, A.M. and Svegmarm, K. 1996. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 7: 345-353.
- [6] Liu, H., Ramsden, L. and Corke, H. 1999. Physical properties of crosslinked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch*, 51: 249-252.
- [7] Choi, S.G. and Kerr, W.L. 2003. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ¹HNMR. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 51: 1-8.
- [8] Mandala I.G. and Bayas, E. 2004. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. *Food Hydrocolloids*: 18, 191-201.
- [9] Li, J.Y. and Yeh, A.I. 2001. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*, 50: 141-148.
- [10] Kim, W.S. and Seib, P.A. 1993. Apparent restriction of starch swelling in cooked noodles by lipids in some commercial wheat flours. *Cereal Chemistry*, 70: 367-372.
- [11] Bertolini, A.C., Souza, E., Nelson, J.E. and Huber, K.C. 2003. Composition and reactivity of A- and B-type starch granules of normal,

- in food (pp. 431–502). New York: Marcel Dekker, Chapter 10.
- [35] Rutenberg, M.W., and Solarek, D. 1984. Starch derivatives: Production and uses. In R.L. Whistler, J.N. BeMiller, & E.F. Paschall (Eds.), *Starch chemistry and technology* (p. 332). New York: Academic Press, 332.
- [36] Tuschhoff, J.V. 1986. Hydroxypropylated starches. In O. B. Wurzburg (Ed.), *Modified starches: Properties and uses* (p. 89). Boca Raton, FL: CRC Press, 89.
- [37] Woo, K.S. and Seib, P.A. 1997. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate Polymers*, 33, 263–271.
- [38] Lim, S.T. and Seib, P.A. 1993. Location of phosphate esters in a wheat starch phosphate by ^{31}P -nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Cereal Chemistry*, 70: 145-152.
- [39] Kaur, L., Singh, J. and Singh, N. 2006. Effect of cross-linking on some properties of potato starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 1945-1954.
- [40] Morikawa, K. and Nishinari, K. 2000. Effects of concentration dependence of retrogradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch. *Food Hydrocolloids*, 14: 395-401.
- [41] Cui, S.W., Liu, Q. and Xie, S.X. 2005. Starch modifications and applications, In: *Food Carbohydrates*, Taylor & Francis Group, LLC.
- [42] Liu, H. and Eskin, N.A.M. 1998. Interactions of native and acetylated pea starch with yellow mustard mucilage, locust bean gum and gelatin. *Food Hydrocolloids*, 12: 37-41.
- [43] Yuryev, V., Tomasik, P. and Bertoft, E. 2007. Rheological properties of potato starch with selected hydrocolloids, In: *Starch: Achievements in understanding of structure and functionality*, Nova science publishers Inc., New York, pp. 121-123.
- [44] Samutsri, W. and Supphantharika, M. 2012. Effect of salts on pasting, thermal, and rheological properties of rice starch in the presence of non-ionic and ionic hydrocolloids. *Carbohydrate Polymers*, 87: 1559-1568.
- acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81: 735-740.
- [24] Mathew, S. and Abraham, T.E. 2007. Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution. *Food Chemistry*, 105: 579-589.
- [25] Islam, M.N. and Azemi, B.M.N.M. 1998. Effect of calcium and hydroxypropylation on crystallinity and digestibility of rice starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76: 161-167.
- [26] Kaur, L., Singh, N. and Singh, J. 2004. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 55: 211–223.
- [27] Inagaki, T. and Seib, P.A. 1992. Firming of bread crumb with crosslinked waxy barley starch substituted for wheat starch. *Cereal Chemistry*, 69, 321–325.
- [28] Koo, S.H., Lee, K.Y. and Lee, H.G. 2010. Effect of cross -linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 24: 619- 625.
- [29] Mirmoghtadaie, L., Kadivar, M. and Shahedi, M. 2009. Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. *Food Chemistry*, 116: 709-713.
- [30] Singh, N. and Kaur, L. 2004. Morphological, thermal and rheological properties of potato starch fractions varying in granule size. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84: 1241–1252.
- [31] Mei-lan, Y., Zhan-hui, L., Yong-qiang, C. and Li-te, L. 2009. Comparison study on physico-chemical properties of various starches from different botanical sources. *Chinese Journal of Food Science*, 30: 122-127.
- [32] Yeh, A.I. and Yeh, S.L. 1993. Property differences between cross-linked and hydroxypropylated rice starches. *Cereal Chemistry*, 70, 596.
- [33] Thebaudin, J.Y., Lefebvre, A.C. and Doublier, J.L. 1998. Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 31: 354–360.
- [34] Eliasson, A.C. and Gudmundsson, M. 1996. Starch: Physicochemical and functional aspects. In A.C. Eliasson (Ed.), *Carbohydrates*

Some physicochemical and rheological attributes of phosphorylated and hydroxypropylated wheat starches

Yousefi, A. R.¹, Razavi, S. M. A.^{2*}, Mohebbi, M.³, Norouzy, A.⁴, Akbarzade Totonchi, M.R.⁵

1. Ph.D. candidate of Food Engineering, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad

2. Professor of Food Engineering, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad

3. Associate professor of Food Engineering, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad

4. Associate professor of Nutrition, Department of Nutrition Science, Medical University of Mashhad

5. Professor of Electrical Engineering, Department of Electrical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

(Received: 93/1/24 Accepted: 93/3/10)

Chemical modification of starch is of the prevalent used methods in order to improve its physicochemical attributes. In this study phosphorylated and hydroxypropylated wheat starches were produced with 0.096 and 2.106% degree of substitution, respectively; and then some of their physicochemical and rheological attributes were studied. The implemented chemical changes due to hydroxypropylation and phosphorylation on native wheat starch were exhibited by FT-IR. X-ray diffraction (XRD) results showed that the native and phosphorylated wheat starches had the most and least amount of crystallinity with 17.34 and 16.14%, respectively. The influence of temperature on swelling power revealed that the native ($E_a=46.111$) and hydroxypropylated ($E_a=26.603$) wheat starches had the most and least thermal sensitivity, respectively. Besides, in the case of solubility index, it was observed that native ($E_a=77.674$) and phosphorylated ($E_a=44.478$) starches had the most and least thermal sensitivity, in the order given. The high value of determination coefficient (0.895-0.979) attained from the modeling results of the solubility changes with temperature using two power law equations, demonstrated the high capability of these models in prediction. It was seen that hydroxypropylation and phosphorylation of wheat starch resulted in 2.65 times increase and 17.58 times decrease in paste clarity compared to native starch ($p<0.05$), respectively. Among the used rheological models, the Herschel-Bulkley model was found to be more suitable to predict the flow characteristics of the starch samples.

Keywords: Starch, FT-IR, Swelling power, Paste clarity, Rheology

* Corresponding Author E-Mail Address: s.razavi@um.ac.ir