

تأثیر هیدروکسی پروپیلایسون بر خصوصیات رئولوژیکی، مورفولوژیکی و گرمایی نشاسته گندم و جودوسر

بهاره صابری^۱، مهسا مجذوبی^{۲*}، عسگر فرحناکی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بخش علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

۲- دانشیاران بخش علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

(تاریخ دریافت: ۹۱/۲/۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۲۸)

چکیده

نشاسته‌های گندم و جودوسر با افزودن ۳۰ میلی‌لیتر پروپیلن اکسید در دمای 40°C به مدت ۲۴ ساعت هیدروکسی پروپیل شده و خصوصیات رئولوژیکی، مورفولوژیکی و گرمایی آنها اندازه گیری شد. میزان هیدروکسی پروپیلایسون با تعیین میزان جایگزینی مولی در نشاسته گندم و جودوسر به ترتیب ۰/۱۲ و ۰/۰۹٪ بود. نتایج آزمایشات نشان داد هیدروکسی پروپیل کردن بر شکل و اندازه گرانول نشاسته جودوسر تأثیر چندانی نداشت، اما تا حدی باعث تخریب ساختار گرانولی نشاسته گندم شد. پارامترهای گرمایی (دمای اولیه ژلاتینه شدن T_0)، دمای اوج (T_p) ، دمای نهایی (T_c) و آنتالپی ژلاتینه شدن (ΔH) در نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده کاهش یافت. بعد از هیدروکسی پروپیل شدن ویسکوزیته اوج، زمان نگهداری و دمای خمیری شدن کاهش یافت در حالیکه سایر پارامترهای ویسکوزیته در دستگاه RVA تغییر چندانی نشان نداد.

کلید واژگان: نشاسته گندم، نشاسته جودوسر، هیدروکسی پروپیل شدن، خصوصیات رئولوژیکی، ورفولوژیکی، گرمایی

* مسئول مکاتبات: majzoobi@shirazu.ac.ir

۱- مقدمه

نشاسته بعد از سلولز دومین پلیمری است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود و در میان کربوهیدرات‌های غذایی دارای جایگاه ویژه‌ای است و مهمترین منبع انرژی ذخیره‌ای در گیاهان می‌باشد [۱]. نشاسته یک پلیمر ساخته شده از واحدهای شش کربنه قند D-گلوکز می‌باشد [۲]. در نشاسته تمامی اتصالات گلوکز از نوع آلفا می‌باشد. عمده اتصالات نشاسته از نوع $\alpha-1 \rightarrow 4$ است که در تشکیل ساختار خطی و پیکره اصلی نشاسته نقش دارد. اتصالات $\alpha-1 \rightarrow 6$ که به تعداد محدودی وجود دارند باعث بروز ساختار شاخه‌ای در نشاسته می‌گردند و تنها در محل شاخه‌ها دیده می‌شوند. از تکرار این اتصالات پلیمر نشاسته بوجود می‌آید. وجود اتصالات آلفا به پلیمر نشاسته امکان ایجاد ساختاری مارپیچی را می‌دهد. از اتصالات گلوکز دو نوع پلیمر آمیلوز و آمیلوپکتین ایجاد می‌شود. نشاسته دارای نقش مهمی در تغذیه انسان است بطوریکه حدود ۸۰ - ۷۰٪ انرژی مورد نیاز روزانه انسان از طریق نشاسته تامین می‌گردد و علاوه بر نقش تغذیه‌ای دارای کاربردهای متعددی در صنایع غذایی می‌باشد بعنوان مثال به نقش آنها در ایجاد قوام در سوپها و ماست میوه‌ای، ایجاد بافت در محصولات نانوائی و شیرینیجات، اثر ضد بیاتی در نان (در صورت استفاده از برخی نشاسته‌های اصلاح شده)، اثر پر کنندگی^۱ در محصولات گوشتی نظیر سوسیس و کالباس، کاربرد به عنوان پوشش خوراکی و پر کننده در قرصها و کپسولها می‌توان اشاره کرد. علاوه بر اینها در سایر صنایع نظیر، صنایع شیمیایی، دارویی، تولید کاغذ، پارچه، چسب و حتی در استخراج نفت به عنوان گل حفاری نیز نقش بسزایی دارد. خواص منحصر به فرد بسیاری از غذاهای حاوی نشاسته از احساس دهانی غذایی همچون سوپ گرفته تا بافت ژله‌ای فرنی و برخی دسرهای سرد یا بافت اسفنجی کیک نتیجه تغییرات خاصی است که در گرانول‌های نشاسته و نظم داخلی آنها طی فرایندهای حرارتی در آب ایجاد می‌شود. اگر چه نشاسته طبیعی گرفته شده از منابع مختلف گیاهی دارای خواص منحصر به فرد می‌باشد، اما با پیشرفت صنایع تبدیلی مواد غذایی و ابداع روش‌های جدید فرآیند غذا، ساختار

نشاسته دچار تغییر و تحولاتی می‌گردد که می‌تواند منجر به از دست رفتن بعضی خواص مطلوب آن در غذاها گردد، در نتیجه نشاسته دیگر قادر به ایفای نقش خود نمی‌باشد. به منظور بهبود خواص عملکردی نشاسته می‌توان ساختار آن را از طریق اصلاح تغییر داد. به این ترتیب می‌توان با اعمال روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، آنزیمی یا ژنتیکی نشاسته‌ای با خواص مورد نظر بدست آورد [۳]. نشاسته هیدروکسی پروپیل شده یکی از انواع متداول نشاسته‌های اصلاح شده به روش شیمیایی می‌باشد. ویسکوزیته خمیر نشاسته در اثر ماندگاری افزایش می‌یابد که نتیجه عمل بیاتی^۲ نشاسته است. به منظور تعویق یا پیشگیری از این پدیده که خصوصاً مولکول‌های آمیلوز در بروز آن در زمان کوتاه نقش دارند نشاسته جایگزین شده تولید می‌شود. این نوع نشاسته در اثر واکنش نشاسته با پروپیلن اکسید^۳ تولید می‌شوند و در نتیجه یک گروه هیدروکسی پروپیل با اتصال اتری به مولکول‌های گلوکز متصل می‌شود. برای انجام واکنش از دمای $30-50^{\circ}\text{C}$ و از شرایط قلیایی شدید استفاده می‌شود. از این نوع نشاسته‌ها برای تولید محصولات غذایی با بافتی نرم، ویسکوز، شفاف و غلیظ مانند سس‌ها و پودینگ‌ها استفاده می‌شود [۴]. در این نوع نشاسته گروه‌های قرار گرفته روی زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین به عنوان یک عامل ممانعت کننده عمل کرده و باعث دور نگه داشتن زنجیرها از هم می‌شوند. در نتیجه این نوع نشاسته‌ها دارای خواص زیر می‌باشند:

پدیده بیاتی به دلیل افزایش فاصله بین شاخه‌های نشاسته، کمتر اتفاق می‌افتد و در نتیجه در دماهای پایین پایدارتر هستند. دمای ژلاتینه شدن به دلیل نفوذ سریعتر آب بین شاخه‌های نشاسته کمتر است. قدرت جذب آب گرانول‌ها بیشتر می‌باشد و در نتیجه ویسکوزیته بیشتری ایجاد می‌کنند. شفافیت ژل آنها بیشتر است. بعلاوه فضاهای بوجود آمده بین رشته‌ها، وزن مخصوص آنها کمتر است [۴، ۵، ۶].

هدف از این تحقیق بررسی اثرات هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته گندم و جودوسر بر خصوصیات رئولوژیکی، مورفولوژیکی و گرمایی آنها بود.

2. Retrogradation
3. Propyleneoxide

1. Filler

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نشاسته گندم درجه یک از کارخانه فارس گلکوزین مرودشت و دانه جودوسر توسط دانشگاه صنعتی اصفهان اهدا شد. اجزاء اضافی و دانه‌های آسیب دیده از طریق بوجاری با دست از دانه های سالم جودوسر خارج شدند. ترکیبات شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. آمیلوپکتین خالص استخراج شده از نشاسته ذرت مومی و آمیلوز خالص حاصل از نشاسته سیب زمینی آمیلوزی از شرکت ICN آمریکا تهیه گردید.

۲-۲- استخراج نشاسته جودوسر

برای استخراج نشاسته از جودوسر از روش هوور^۴ و وستان^۵ (۱۹۹۲) با اندکی تغییر استفاده شد [۷]. دانه‌های جودوسر (۵۰۰ گرم) پس از بوجاری با دست در آب در دمای ۵۰ °C برای مدت ۳ ساعت خیسانده شد. نسبت ۱ به ۳ از دانه‌های خیسانده شده با آب مقطر به مدت ۳ دقیقه در مخلوط کن با سرعت کم، مخلوط شدند. دوغاب حاصله با عبور از پارچه صاف و سپس در ۵۰۰۰g به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. ماده رویی با کاردک جدا شده و دور ریخته شد و سپس رسوب باقی مانده در مقدار فراوان هیدروکسید سدیم ۰/۰۲ مولار حل و مخلوط در ۵۰۰۰g به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. این کار سه تا چهار مرتبه انجام شد. در هر بار ماده رویی با کاردک جدا شد. در نهایت رسوب با ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و با پارچه و با کمک قیف بوختر صاف شد. ماده باقی مانده بر سطح پارچه با اسید هیدروکلریدریک ۱ مولار خشی و دوباره در ۵۰۰۰g به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر ۳ مرتبه شسته و دوباره مایع جمع‌آوری شده سانتریفیوژ شد. نشاسته بدست آمده یک شبانه روز در دمای اتاق و در نهایت در آون با دمای ۴۰ °C خشک شد.

۲-۳- تعیین خصوصیات نشاسته

فاکتورهای رطوبت، چربی، خاکستر و پروتئین در مورد نشاسته گندم و جودوسر بر اساس استاندارد AACCC(2003) اندازه‌گیری شد [۸].

۲-۴- تعیین آمیلوز ظاهری

مقدار آمیلوز ظاهری با روش ویلیامز^۶ و همکارانش (۱۹۷۰) اندازه‌گیری شد [۹]. در این روش ۱۰۰ میلی گرم نشاسته (بر اساس وزن خشک) درون لوله‌های آزمایش درب دار وزن شده و سپس ۱۰ میلی لیتر دی متیل سولفوکساید رقیق شده با ۱۰٪ آب مقطر به آن اضافه گردید و بلافاصله به شدت توسط یک همزن گردابی به هم زده شد و به مدت یک ساعت همراه با به هم زدن متناوب درون حمام آب گرم با دمای ۹۵ °C قرار گرفت. پس از آن، این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ °C توسط یک همزن بطور ملایم هم زده شد. مخلوط بدست آمده در ۲۸۰۰g به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول رویی که محتوی نشاسته و دی متیل سولفوکساید رقیق شده بود در ۳ برابر حجم خود، در اتانول حل و مجدداً سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل در ۱۰ میلی لیتر دی متیل سولفوکساید^۷ رقیق شده حل شد (همراه با هم زدن متناوب درون حمام آب گرم). ۱ میلی لیتر از محلول بدست آمده با ۱ میلی لیتر معرف ید و ۱ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ نرمال حل شده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ رسید و بعد از صاف کردن، مقدار جذب بعد از ۲ دقیقه در ۶۱۵nm خوانده شد و با منحنی استاندارد مقایسه شد. محلول شاهد از افزودن ۱ میلی لیتر معرف ید و ۱ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ نرمال و رساندن به حجم ۱۰۰ با آب مقطر تهیه شد. منحنی استاندارد از غلظت‌های مختلف آمیلوز خالص استخراج شده از نشاسته سیب زمینی و آمیلوپکتین خالص استخراج شده از نشاسته ذرت مومی، به همان روش ذکر شده در بالا بدست آمد.

۲-۵- تولید نشاسته هیدروکسی پروپیل شده

از روش کووار^۸ و سینگ^۹ (۲۰۰۴) جهت هیدروکسی پروپیل‌اسیون در نشاسته استفاده شد [۱۰]. برای این منظور

6. Williams
7. Dimethyl sulfoxide
8. Kaur
9. Singh

4. Hoover
5. Vasanthan

پروپیلن گلیکول در نشاسته از روی منحنی استاندارد محاسبه گردید:

گروه‌های هیدروکسی پروپیل = میزان گلیکول (میکروگرم) × ۰/۷۷۶۳

میزان جایگزینی مولی = وزن گروه هیدروکسی پروپیلن / ۵۹ ÷ وزن نشاسته / ۱۶۲

در فرمول‌های فوق عدد ۰/۷۷۶۳ ضریب ثابت برای تبدیل میزان گلیکول به گروه هیدروکسی پروپیل است. ۵۹ وزن مولکولی هیدروکسی پروپیل و ۱۶۲ وزن مولکولی گلوکز می‌باشد.

۲-۷- میکروسکوپ الکترونی

از میکروسکوپ الکترونی از نوع نگاره (مدل Leica Cambridge ساخت کشور انگلیس) برای بررسی ساختار گرانولهای نشاسته استفاده شد. به این منظور ابتدا مقدار بسیار کمی در حدود ۰/۱ گرم از نمونه با اندازه ۷۵-۱۲۰ میکرومتر بر روی پایه آلومینیمی دایره ای شکل چسبانده و سطح نمونه‌ها توسط دستگاه پوشش‌دهی طلا^{۱۴} (مدل Fisons Instruments ساخت کشور انگلیس) و با عبور جریان گاز آرگون با یک لایه طلا پوشانیده شد. آنگاه نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی با پتانسیل الکتریکی ۲۰ کیلو ولت مورد مطالعه قرار گرفتند [۱۲].

۲-۸- خصوصیات خمیری شدن نشاسته

خصوصیات خمیری محلول‌های آبی نشاسته (۳/۵ گرم نشاسته بر اساس وزن خشک در ۲۵ گرم آب مقطر) با دستگاه آنالیز سریع ویسکوزیته (Rapid Newport scientific مدل RVA (ViscoAnalyzer (Ptg. Ltd. Warriewood, Australia) به عنوان تابعی از دما مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین ویسکوزیته ابتدا ۳/۵ گرم از هر نمونه در دمای ۲۵°C به مدت ۲ دقیقه نگهداری شد و سپس با سرعت ثابت ۱۴۰°C/min دما تا ۹۵°C افزایش یافت و به مدت ۳ دقیقه در این دما نگهداری شد و در نهایت نمونه‌ها تا دمای ۲۵°C به مدت ۵ دقیقه سرد شد. پارامترهای مختلف از جمله دمای خمیری شدن^{۱۵}،

از ماده شیمیایی پروپیلن اکسید استفاده شد. در این روش ۱۰۰ گرم نشاسته به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵°C در ۲۰۰ میلی لیتر آب خیسانده شد و هم‌زمان ۲۰ گرم سولفات سدیم به آن اضافه شد و سپس توسط محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم، pH آن به ۱۱/۱۵ رسانده شد. سپس به اندازه ۳۰ میلی لیتر پروپیلن اکسید به مخلوط اضافه و واکنش در ۴۰°C به مدت ۲۴ ساعت با تکان دادن انجام شد و در نهایت توسط محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار pH مخلوط خنثی شد. سپس نشاسته توسط سانتریفیوژ در ۵۰۰۰g به مدت ۱۵ دقیقه بازیافت و چهار بار با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو و میزان سولفات آن با کلرید باریم خنثی و در آن تا میزان ۱۰٪ رطوبت خشک شد.

۲-۶- اندازه‌گیری میزان جایگزینی مولی^{۱۰}

روش پیشنهاد شده توسط کمیته افزودنی‌های غذایی الحاقی سازمانهای سلامت غذا و کشاورزی^{۱۱} در سال ۲۰۰۱ جهت تعیین میزان جایگزینی مولی به کار گرفته شد [۱۱]. برای این منظور ۱۰۰ میلی گرم نمونه نشاسته در یک فلاسک حجمی ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و ۲۵ میلی لیتر اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار به آن اضافه شد. مخلوط در حمام آب گرم تا روشن شدن محلول قرار گرفت. محلول روشن بدست آمده بلافاصله سرد شد و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ رسید. ۱ میلی لیتر از محلول با پیپت به تیوب مدرج ۲۵ میلی لیتری منتقل شد. تیوب در آب سرد غوطه‌ور و ۸ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ قطره قطره به آن اضافه شد. بعد از هم‌زدن، برای ۲۰ دقیقه در حمام آب گرم قرار گرفت و در نهایت تیوب به حمام یخ منتقل شد. محلول نینهدرین^{۱۲} (۳٪/۵ Na₂S₂O₅، ۰/۶ میلی لیتر) به تیوب اضافه و به خوبی هم‌زده شد. سپس در حمام آب با دمای ۲۵°C به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. در نهایت با اسیدسولفوریک غلیظ به حجم ۲۵ میلی لیتر رسید. محلول به یک سل منتقل و جذب آن در ۵۹۰ نانومتر خوانده شد. نشاسته طبیعی به عنوان شاهد بکار برده شد. منحنی کالیبراسیون با ۱ میلی لیتر محلول استاندارد که محتوی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ میکروگرم پروپیلن گلیکول^{۱۳} به ازای یک میلی لیتر بود، تهیه شد. غلظت

10. Molar Substitution (MS)

11. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

12. Ninhydrin

13. Propylen glycol

14. Sputter coater

15. Pasting temprature

۳- بحث و نتایج

۳-۱- خصوصیات شیمیایی نشاسته‌های

طبیعی گندم و جو دوسر

ترکیبات موجود در نشاسته گندم تجاری مورد استفاده در این پژوهش و نشاسته جودوسر استخراج شده از دانه آن، در جدول ۱ گزارش شده است. میزان بازدهی نشاسته جودوسر در این مطالعه بر اساس وزن خشک دانه تقریباً ۲۹/۳٪ بود. در سال ۲۰۰۳، هور و همکاران میزان بازدهی نشاسته جودوسر را از دانه *Avena nudai* (۲۳/۴٪) گزارش کردند [۱۴]. تفاوت در بازدهی نشاسته مربوط به روش استخراج و تفاوت در ترکیبات طبیعی رقم‌های مختلف دانه جودوسر است. میزان پروتئین و خاکستر در هر دو نشاسته کمتر از یک درصد می‌باشد، اما نشاسته جودوسر در مقایسه با نشاسته گندم حاوی مقادیر بالاتری پروتئین و خاکستر است. میزان پروتئین جودوسر ۰/۴۶٪ بود، که وجود پروتئین‌های ذخیره‌ای آندوسپرم و پروتئین‌های قرار گرفته بر سطح گرانول‌های نشاسته را نشان می‌دهد [۱۴]. در تحقیقی تستر^{۲۷} و همکاران در سال ۲۰۰۴ میزان خاکستر و پروتئین نشاسته گندم را به ترتیب ۰/۴۰٪ و ۰/۶۰٪ و در سال ۲۰۰۹، میر مقتدایی^{۲۸} و همکاران مقادیر خاکستر و پروتئین نشاسته جودوسر را به ترتیب ۰/۲۸٪ و ۰/۳۳٪ به دست آوردند [۱۵، ۱۶]. میزان چربی برای نشاسته جودوسر ۱/۸۵٪ به دست آمد. نشاسته جودوسر در مقایسه با نشاسته سایر غلات میزان بالاتری چربی را نشان می‌دهد. لیپیدهای موجود در فضای خالی ماریچ آمیلوز و یا در فضاهای بین آمیلوز و آمیلوپکتین به عنوان لیپیدهای نشاسته در نظر گرفته می‌شوند. در سال ۲۰۱۱، برسکی^{۲۹} و همکاران میزان آمیلوز نشاسته جودوسر را ۱۴/۴۶٪ گزارش کردند. در مطالعه‌ای توسط موریسون^{۳۰} و لیاگنت^{۳۱} در سال ۱۹۸۳ میزان آمیلوز را برای نشاسته گندم ۲۸٪ برآورد کردند [۱۷، ۱۸].

میزان جایگزینی مولی نشاسته خشک گندم و جودوسر در اثر واکنش با ۳۰ میلی لیتر پروپیلن اکسید به ترتیب ۰/۱۲ و

ویسکوزیته اوج^{۱۶}، افت ویسکوزیته^{۱۷}، ویسکوزیته برگشت^{۱۸}، ویسکوزیته نهایی^{۱۹} و زمان اوج^{۲۰} از نمودار RVA به دست آمد [۱۳].

۲-۹- خصوصیات گرمایی نشاسته

خصوصیات گرمایی نشاسته‌های طبیعی و هیدروکسی پروپیل شده شامل دمای شروع^{۲۱} (To)، اوج^{۲۲} (Tp) و انتهای^{۲۳} (Tc) ژلاتینه شدن و نیز آنتالپی^{۲۴} لازم برای ژلاتینه شدن نشاسته (ΔH) با استفاده از دستگاه گرماسنجی افتراقی DSC (Differential Scanning Calorimetry) (مدل Perkin-Elmer, Beacons field, UK) تعیین شدند. یک محلول آبی از هر نمونه نشاسته با آب مقطر (۱ به ۳ وزنی/وزنی) تهیه گردید و در ظرف مخصوص از جنس فولاد ضد زنگ ریخته شد و درب آن به صورت محکم بسته و به مدت یک ساعت در دمای اتاق قبل از انجام تست نگهداری شد. دستگاه DSC با ایندیوم^{۲۵} و سیکلوهگزان^{۲۶} کالیبره شد و از ظرف مخصوص به عنوان رفرنس استفاده گردید [۱۳].

۲-۱۰- آنالیز آماری

برای انجام آنالیز داده‌ها و بررسی اطلاعات به دست آمده از آزمون‌های مختلف از طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. به منظور تعیین اختلاف بین میانگین اعداد (حداقل سه تکرار برای هر آزمایش)، پس از آنالیز واریانس از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح (P< ۰/۰۵) استفاده گردید. در تمام مراحل، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS 16 صورت گرفت.

16. Peak viscosity
17. Breakdown viscosity
18. Setback viscosity
19. Final viscosity
20. Peak time
21. Onset temprature
22. Peak temprature
23. Conclusion temprature
24. Enthalpy
25. Indium
26. Cyclohexane

27. Tester
28. Mirmoghtadaie
29. Berski
30. Morrison
31. Laignelet

۰/۰۹ درصد بود. تفاوت‌ها در میزان جایگزینی مولی مربوط به تفاوت در منبع نشاسته، درجه کریستالی نسبی و ساختمان آمیلوپکتین و اندازه گرانول‌های نشاسته [۱۹، ۲۰] گزارش شده است که میزان گروه‌های هیدروکسی پروپیل در نشاسته های هیدروکسی پروپیل شده با گرانول‌های بزرگ بیشتر از نشاسته با گرانول‌های کوچک‌تر است [۱۲]. گرانول‌های نشاسته جودوسر کوچک‌تر، سخت‌تر و به هم فشرده‌تر از نشاسته سیب زمینی، ذرت و گندم هستند بنابراین جایگزینی کمتری در آن‌ها رخ می‌دهد. در سال ۲۰۰۰، شی^{۳۲} و Bemillen^{۳۳} نشان دادند که در طول هیدروکسی پروپیل کردن، گروه‌های هیدروکسی پروپیل در زنجیره‌های نشاسته اغلب در مناطق بی‌شکل 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 بی‌شکل بیشتر در دسترس مواد واکنشگر هستند [۲۱]. 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 پروپیل ۰/۷٪ و $MS=0/2$ باشد [۲۲].

۳-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نشاسته جودوسر در گرانول‌های مجزا با اشکال بی‌قاعده (چندوجهی، تخم مرغی شکل و نیم کره‌ای) و به صورت خوشه‌ای قرار گرفته‌اند. گرانول‌های نشاسته جودوسر دارای سطحی صاف و در بعضی نقاط سطحی خشن با فرورفتگی‌های بسیار کوچک هستند. در اثر هیدروکسی پروپیل شدن شکل و سایز گرانول‌های نشاسته جودوسر تغییر چندانی نشان نداد. تاثیر کم و محدود هیدروکسی پروپیل کردن بر سطح گرانول‌های نشاسته جودوسر به اندازه کوچک گرانول‌ها مربوط است. مشاهده کمی از هم پاشیدگی و فرورفتگی

آشکار در مناطق مرکزی بعضی از گرانول‌ها مشاهده می‌شود. در سال ۲۰۰۷، چئونکامول^{۳۴} و همکاران نیز در مورد نشاسته هیدروکسی پروپیل شده گل اختر نتایج مشابهی را گزارش کردند [۲۳]. گرانول‌های نوع A و B نشاسته گندم به خوبی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده هستند. گرانول‌های نشاسته گندم اصلاح شده دارای لکه‌ها و فرورفتگی‌هایی در سطح هستند که مربوط به اثر ترکیبات شیمیایی بر روی گرانول‌هاست [۱۳]. واکنش گرانول‌های نشاسته گندم با پروپیلن اکسید مورفولوژی گرانول‌ها را تغییر داده است. در گرانول‌های نشاسته که کمتر تحت تاثیر قرار گرفته‌اند، یک فرورفتگی در سطح بیرونی مشاهده می‌شود که در نهایت منجر به از هم پاشیدگی و ایجاد شکاف عمیق در محور طولی قسمت مرکزی گرانول‌ها می‌شود. حمله گروه‌های حجیم هیدروکسی پروپیل به مناطق مرکزی که سازمان یافتگی گرانول‌ها کمتر است، بیشتر صورت می‌گیرد و منجر به تغییر در مورفولوژی گرانول‌ها می‌شوند [۲۴]. مناطق داخلی گرانول‌های نشاسته نسبت به پوسته بیرونی گرانول‌ها به ترکیبات شیمیایی حساس‌تر هستند. این تاثیرات در گرانول‌ها با اندازه بزرگ در مقایسه با گرانول‌ها با اندازه کوچک بیشتر مشاهده می‌شود [۱۲]. این نتایج با مشاهدات گزارش شده توسط کووار و سینگ در سال ۲۰۰۴ برای نشاسته هیدروکسی پروپیل سیب زمینی و نتایج جیوتی^{۳۵} و همکاران در سال ۲۰۰۵ برای نشاسته هیدروکسی پروپیل کاساو مشابه بود [۷، ۲۵].

جدول ۱ خصوصیات نشاسته‌های گندم و جودوسر

(بر اساس وزن خشک)*

ترکیبات شیمیایی بر اساس وزن خشک (%)	نشاسته گندم	نشاسته جودوسر
پروتئین**	۰/۱۴±۰/۰۱ ^b	۰/۴۶±۰/۰۱ ^a
خاکستر	۰/۲۷±۰/۱۰ ^b	۰/۴۰±۰/۰۹ ^a
چربی	۰/۸۹±۰/۰۱ ^b	۱/۸۵±۰/۳۲ ^a
رطوبت	۹/۲۴±۰/۳۲ ^b	۱۰/۲۵±۰/۲۶ ^a
میزان آمیلوز***	۲۶/۳۵±۰/۲۱ ^a	۲۲/۱۲±۰/۳۱ ^b

34. Chuenkamol

35. Jyothi

32. Shi

33. Bemillen

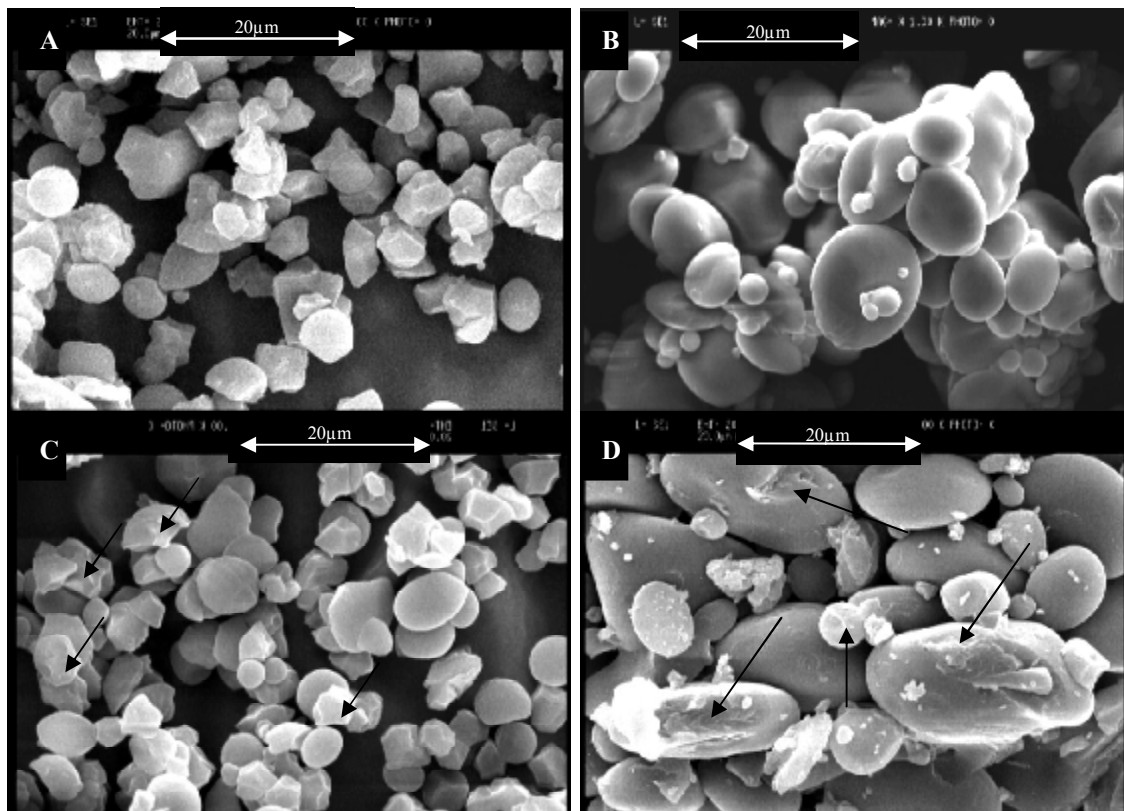
۳-۳- خصوصیات خمیری شدن نشاسته

خصوصیات خمیری نشاسته‌های طبیعی و اصلاح شده در جدول ۲ آمده است. ویسکوزیته اوج به عنوان نقطه تعادل بین میزان تورم و حلالیت (باعث افزایش ویسکوزیته) و شکستگی و طرز قرارگیری زنجیره‌های پلیمر (باعث کاهش ویسکوزیته) تعریف می‌شود. در اثر هیدروکسی پروپیل کردن هیدراسیون گرانول‌های نشاسته تسهیل می‌یابد و چون گروه هیدروکسی پروپیل یک گروه آب دوست است اتصالات بیشتر آب و نشاسته را سبب می‌شود و

افزایش در جذب آب و قدرت آب دوستی بعد از هیدروکسی پروپیل کردن میزان خروج آمیلوز را عمدتاً در مناطق بی‌شکل نشاسته افزایش می‌دهد، در نتیجه حلالیت بالا می‌رود [۲۲، ۱۰] و در نتیجه رسیدن به ویسکوزیته اوج در دما و زمان کمتر رخ می‌دهد. در طول زمان نگهداری به دلیل کاربرد نیروهای برشی و دمای ثابت بالا، گرانول‌ها شکسته شده و به دنبال آن ویسکوزیته کاهش می‌یابد که تحت عنوان ویسکوزیته افت شناخته می‌شود. در واقع نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده نمی‌توانند دمای بالا و نیروهای برشی به کار رفته در دستگاه RVA را تحمل کنند و میزان

ویسکوزیته افت در نشاسته‌های طبیعی بالاتر بود. در طول فرآیند سرد کردن سازماندهی مجدد بین مولکول‌های نشاسته خصوصاً آمیلوز رخ می‌دهد و آب در بین زنجیره‌های نشاسته به دام می‌افتد و در نتیجه شکل‌گیری ژل، ویسکوزیته افزایش می‌یابد که به عنوان ویسکوزیته نهایی تعریف می‌شود.

ویسکوزیته نهایی نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده به طور معنی‌داری بیشتر از نشاسته‌های طبیعی بود که نشان می‌دهد این نوع نشاسته‌ها توانایی تشکیل یک ژل ویسکوز را بعد از فرآیندهای گرم و سرد شدن دارند. تفاوت بین ویسکوزیته افت و ویسکوزیته نهایی به عنوان ویسکوزیته برگشت در نظر گرفته می‌شود. این میزان برای نشاسته‌های هیدروکسی پروپیل شده پایین‌تر از نشاسته‌های طبیعی بود و نشان می‌دهد که بیاتی یا سازماندهی مجدد زنجیره‌های آمیلوز با هیدروکسی پروپیل کردن کاهش می‌یابد. این به دلیل تاثیر گروه‌های حجیم هیدروکسی پروپیل است که از سازماندهی مجدد زنجیره‌های نشاسته در طول کریستالیزاسیون جلوگیری می‌کنند [۲۶]. مشاهدات مشابه برای نشاسته هیدروکسی پروپیل شده ارزن [۲۷]، لوبیا [۲۸] و نشاسته گل اختر [۲۳] گزارش شده است.



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشاسته طبیعی جودوسر (A)، نشاسته طبیعی گندم (B)، نشاسته هیدروکسی پروپیل شده جودوسر (C) و نشاسته هیدروکسی پروپیل شده گندم (D). فلش‌های روی شکل، لکه‌ها و فرورفتگی روی گرانول‌ها را نشان می‌دهند.

جدول ۲ خصوصیات خمیری نشاسته‌های گندم و جودوسر و هیدروکسی پروپیل شده آنها.*

نشاسته	دمای خمیری شدن (°C)	زمان اوج (min)	ویسکوزیته (cP)			
			اوج	نگهداری	افت	نهایی
جو دوسر	۹۴/۷۳±۰/۰۵	۷/۰۰±۰/۰۰	۲۱۱۰/۳۳±۳۶/۰۷	۹۳۲/۳۳±۶۶/۲۵	۱۱۷۸/۳۳±۸۴/۱۴	۲۹۵۶/۳۳±۹۹/۱۰
هیدروکسی پروپیل شده	۷۷/۷۳±۰/۰۲	۴/۸۷±۰/۰۰	۳۱۴۱/۳۳±۱۱۲/۰۵	۹۲۹/۰۰±۷/۲۱	۲۲۱۲/۰۰±۲۹/۰۰	۲۹۸۸/۰۰±۹۷/۹۲
گندم	۹۱/۱۶±۰/۴۰	۶/۹۷±۰/۰۴	۱۰۱۴/۰۰±۲۹/۵۶	۱۶۱۶/۳۳±۵۵/۵۳	۴۸۹/۳۳±۱۹/۳۴	۱۴۱۰/۰۰±۳۶/۷۵
هیدروکسی پروپیل شده گندم	۶۴/۷۳±۰/۵۳	۳/۹۳±۰/۰۰	۲۱۵۳/۶۶±۲۹/۵۹	۵۲۴/۶۶±۱۰/۶۹	۵۳۷/۳۳±۴۴/۴۳	۲۲۶۸/۳۳±۳۵/۹۲

* اعداد میانگین سه تکرار و به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار گزارش شده است.

** فاکتور تبدیل نیترژن به پروتئین در مورد نشاسته گندم و جودوسر 6/25 است.

*** آمیلوز ظاهری که قبل از خروج چربی اندازه گیری شد.

- حروف کوچک متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی دار ($P < 0/05$) در هر ردیف می‌باشد.

۳-۴- خصوصیات گرمایی

داده‌های به دست آمده از دستگاه DSC در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که T_c , T_p , T_o و ΔH نشاسته‌های طبیعی بالاتر از نشاسته‌های اصلاح شده است. دمای ژلاتینه شدن نشاسته جو دوسر در محدوده ۵۶ تا ۷۴ °C است (Hoover et al., 2003). مقادیر T_o و ΔH ژلاتینه شدن برای نشاسته ذرت ۶۶ °C و ۱۴/۳ J/g [۷] و برای نشاسته گندم ۶۲ °C و ۱۱/۵ J/g (Hoover and Vasanthan, 1992) گزارش شده است. در حقیقت دمای پایین ژلاتینه شدن در نشاسته جو دوسر به بی‌نظمی کریستال‌ها و حضور فراوان زنجیره‌های کوتاه آمیلوپکتین [۱۴] و آنتالپی بالاتر به دمای ذوب کمپلکس چربی-آمیلوز مربوط می‌شود [۲۹]. در سال ۱۹۹۸، نودا^{۳۶} و همکاران عنوان کردند که دمای ژلاتینه شدن به ساختار مولکولی مناطق کریستالی، توزیع زنجیره‌های کوتاه آمیلوپکتین، نسبت مناطق کریستالی و نسبت آمیلوز و آمیلوپکتین بستگی دارد [۳۰]. در نتیجه تاثیر گروه‌های هیدروکسی پروپیل بر ساختار مولکولی نشاسته، جهت ژلاتینه شدن کامل نشاسته‌های

اصلاح شده دماهای ژلاتینه شدن و آنتالپی کمتر مورد نیاز است. آنتالپی ژلاتینه شدن معیاری از کمیت و کیفیت کریستال‌ها و از دست دادن نظم مولکولی درون گرانول-هاست [۳۱]. آنتالپی پایین در واقع نظم ساختمانی و پایداری کمتر کریستال‌ها را نشان می‌دهد. ورود گروه‌های حجیم هیدروکسی پروپیل به درون ساختار بیوپلیمر، مارپیچ‌های دوگانه در مناطق بی‌شکل را تخریب می‌کند و در نتیجه انعطاف پذیری ساختمانی افزایش می‌یابد. نتایج مشابه برای نشاسته هیدروکسی پروپیل شده سبب زمینی [۱۰، ۳۲]، نشاسته برنج [۳۳] و نشاسته لوبیا [۳۴] گزارش شده است.

۴- نتیجه‌گیری کلی

مطالعه خواص فیزیکوشیمیایی نشاسته جودوسر نشان داد که این نشاسته همانند نشاسته سایر غلات دارای قابلیت بالایی جهت کاربرد در مواد غذایی است از جمله می‌توان به میزان رترورگرید شدن، دمای ژلاتینه شدن کمتر و ویسکوزیته بیشتر در مقایسه با نشاسته گندم اشاره کرد. هیدروکسی پروپیل کردن نشاسته‌های گندم و جو دو سر با موفقیت انجام شد و توانست خصوصیات فیزیکوشیمیایی نشاسته‌ها را به میزان

نشان داد. به عبارت دیگر این نشاسته ها در در محدوده دمایی پائین تری و با انرژی کمتری ژلاتینه می شوند. با توجه به خصوصیات نشاسته های هیدروکسی پروپیل شده کاربردهای مختلفی را می توان برای آنها برشمرد. از جمله کاربردهای این نوع نشاسته ها می توان به نقش آنها به عنوان قوام دهنده و پایدار کننده در محصولات غذایی مختلف مانند انواع دسرهای سرد، سس ها و محصولات قنادی و نانوائی اشاره نمود.

قابل توجهی بهبود دهد. میزان جایگزینی مولی نشاسته گندم و نشاسته جودوسر کمتر از حداکثر مورد تایید سازمان جهانی غذا و دارو جهت کاربرد نشاسته های هیدروکسی پروپیل شده در مواد غذایی بود. نتایج حاصل از RVA نشان داد که با هیدروکسی پروپیل کردن میزان رترورگرید شدن در نشاسته به میزان قابل توجهی کاهش یافت. همچنین پارامترهای ژلاتینه شدن در نشاسته های اصلاح شده در مقایسه با نشاسته های طبیعی به طور چشمگیری کاهش

جدول ۳ خصوصیات خمیری نشاسته های گندم و جودوسر و هیدروکسی پروپیل شده آنها.*

نشاسته	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
جودوسر	66/85 ± 1/28	70/73 ± 0/37	74/15 ± 0/05	7/49 ± 0/29
هیدروکسی پروپیل شده جودوسر	61/11 ± 0/21	67/46 ± 0/14	70/79 ± 0/48	5/24 ± 0/36
گندم	57/80 ± 0/47	62/41 ± 0/74	67/26 ± 0/40	5/30 ± 0/76
هیدروکسی پروپیل شده گندم	53/72 ± 1/12	60/17 ± 0/43	67/23 ± 0/46	2/84 ± 0/24

from oat (*Avena nuda*) grains. Carbohydr Polym 1992; 19: 285-297.

- [8] American Association of Cereal Chemists. Approved methods of AACC. St. Paul, MN: The Association. 2003.
- [9] Williams PC, Kuzina FD, Hlynka I. A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. Cereal Chem 1970; 47: 411-420.
- [10] Kaur L, Singh N, Singh J. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. Carbohydr Polym 2004; 55: 211-223.
- [11] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. In Compendium of food additive specifications. Hydroxypropyl starch, INS. 2001.
- [12] Hung PV, Morita N. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules-Review. Carbohydr Polym 2005; 59: 239-246.
- [13] Majzoobi M, Radi M, Farahnaky A, Jamaljan J, Tongdang T. Physicochemical properties of phosphoryl chloride cross-linked wheat starch. Iranian Polym J 2009; 18: 491-499.

۵- منابع

- [1] Liu Q. In: Cui SW, ed. Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group. 2005.
- [2] Cornell H. Starch in Food. In: Eliasson A-C, ed. Boca Raton, FL: CRC Press. 2004.
- [3] Frazier PJ, Donald AM, Richmond P. Starch: Structure and Functionality. The Royal Society of Chemistry 1997; 26-35.
- [4] Thomas DJ, Atwell WA. Starches. New York: Eagan Press. 1999.
- [5] 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 Hydrocol 2007; 21: 1-22.
- [6] Meister JJ. Polymer modification: Principle, Techniques and Application. New York: Marcel Dekker Inc. 2000.
- [7] Hoover R, Vasanthan T. Studies on isolation and characterization of starch

- Crantz) starch. Starch/Stärke 2005; 57: 319–324.
- [26] Perera C, Hoover R. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. Food Chem 1999; 64: 361–375.
- [27] Lawal OS. Hydroxypropylation of pigeon pea (*Cajanuscajan*) starch: Preparation, functional characterizations and enzymatic digestibility. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, Food Sci Technol 2010; 44: 771–77.
- [28] Lawal OS, Ogundiran OO, Adesogan EK, Ogunsanwo BM, Sosanwo OA. Effect of hydroxypropylation on the properties of white yam (*Dioscorea rotundata*) starch. Starch/Stärke 2008; 60: 340–425.
- [29] Zhou M, Robards K, Holmes MG, Helliwell S. Structure and pasting properties of oat starch. Cereal Chem 1998; 75: 273–281.
- [30] Noda T, Takahata Y, Sato T, Suda I, Morishita T, Ishiguro K, Yamakawa O. Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and Buckwheat. Carbohydr Polym 1998; 37: 153–158.
- [31] Cooke D, Gidley MJ. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: Origin of the enthalpic transition. Carbohydr Res 1992; 227: 103–112.
- [32] Kim HR, Eliasson AC. Influence of molar substitution on the thermal transition properties of hydroxypropyl potato starches. Carbohydr polym 1993; 22(1): 31–35.
- [33] Seow CC, Thevamalar K. Internal plasticization of granular rice starch by hydroxypropylation: Effects of phase transitions associated with gelatinization. Starch/ Stärke 1993; 45: 85–88.
- [34] Hoover R, Hannouz D, Sosulski FW. Effects of hydroxypropylation on thermal properties, starch digestibility and freeze-thaw stability of field pea (*Pisumsativumcv Trapper*) starch. Starch/ Stärke 1988; 40: 383–387.
- [14] Hoover H, Smith C, Zhou Y, Ratnayake RMWS. Physicochemical properties of Canadian oat starches. Carbohydr Polym 2003; 52: 253–261.
- [15] Tester RF, Karkalas J, Qi X. Starch-composition, fine structure and architecture. J Cereal Sci 2004; 39: 151–165.
- [16] Mirmoghtadai L, Kadivar M, Shahedi M. Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. Food Chem 2009; 116: 709–713.
- [17] Berski W, Ptasek A, Ptasek P, Ziobro O, Kowalski G, Grzesik M, Achremowicz B. Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. J Carbohydr Polym 2011; 83: 665–671.
- [18] Morrison W, Laignelet L. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. J Cereal Sci 1983; 1: 19–35.
- [19] Sodhi NS, Singh N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice starch. J Food Eng 2005; 70: 117–127.
- [20] González Z, Perez E. Effect of acetylation on some properties of rice starch. Starch/Stärke 2002; 54: 148–154.
- [21] Shi X, BeMiller JN. Effect of sulphate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch. Carbohydr Polym 2000; 43: 333–336.
- [22] Lawal OS. Starch hydroxyalkylation: Physicochemical properties and enzymatic digestibility of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine coracana*) starch. Food Hydrocoll 2009; 23: 415–425.
- [23] Chuenkamol B, Puttanlek C, Rungsardthong V, Uttapap D. Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch. Food Hydrocoll 2007; 21: 1123–1132.
- [24] Huber KC, BeMiller JN. Location of sites of reaction within starch granules. Cereal Chemis 2001; 78: 173–180.
- [25] Jyothi AN, Rajasekharan KN, Moorthy SN, Sreekumar J. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta*

Effect of hydroxypropylation on morphological, rheological and thermal properties of wheat and oat starches

Sabery, B.¹, Majzoobi, M.^{2*}, Farahnaky, A²

1. MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran

2. Associate professors, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran

(Received: 91/2/7 Accepted: 91/10/28)

The main aims of this study were to modify wheat and oat starches in order to improve their functional properties and to investigate the resulting changes on the morphological, rheological and thermal properties of the modified starches. Therefore, wheat and oat starches were hydroxypropylated by addition of 30 mL propylene oxide at 40 °C for 24 hours. The extent of hydroxypropylation measured as molar substitution for wheat and oat starches were 0.12% and 0.09% respectively. Hydroxypropylation did not cause any considerable changes in the starch granular size and shape of oat starch, while, the granular structure of wheat starch was affected to some extent. The studies on the phase transitions associated with gelatinization of starch showed lower gelatinization parameters (T_0 ; T_p ; T_c ; and ΔH) for the hydroxypropylated starches. After hydroxypropylation of the samples, the peak viscosity, peak time and pasting temperature decreased while other viscosity parameters measured by RVA did not change considerably.

Keywords: Wheat starch, Oat starch, Hydroxypropylation, Morphological, Rheological, Thermal properties

* Corresponding Author E-Mail Address: majzoobi@shirazu.ac.ir