



ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و عملکردی نشاسته کینوا اصلاح‌شده با مخلوط آدیپیک اسید و استیک

انهیدرید

سید مهدی ذاکری^۱، مزدک علیمی^{۲*}، شیرین شکوهی^۳، سید احمد شهیدی^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد آیت ... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران.

۲- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد آیت ... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران.

۳- استادیار، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۴- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد آیت ... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ‌های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۳

کلمات کلیدی:

اتصالات عرضی،

استیلایسیون،

اصلاح شیمیایی،

آدیپیک اسید،

روش تاگوچی،

نشاسته کینوا،

ویژگی‌های عملکردی.

DOI: 10.22034/FSCT.19.135.113

DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.135.10.6

* مسئول مکاتبات:

ahooora_mazdak@yahoo.com

در این پژوهش، نمونه‌های نشاسته کینوا در ۹ تیمار با نسبت‌های متفاوت از مخلوط آدیپیک اسید و استیک انهیدرید (نسبت ۱ به ۳۰)، به همراه یک نمونه شاهد از نظر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و عملکردی و تعیین شرایط بهینه اصلاح شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفتند. تیمارهای مذکور توسط ۳ متغیر مستقل مؤثر بر اصلاح شیمیایی شامل غلظت اصلاح‌کننده شیمیایی (۲٪، ۴٪ و ۶٪)، pH سوسپانسیون (۸، ۸/۵ و ۹) و زمان واکنش (۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) به روش تاگوچی طراحی گردیدند. قدرت تورم و قابلیت جذب آب نمونه T2 (غلظت اصلاح‌کننده ۲٪، pH سوسپانسیون ۹ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه) به‌طور معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت که نشانه تشکیل اتصالات عرضی همراه با تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی ژل پایدار است. نتایج طیف‌سنجی نشان داد که به‌جز نمونه T2، بقیه نمونه‌ها تمایل جزئی به رتروگراداسیون داشتند که نشانه پایداری بالای نمونه مذکور در طول مدت زمان ماندگاری به سینرسیس بود ($P < 0.05$). استیلایسیون به دلیل پراکندگی بهتر نشاسته در محیط آبی ویژگی حلالیت را به‌طور قابل‌توجهی نسبت به نمونه شاهد بهبود بخشید. با افزایش غلظت اصلاح‌کننده، پایداری نمونه‌ها در برابر چرخه انجماد-انجمادزدایی به‌طور معنی‌داری کاهش یافت ($P < 0.05$). پارامترهای بررسی شده در اندازه‌گیری ویژگی‌های حرارتی نشاسته اصلاح‌شده کینوا با اختلاف معنی‌داری بیشتر از نمونه شاهد ارزیابی شدند. ویسکوزیته ظاهری نمونه T2 در سرعت برشی ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ دور در دقیقه نسبت به نمونه شاهد به‌طور معنی‌داری افزایش یافت ولی بقیه نمونه‌ها ویسکوزیته کمتری را نشان دادند. همچنین، با بهره‌گیری از آنالیز تاگوچی تیمار بهینه نشاسته اصلاح‌شده کینوا با غلظت اصلاح‌کننده ۲٪، pH سوسپانسیون ۹ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه تعیین گردید.

۱- مقدمه

کینوا گیاهی است با نام علمی (*Chenopodium quinoa* Willd) که اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده و امروزه کشت آن در چندین کشور نظیر استرالیا، کانادا، پرو، چین و انگلستان گسترش پیدا کرده است [۱]. کینوا یک شبه غله است و به دلیل تنوع ژنتیکی بالا، دارای مقاومت زیادی در برابر تنش‌های زیستی بوده که منجر به انطباق و رشد آنها در شرایط محیطی نامطلوب می‌شود [۲]. کینوا به‌طور طبیعی فاقد گلوتن است و یک منبع ارزشمندی از پروتئین‌های قابل هضم را برای افراد حساس به گلوتن (بیماران مبتلا به سلیاک) فراهم می‌کند [۳]. علاوه بر این در دانه کینوا ترکیبات زیست فعال نظیر کاروتنوئید، ترکیبات فنولیک که در بسیاری از مطالعات به‌عنوان محافظت کننده در برابر بیماری‌ها نظیر سرطان، آلرژی، بیماری‌های التهابی و امکان کاهش ریسک بیماری‌های قلبی و عروقی وجود دارد [۴]. یکی از اجزای اصلی دانه کینوا، نشاسته است که بیش از ۵۰٪ وزن خشک آن را تشکیل می‌دهد [۵]. نشاسته کینوا دارای پلی مورف^۲ نوع A و گرانول‌های کوچک تقریباً بین ۱ - ۳ میکرومتر با پتانسیل بالایی برای کاربرد در مواد غذایی است که آن را از دیگر نشاسته‌ها متمایز می‌کند [۶]. نشاسته عمدتاً از آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است. آمیلوز یک زنجیره خطی گلیکوزیل است که با اتصالات (۴ و ۱) - α به هم متصل شده‌اند. در حالیکه آمیلوپکتین دارای شاخه‌های جانبی زیادی است که با اتصالات (۶ و ۱) - α با یکدیگر پیوند تشکیل داده‌اند [۷]. مقدار آمیلوز بر ویژگی‌های عملکردی و فیزیکوشیمیایی نشاسته از جمله ویژگی‌های خمیری شدن، ژلاتینه شدن، رتروگراداسیون^۳ و تورم اثر دارد. پراکندگی انشعابات در طول زنجیره آمیلوپکتین و ساختمان داخلی آن تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نشاسته مانند قابلیت تورم، چسبندگی، رتروگراداسیون، ویژگی‌های حرارتی و نسبت حلالیت آن در آب دارد [۸ و ۹]. کاربرد نشاسته به‌صورت معمولی یا اصلاح نشده^۴ بسیار کم بوده ولی فرآورده هیدرولیز و اصلاح شده آن به‌طور گسترده استفاده می‌شود [۱۰]. مشکلاتی همچون عدم حلالیت کافی نشاسته در آب، رتروگراداسیون، سینرسیس^۵ و جدا شدن سرم، کاهش ویسکوزیته به علت تجزیه باندهای گلیکوزیدی در

هنگام تیمار، دمای بالای ژلاتیناسیون نشاسته، کاهش مقاومت و تجزیه در تیمارهای حرارتی طولانی، نیروی برشی و یا شرایط اسیدی و عدم وجود برخی گروه‌های عاملی مهم ایجاد محدودیت می‌کند که در نتیجه خمیر لاستیکی، ضعیف و ژلی نامطلوب تولید می‌شود که به جهت غلبه بر این کاستی‌ها و تقویت خصوصیات عملکردی نشاسته در مواد غذایی باید عملیات اصلاح^۶ نشاسته صورت پذیرد [۱۱-۱۳]. راهکارهای متداول برای بهبود و اصلاح ویژگی‌های عملکردی نشاسته شامل: اصلاح نشاسته به روش‌های فیزیکی، شیمیایی، آنزیمی و یا ترکیبی از آنها است. در این پژوهش اصلاح شیمیایی نشاسته با ایجاد اتصالات عرضی^۷ با آدیپیک اسید^۸ و استریفیکاسیون^۹ با گروه استیل از استیک انهیدرید^{۱۰} و جایگزین کردن گروه‌های هیدروکسیل از مونومرهای گلوکز توسط گروه‌هایی مانند کربوکسیل و یا استیل (آلکیل یا مشتقات آریل) و در حضور یک کاتالیزت قلیایی مانند هیدروکسید سدیم انجام می‌شود. زنجیره‌های نشاسته از طریق اتصالات عرضی با ترکیبات ۲ یا چندکاره مانند آدیپیک اسید به هم متصل شده که منجر به افزایش وزن مولکولی پلیمر می‌شود [۱۴-۱۶]. اتصال‌دهنده‌های عرضی مشهور عبارت‌اند از: آدیپیک اسید و استیک اسید انهیدرید، اکتیل سوکسینیک انهیدرید^{۱۱}، سدیم تری پلی فسفات^{۱۲} که منجر به ایجاد نشاسته آمورف با اتصالات عرضی می‌شوند [۱۷].

ویژگی‌های فیزیکی نشاسته استیله شده به‌ویژه رفتار آن در آب، با درجه جایگزینی^{۱۳} (DS) تعیین می‌شود. رابطه بین میزان تغییرات مورفولوژیکی و درجه جایگزینی با گروه استیل نشان می‌دهد که نشاسته با DS بالا عملاً در آب حل نمی‌شود و تغییرات مورفولوژیکی بیشتری نسبت به نشاسته با DS پایین‌تر داشته و تشکیل محلول کلوئیدی نمی‌دهد، در مقابل نشاسته با DS پائین حلالیت بسیار بالا در آب و قدرت تورم زیادتری را در مقایسه با نشاسته اصلاح نشده نشان می‌دهد [۱۸ تا ۲۱]. تغییر در اندازه گرانول‌ها در طی فرآیند استیلاسیون^{۱۴} موجب می‌شود که نشاسته استیله شده در ویژگی دانه‌دانه بودن نسبت به نشاسته اصلاح نشده متفاوت باشد [۲۲]. در طول فرایند

6. Modification

7. Cross-Linking

8. Adipic acid

9. Esterification

10. Acetic anhydride

11. Octenylsuccinic anhydride

12. Sodium tripolyphosphate

13. Degree of substitution

14. Acetylation

1. Coeliac disease

2. Poly morph

3. Retrogradation

4. Native starch

5. Syneresis

شیمیایی باعث افزایش ویسکوزیته خمیر نشاسته شد که بر افزایش اندیس جریان و ضریب قوام نمونه‌های نشاسته سیب‌زمینی مؤثر بود [۳۰]. در این پژوهش امکان بهره‌گیری از نشاسته اصلاح‌شده کینوا به‌عنوان یک منبع غنی و جدید و اصلاح ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و عملکردی آن با روش ایجاد اتصالات عرضی با آدیپیک اسید و استریفیکاسیون با استیک انهیدرید مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

دانه‌های گیاه کینوا از شرکت کیان پرتو تجهیز (تهران) خریداری شدند. استیک انهیدرید و آدیپیک اسید و سایر مواد شیمیایی استفاده‌شده در این پژوهش تولید شرکت مرک آلمان با درجه خلوص بالا و مخصوص آنالیزهای شیمیایی بودند.

۲-۱- استخراج نشاسته کینوا

دانه‌های کینوا به میزان ۱۰۰ گرم توسط ترازو (Mettler Toledo-ME 1002 Switzerland) وزن شد. جهت بهبود فرایند آسیاب کردن در نیتروژن مایع تا دمای ۱۹۶- درجه سانتی‌گراد به مدت دو دقیقه غوطه‌ور شده و سپس توسط آسیاب دانه قهوه به مدت یک دقیقه آسیاب شد. ۱۰۰ گرم از آرد کینوا در ۱ لیتر سدیم بورات بافر (۰/۵٪ سدیم دو سولفات^۷ (SDS) و ۰/۵٪ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ به‌صورت وزنی/حجمی در pH 10 و با غلظت ۱۲/۵ میلی مولار) تا زمانی که پروتئین و لیپید از آرد کینوا به‌صورت کامل خارج شود مخلوط و همزده شد. باقیمانده توسط سانتریفیوژ (Sigma 3-30K - Germany) با دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جداسازی شد. مرحله بازیافت و خروج پروتئین و لیپید تکرار شده و سپس باقیمانده توسط ۱ لیتر آب دیونیزه شستشو شد. باقیمانده متعاقباً در آب مقطر معلق شده و توسط یک همزن مغناطیسی روی دستگاه هیتز استیرر (Heidolph MR Hei-End - Germany) قرار داده شده و در طول شب عملیات همزدن ادامه پیدا کرد تا پروتئین از دانه‌های (گرانول‌ها) نشاسته جدا شود. پس‌از آن دوغاب نشاسته از کاغذ صافی واتمن با اندازه سوراخ ۱۴۰ میکرومتر عبور داده شد. دوغاب حاصل سانتریفیوژ شده و لایه قهوه‌ای که در بالای لایه نشاسته تشکیل می‌شود توسط یک اسپاتل تراشیده شده و دور ریخته شد. این مرحله ۶ بار در جهت خارج کردن ذرات قهوه‌ای و SDS تکرار گردید. مقدار نشاسته باقیمانده در یک

استیلاسیون، ممکن است دپلیمریزاسیون^۱ نشاسته اتفاق بیافتد که باعث کاهش قابل‌توجهی در وزن مولکولی نشاسته استیل شده نسبت به نوع اصلاح‌نشده آن می‌شود [۲۳ و ۲۴]. تغییر در وزن مولکولی وابسته به تغییر در محتوای آمیلوز و آمیلوپکتین نشاسته است [۲۵ و ۲۶]. طی فرایند اصلاح، خصوصیات فیزیکوشیمیایی و عملکردی نشاسته کینوا از لحاظ مقاومت در برابر تیمار حرارتی، شرایط اسیدی و تنش برشی^۲ و جلوگیری از کاهش ویسکوزیته ناشی از تجزیه باندهای گلیکوزیدی، پایداری و خصوصیات امولسیفایری^۳، چرخه انجماد-انجمادزایی^۴ و سینرسیس، افزایش ویسکوزیته، جلوگیری از رتروگراداسیون نشاسته، افزایش قدرت تورم^۵ و کاهش دمای ژلاتیناسیون بهبود می‌یابد. Kapelko و همکاران تأثیر میزان اتصالات عرضی بر ویژگی‌های عملکردی نشاسته آدیپیک رتروگراده^۶ سیب‌زمینی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از کاهش قدرت تورم، حلالیت و همچنین دمای خمیری شدن و ویسکوزیته خمیرهای نشاسته اصلاح‌شده با افزایش درجه جایگزینی با آدیپیک اسید بود [۲۷]. پژوهش عقیلی دهنوی و همکاران در خصوص اثر توأم فرآیند استیلاسیون و اتصال عرضی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و عملکردی نشاسته نخود نشان داد که استیلاسیون و اتصالات عرضی به ترتیب باعث افزایش و کاهش محتوای آمیلوز می‌شوند. با افزایش استیلاسیون میزان سینرسیس کاهش یافت. بررسی خصوصیات حرارتی نشاسته‌ها نشان داد که با اعمال فرآیند استیلاسیون و اتصال عرضی به ترتیب آنتالپی ژلاتیناسیون کاهش و افزایش یافت [۲۸]. نشاسته آمارانت اصلاح‌شده با مخلوط آدیپیک اسید و استیک انهیدرید توسط محمدی و همکاران از نظر ویژگی‌های قدرت تورم، انحلال و شفافیت خمیر نشاسته نسبت به نوع اصلاح‌نشده بهبود یافت در حالیکه آنتالپی ژلاتیناسیون و پایداری در برابر انجماد-انجماد زدایی کاهش یافت. ویژگی ویسکوزیته ظاهری نشاسته اصلاح شده آمارانت نیز افزایش یافت [۲۹]. Zieba و همکاران ویژگی‌های انتخابی نشاسته سیب‌زمینی معمولی و رتروگراده اصلاح‌شده با مخلوط آدیپیک اسید و استیک اسید انهیدرید را ارزیابی کرده و نتایج نشان داد که مقاومت نشاسته اصلاح‌شده در مقایسه با نوع اصلاح‌نشده در برابر آمیلولیز افزایش یافت. عملیات اصلاح

1. Depolymerization
2. Shear stress
3. Emulsifying properties
4. Freeze-Thaw stability
5. Swelling power
6. Retrograded starch adipate

7. Sodium dodecyl sulfate

آون (Memmert – Germany) در ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک‌شده، تبدیل به پودر می‌شود و در بسته‌های پلاستیکی غیرقابل نفوذ به هوا بسته‌بندی و نگهداری شد [۳۱].

۲-۲- طراحی آزمایش‌ها و اصلاح شیمیایی

نشاسته کینوا

اصلاح شیمیایی نشاسته کینوا با استفاده از مخلوط آدیپیک اسید و استیک انهیدرید با در نظر گرفتن سه فاکتور غلظت مخلوط شیمیایی اصلاح‌کننده، زمان واکنش و pH سوسپانسیون (متغیرهای مستقل تحقیق) هر کدام در سه سطح صورت گرفت. بر این اساس ۹ تیمار (نشاسته اصلاح‌شده کینوا) به همراه یک نمونه شاهد (نشاسته اصلاح‌نشده کینوا) با استفاده از روش تاگوجی به‌منظور یافتن تیمار بهینه طراحی گردید (جدول ۱). فرآیند استیلانسیون با استیک انهیدرید و ایجاد اتصالات عرضی با آدیپیک اسید انجام شد. دوغاب نشاسته توسط اضافه کردن ۵۰۰ گرم نشاسته خشک‌شده به ۹۳۰ گرم آب دیونیزه در دمای اتاق در یک مخزن واکنش ۲ لیتری مجهز به یک ژاکت آماده‌سازی گردید. pH توسط محلول آبی سود ۱ نرمال در محدوده بین ۸-۹ روی (۸، ۸/۵ و ۹) نگه‌داشته شد.

دما توسط یک کنترل‌کننده دما تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شده و به‌منظور انجام فرآیند اصلاح شیمیایی ۲٪، ۴٪ و ۶ درصد مخلوط ADA (مخلوط آدیپیک اسید و استیک انهیدرید از طریق مخلوط کردن دو ماده با نسبت ۱ به ۳۰ آماده شد) به‌صورت قطره‌قطره به دوغاب اضافه شد. دوغاب در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نگهداری شده و طی این مدت pH توسط محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال در نزدیکی pH مورد نظر نگه‌داشته شد. سپس pH توسط اسیدکلریدریک رقیق‌شده در محدوده ۶/۵ تنظیم گردید. محلول سوسپانسیون نشاسته به دست آمده تحت خلأ فیلتر شده و توسط کاغذ صافی واتمن با اندازه سوراخ ۱۱۰ میکرون عبور کرده و دوباره با آب مقطر به میزان ۱/۲۵ لیتر و یک‌بار دیگر با الکل شسته شد. پس‌از آن نشاسته به دست آمده (بازیافت شده) در یک آون (Memmert – Germany) تحت جریان هوا در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نشاسته خشک‌شده به آرامی در یک هاون قرار داده شده تا از یک الک صافی با اندازه سوراخ ۱۰۰ عبور کند [۳۲].

Table 1 Sample of modified quinoa starch with different composition percentages designed by Taguchi method (ADA – pH – Time)

Treatment (Runs)	Percentage (%)	pH	Time (min)
T1	2	8.5	90
T2	2	9	120
T3	2	8	60
T4	4	9	90
T5	4	8	120
T6	4	8.5	60
T7	6	9	60
T8	6	9	90
T9	6	8.5	120
T10	Native starch (Control)		

تفاوت ویژگی‌های تورم نشاسته بومی کینوا و نشاسته ADA (Acetylated distarch adipate) دوغاب حاصل شده و سپس در حمام آب در دمای مشخص از ۶۲ تا ۷۴ درجه سانتی‌گراد با ۲ درجه فاصله برای نشاسته بومی کینوا حرارت داده شده و از ۶۴ تا ۹۲ درجه سانتی‌گراد از ۴ درجه فاصله برای نشاسته ADA حرارت داده شد. سپس سوسپانسیون به سرعت در دمای اتاق سرد شد و بعد از آن در ۵۰۰۰ دور در دقیقه و مدت زمان ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ (Sigma 3-30K –

۲-۳- قدرت تورم نشاسته

قدرت تورم با استفاده از روش Leach Mc Co-*wen & Schoch تعیین شد [۳۳]. نمونه‌های نشاسته (0.25 g, db) به‌طور دقیق وزن شده و به لوله آزمایش خشک و تمیز منتقل شده و با لوله آزمایش وزن می‌شوند. (W1) ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به لوله آزمایش اضافه شده و کاملاً با یک میکسر (Model: A901, Salver Chem. Wari wh/irl Chicago, IL, USA) برای ۳۰ ثانیه مخلوط شد. به دلیل

Germany) شده و باقیمانده رسوب کرد. وزن نتیجه حاصل (بعد از خالی کردن محلول سرریز) (W2) تعیین شد.

= قدرت تورم نشاسته
وزن نشاسته (بر پایه ماده خشک) / $W2 - W1$

۲-۴- حلالیت و ظرفیت نگهداری آب

حلالیت و ظرفیت نگهداری آب در ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ درجه سانتی‌گراد با توجه به روش SATH و همکاران با کمی تغییر در روش کار انجام شد [۳۴]. به‌طور خلاصه ۴۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون ۱٪ نشاسته (w/v) در یک لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر که قبلاً توزین شده تهیه شد. یک مگنت درون لوله انداخته و در دماهای ثابت ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ در حمام آب جوش به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. سوسپانسیون حاصله برای ۱۵ دقیقه در ۲۱۲۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. لایه شفاف را به درون یک ظرف ریخته و گرانول‌های متورم را توزین کردیم. ۱۰ میلی‌لیتر از این لایه شفاف شناور بر روی سطح در یک آون (Mettler - Germany) در دمای ۱۲۰ به مدت ۴ ساعت خشک نموده تا اینکه به یک وزن ثابت برسد. درصد حلالیت و SP با فرمول زیر محاسبه شد.

= درصد حلالیت
$$\frac{100 \times \text{وزن خشک در دمای } 120 \text{ درجه سلسیوس}}{\text{وزن نمونه}}$$

= ظرفیت نگهداری آب
$$\frac{100 \times \text{وزن گرانول‌های تورم}}{\text{وزن نمونه} \times (100 - \text{درصد حلالیت})}$$

۲-۵- پایداری در چرخه انجماد - انجمادزدایی

این آزمون به‌وسیله قرار دادن ۵٪ وزنی/حجمی از خمیر نشاسته در چرخه‌های تکرار شونده انجماد و ذوب و سپس اندازه‌گیری میزان آب جدا شده حاصل از سانتریفیوژ کردن خمیرهای ذوب شده انجام می‌شود. خمیر مورد استفاده برای این آزمایش توسط Rapid Visco-Analyzer (RAV) مطابق روش (AACC, 2000) آماده شد. خمیر در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد برای ۱۸ ساعت نگهداری شده و سپس در دمای اتاق برای ۶ ساعت یخ‌زدایی شد و در مرحله بعد در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۳۰۰ دور در دقیقه برای مدت ۱۰ دقیقه عمل جداسازی انجام شد. پایداری در برابر چرخه انجماد- انجمادزدایی به‌صورت مقدار آب جدا شده از خمیر نشاسته بعد از هر بار سانتریفیوژ کردن بیان شد [۵].

۲-۶- شفافیت خمیر نشاسته

شفافیت خمیرهای نشاسته در دمای اتاق و همین‌طور در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. شفافیت خمیر نشاسته توسط قرار دادن سوسپانسیون نشاسته ۳٪ وزنی/حجمی در آب مقطر تعیین شد. نمونه‌ها در داخل لوله پلاستیکی و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب جوش قرار داده شد. لوله‌ها هر ۵ دقیقه به‌طور کامل تکان داده شدند و پس از خنک شدن تا دمای اتاق (۱۴ دقیقه)، درصد عبور در طول موج ۶۵۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 300 Conc Spectrophotometer, USA) اندازه‌گیری شد. برای هر نمونه در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ روز و هر ۲۴ ساعت یک‌بار، خواندن درصد عبور توسط ناظر انجام شد [۳۵] و [۳۶].

۲-۷- ویسکوزیته ظاهری

ویسکوزیته نمونه‌های نشاسته با استفاده از ویسکومتر چرخشی مدل Brookfield viscometer (model DV-II + Pro, Netherland) اندازه‌گیری شد. در این کار اسپیندل شماره ۳ جهت اندازه‌گیری ویسکوزیته انتخاب شد. ویسکوزیته نمونه‌ها در دمای ۲۵ °C، سرعت‌های دوران ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ دور در دقیقه پس از گذشت ۵ ثانیه از چرخش اسپیندل خوانده شد [۳۶] و [۳۷].

۲-۸- ویژگی‌های حرارتی نشاسته

ویژگی‌های حرارتی نشاسته‌ها با استفاده از کالری‌متر افتراقی DSC 131 (Setaram 131 - France)، اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها (۱۵ میلی‌گرم نشاسته) مستقیماً در ظروف آلومینیومی ۱۰۰ میلی‌لیتری وزن شدند و آب (۴۵ میلی‌گرم) با میکروسرنج همیلتون اضافه شد. قبل از فرآیند حرارت دادن، ظروف مهر و موم شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. نمونه‌ها از ۲۵ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه حرارت داده شدند. کالبراسیون DSC با ایندیوم انجام شد و یک ظرف خالی به‌عنوان مرجع استفاده شد. پس از تجزیه و تحلیل، همه ظروف به مدت ۱۴ روز در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند تا امکان رتروگراداسیون نشاسته فراهم شود و مجدداً (۲۵-۱۲۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه) به‌منظور مطالعه رتروگراداسیون، آنالیز شدند. دمای شروع (TO)، دمای اوج (TP) و ژلاتینه شدن

(DH) محاسبه شد. نمونه‌ها حداقل در دو نسخه مورد ارزیابی قرار گرفتند [۳۸].

۲-۹- تجزیه و تحلیل آماری

جهت بررسی رابطه بین متغیرهای مستقل (pH) واکنش، درصد ترکیب استیک آدیپیک آنهیدرید (ADA) و زمان واکنش) و پاسخ‌ها (ویژگی‌های نشاسته اصلاح شده کینوا)، نتایج تجربی از طریق نرم افزار MINITAB نسخه ۱۸ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که در آن مقدار احتمال خطا $P < 0.05$ بود. مقایسه همزمان مجموعه‌های چندگانه مشاهدات، با تجزیه و تحلیل واریانس پارامتریک (ANOVA) در مورد توزیع سری داده‌های نرمال برای بررسی تفاوت‌های شناسایی شده در سطح احتمال ۰/۰۵ درصد دنبال شد. از آزمون مقایسه دوطرفه Tukey نیز برای بررسی معناداری میانگین نتایج نمونه استفاده شد [۳۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- قدرت تورم، ظرفیت نگهداری آب و انحلال

قدرت تورم، ظرفیت نگهداری آب و حلالیت نمونه‌های نشاسته اصلاح شده کینوا و نمونه شاهد در جدول ۲ نشان داده شده است. نشاسته‌های T1 و T2 نسبت به سایر نمونه‌ها و نمونه شاهد (T10) افزایش قدرت تورم را نشان دادند ($P < 0.05$). در واقع زنجیره‌های نشاسته با پیوند یا اتصالات عرضی قوی آن را نسبتاً در برابر تورم و جذب آب ناسازگار می‌کند [۴۰]. نتایج نشان داد که افزایش غلظت ADA از ۲ به ۴ و ۶ درصد به دلیل افزایش ایجاد اتصالات عرضی با آدیپیک اسید باعث کاهش قدرت تورم نشاسته می‌شود. هرچند که با تأثیر کمتری وارد شدن گروه‌های استیل ($C=O$) استیک آنهیدرید در میان زنجیره‌های نشاسته کینوا منجر به بازآرایی ساختاری به واسطه دافعه فضایی می‌گردد و منجر به دافعه بین مولکول‌های نشاسته شده و در نهایت افزایش نفوذ آب به داخل نواحی آمورف گرانول را تسهیل می‌کند و قدرت تورم افزایش می‌یابد [۴۱]. این افزایش در مقادیر تورم نمونه‌های استیل شده را می‌توان با استقرار بخش‌های آب‌دوست توضیح داد که امکان حفظ مولکول‌های آب را به دلیل توانایی آنها در تشکیل پیوندهای هیدروژنی فراهم می‌کند. این نتایج توسط Choi و همکاران، Kaur و همکاران تأیید شده‌اند [۴۲ و ۴۳]. نتایج مربوط به ظرفیت نگهداری آب (گرم/گرم)

نمونه‌ها نشان داد که در تمامی تیمارها کاهش درصد ترکیب نشاسته استیل آدیپیک کینوا (ADA) از ۶ به ۴ و ۲ درصد منتهی به افزایش معنی‌دار ظرفیت نگهداری آب نمونه‌ها گردید ($P < 0.05$). در واقع، فرآیند ایجاد اتصالات عرضی منجر به ایجاد پیوندهای کووالانسی پایدار و قوی‌تر بین زنجیره‌های نشاسته کینوا شده و توانایی گرانول نشاسته را در برابر تورم و نگهداری آب کاهش می‌دهد. در واقع اتصالات عرضی ساختار گرانول نشاسته را در برابر تیمارهای اسیدی، حرارتی و تنش برشی تقویت نموده ولی با محدود نمودن تحرک زنجیره‌های نشاسته در نواحی آمورف، مانع جذب آب می‌شود [۴۴]. هرچند حضور گروه‌های استیل می‌تواند شبکه‌ای از انشعابات زنجیره‌ای را در ساختار نشاسته تولید کند و مقادیر WRC^۱ را افزایش دهد. نتایج مشابهی در این خصوص توسط Mirmoghtadaie و همکاران بر روی نشاسته جو دوسر گزارش شد [۴۵]. در طی کاهش مقدار ترکیب ADA به سوسپانسیون نشاسته کینوا پیوندهای هیدروژنی موجود در میان ساختارهای کریستالی گرانول‌های نشاسته تضعیف شده و گرانول‌ها به تدریج با تشکیل پیوند هیدروژنی با آب متورم می‌شوند که این امر ورود آب به درون گرانول‌ها را تسهیل می‌کند. در این بین، نمونه T2 (با ۲٪ ترکیب استیک آدیپیک آنهیدرید) تفاوت معنی‌داری در ظرفیت نگهداری آب با نمونه شاهد ($P < 0.05$) داشت.

در همین راستا، ظرفیت نگهداری آب بیان شده در جدول ۲ نیز با قدرت تورم نشاسته کینوا همبستگی مثبت داشت. همچنین رفتار متفاوت در بین نمونه‌ها ممکن است به تفاوت در نسبت آمیلوز/ آمیلوپکتین نسبت داده شود همان‌طور که در سایر نشاسته‌ها گزارش شده است [۴۶ و ۴۷]. در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، تفاوت برای نمونه‌های T1، T2 و T3 نسبت به سایر نمونه‌ها قابل توجه بود و نمونه T2 به‌طور معنی‌داری بالاترین مقدار را نشان داد ($P < 0.05$). در بین نمونه‌ها، T2 بالاترین مقدار حلالیت را نشان داد که با نمونه شاهد T10 اختلاف معنی‌دار آماری داشت ($P < 0.05$). فرآیند استیلاسیون به‌طور قابل توجهی حلالیت را افزایش داد. این افزایش حلالیت، پراکندگی بهتر نشاسته را در سیستم‌های آبی نشان می‌دهد، زیرا گروه‌های استیل از ارتباط زنجیره‌ای جلوگیری می‌کنند. Bello-perez و همکاران تحقیقات مشابهی را بر روی نشاسته موز انجام دادند که نتایج نزدیکی با این پژوهش داشت [۳۶]. علاوه بر این در نمونه T2 به علت غلظت کمتر

1. Water retention capacity

ADA و در نتیجه اتصالات عرضی کمتر، امکان پیوندهای هیدروژنی بیشتر با آب و افزایش تحرک بین زنجیره‌های نشاسته در نواحی آمورف باعث پذیرش بیشتر مولکول‌های آب می‌شود.

Table 2 Swelling power and water retention capacity and Solubility properties of modified quinoa starch samples

Sample	Swelling power (SP)	Water retention capacity (WRC)	Solubility (S)
T1	6.399 ± 0.12 ^b	6.165 ± 0.04 ^b	4.4 ± 0.00 ^a
T2	7.911 ± 0.01 ^a	7.601 ± 0.06 ^a	4.45 ± 0.07 ^a
T3	5.514 ± 0.11 ^d	5.390 ± 0.02 ^d	4 ± 0.00 ^{ab}
T4	5.210 ± 0.03 ^e	4.936 ± 0.08 ^e	3.6 ± 0.00 ^{bc}
T5	5.882 ± 0.08 ^c	5.671 ± 0.05 ^c	4.35 ± 0.07 ^a
T6	5.185 ± 0.05 ^{ef}	4.929 ± 0.07 ^e	3.2 ± 0.00 ^c
T7	5.027 ± 0.009 ^{fg}	4.936 ± 0.08 ^{ef}	4 ± 0.00 ^{ab}
T8	5.100 ± 0.001 ^{ef}	4.838 ± 0.02 ^{ef}	4.3 ± 0.42 ^a
T9	4.902 ± 0.002 ^g	4.655 ± 0.04 ^f	4.3 ± 0.14 ^a
T10	6.333 ± 0.05 ^b	6.199 ± 0.07 ^b	3.6 ± 0.00 ^{bc}

Values followed by different letters in the same column are significantly different ($P < 0.05$).

T1: Concentration=2%, Time= 90 min and pH=8.5, T2: Concentration=2%, Time= 120 min and pH=9, T3: Concentration=2%, Time= 60 min and pH=8, T4: Concentration=4%, Time= 90 min and pH=9, T5: Concentration=4%, Time= 120 min and pH=8, T6: Concentration=4%, Time= 60 min and pH=8.5, T7: Concentration=6%, Time= 60 min and pH=9, T8: Concentration=6%, Time= 90 min and pH=9, T9: Concentration=6%, Time= 120 min and pH=8.5, T10: Native starch (Control).

۳-۲- پایداری در چرخه انجماد-انجمادزدایی

میزان پایداری نمونه‌های نشاسته اصلاح شده و خام کینوا در چرخه انجماد-انجمادزدایی در جدول ۳ نشان داده شده است. استفاده از نشاسته اصلاح شده کینوا به‌طور معنی‌داری باعث پایداری نمونه در برابر انجماد-انجمادزدایی شد ($P < 0.05$). در روز اول نمونه T2 بیشترین و نمونه T7 کمترین میزان ناپایداری در برابر چرخه انجماد-انجمادزدایی را نشان دادند. سینرسیس در ژل‌های نشاسته به دلیل افزایش اتصالات مولکولی بین زنجیره‌های نشاسته در دمای پایین و خروج آب از ساختار ژل است. به‌طور غیرمستقیم، ویژگی‌های رتروگراداسیون نشاسته‌ها (سینرسیس) تحت تأثیر آرایش ساختاری زنجیره‌های نشاسته در نواحی بلورین و آمورف گرانول‌ها است [۴۸]. نشاسته‌های استیله آدیپیک شده T7، T8 و T9 که تعداد اتصالات عرضی بیشتری داشتند میزان سینرسیس به مراتب بیشتری نسبت به نمونه شاهد T10 از خود نشان دادند ولی نمونه استیله آدیپیک شده و دارای تعداد اتصالات عرضی کمتر (T2) به‌طور معنی‌داری سینرسیس کمتری از تمام نمونه‌ها داشت ($P < 0.05$). در واقع، آب اندازی ژل‌ها به دلیل بازآرایی و اتصال عرضی بین زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین است؛ اما از آنجایی که گروه‌های استیل

متصل شده به آمیلوز و آمیلوپکتین طی فرآیند استیلاسیون ممانعت فضایی دارند، این دافعه فضایی در طی دوره نگهداری ژل نشاسته باعث جلوگیری از نزدیک شدن بیش‌ازحد زنجیره‌ها به یکدیگر و کاهش سینرسیس می‌شود [۴۱ و ۴۹]. کاهش میزان سینرسیس در نشاسته‌های استیله شده می‌تواند ناشی از حضور گروه‌های استیل باشد که ظرفیت حفظ آب مولکول‌های نشاسته را افزایش می‌دهد. Mirmoghtadaie و همکاران و Sodhi و Singh نتایج مشابهی را بر روی نشاسته برنج و نشاسته جو دوسر ارائه کردند [۴۵ و ۵۰]. Kaur و همکاران تحقیقات مشابهی بر روی نشاسته سیب‌زمینی انجام دادند که افزایش میزان سینرسیس را در ژل‌های نشاسته سیب‌زمینی اتصال عرضی شده در مقایسه با نوع معمولی آن نشان داد [۴۳]. از آنجایی‌که فرایند اتصال عرضی در گرانول نشاسته بیشتر در نواحی آمورف آن صورت می‌گیرد و ساختار گرانول را منظم‌تر می‌کند، از این رو، ایجاد ساختار منظم گرانولی می‌تواند منجر به افزایش سینرسیس در نشاسته و عدم کنترل گرانول در جذب آب باشد [۲۸] این نتایج در مورد تیمارهای اصلاح شده با غلظت ۴٪ و ۶٪ ADA به‌طور کامل مشاهده شد.

Table 3 Syneresis rate of modified quinoa starch samples during 8 days

Sample	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8
T1	0.508 ± 0.00 ^f	0.112 ± 0.00 ⁱ	0.074 ± 0.05 ^b	0.013 ± 0.00 ^d	0.007 ± 0.00 ^f	0.008 ± 0.00 ^b	0.001 ± 0.00 ^f	0.000 ± 0.00 ^d
T2	0.289 ± 0.00 ^j	0.263 ± 0.00 ^c	0.028 ± 0.00 ^f	0.040 ± 0.00 ^a	0.037 ± 0.00 ^a	0.055 ± 0.00 ^a	0.018 ± 0.00 ^d	0.008 ± 0.00 ^a
T3	0.442 ± 0.00 ^h	0.219 ± 0.00 ^f	0.047 ± 0.00 ^e	0.005 ± 0.00 ^{fc}	0.012 ± 0.00 ^d	0.007 ± 0.00 ^e	0.000 ± 0.00 ^g	0.001 ± 0.00 ^{cd}
T4	0.566 ± 0.00 ^d	0.231 ± 0.00 ^e	0.064 ± 0.00 ^{cd}	0.014 ± 0.00 ^d	0.008 ± 0.00 ^{ef}	0.003 ± 0.00 ^g	0.000 ± 0.00 ^g	0.001 ± 0.00 ^{cd}
T5	0.487 ± 0.00 ^g	0.268 ± 0.00 ^b	0.058 ± 0.00 ^d	0.002 ± 0.00 ^g	0.033 ± 0.00 ^b	0.009 ± 0.00 ^b	0.034 ± 0.00 ^c	0.004 ± 0.00 ^b
T6	0.512 ± 0.00 ^e	0.263 ± 0.00 ^c	0.072 ± 0.00 ^b	0.029 ± 0.00 ^b	0.006 ± 0.00 ^g	0.009 ± 0.00 ^b	0.051 ± 0.00 ^b	0.008 ± 0.00 ^a
T7	0.795 ± 0.00 ^a	0.200 ± 0.00 ^g	0.065 ± 0.00 ^{cd}	0.009 ± 0.00 ^e	0.007 ± 0.00 ^f	0.004 ± 0.00 ^{fg}	0.000 ± 0.00 ^g	0.002 ± 0.00 ^c
T8	0.715 ± 0.00 ^b	0.197 ± 0.00 ^h	0.071 ± 0.00 ^{bc}	0.013 ± 0.00 ^d	0.004 ± 0.00 ^h	0.005 ± 0.00 ^{ef}	0.004 ± 0.00 ^e	0.002 ± 0.00 ^c
T9	0.615 ± 0.00 ^c	0.379 ± 0.00 ^a	0.050 ± 0.00 ^e	0.020 ± 0.00 ^c	0.009 ± 0.00 ^e	0.006 ± 0.00 ^{de}	0.000 ± 0.00 ^g	0.001 ± 0.00 ^{cd}
T10	0.376 ± 0.00 ⁱ	0.241 ± 0.00 ^d	0.085 ± 0.00 ^a	0.039 ± 0.00 ^a	0.014 ± 0.00 ^c	0.006 ± 0.00 ^{cd}	0.061 ± 0.00 ^a	0.002 ± 0.00 ^c

Values followed by different letters in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

T1: Concentration=2%, Time= 90 min and pH=8.5, T2: Concentration=2%, Time= 120 min and pH=9, T3: Concentration=2%, Time= 60 min and pH=8, T4: Concentration=4%, Time= 90 min and pH=9, T5: Concentration=4%, Time= 120 min and pH=8, T6: Concentration=4%, Time= 60 min and pH=8.5, T7: Concentration=6%, Time= 60 min and pH=9, T8: Concentration=6%, Time= 90 min and pH=9, T9: Concentration=6%, Time= 120 min and pH=8.5, T10: Native starch (Control).

نمونه T1 بالاترین مقدار عبور را داشت ولی از روز سوم تا هشتم نمونه T2 بیشترین درصد عبور را نشان داد، اما این تفاوت معنی‌دار نبود ($P < 0.05$). دمای پایین (۴ درجه سلسیوس) باعث افزایش پدیده رتروگرادیون نشاسته شد. Miles و همکاران نشان دادند که رتروگرادیون شامل دو فرآیند قابل تفکیک است: ژل شدن مولکول‌های آمیلوز خارج شده از دانه‌ها در طول ژلاتینه شدن و تبلور مجدد آمیلوپکتین [۵۱ و ۵۲]. Gidley و همکاران بیان کردند که ژل‌سازی آمیلوز از طریق تشکیل بخش‌های زنجیر مارپیچ^۲ دوتایی چپ چین و به دنبال آن تجمع مارپیچ-مارپیچ ساختار نوع B انجام می‌شود [۵۳]. در این پژوهش، نگهداری نمونه‌های نشاسته‌های اصلاح‌شده و خام کینوا در دمای یخچال ممکن است منجر به تشکیل کریستال‌های تکمیل‌نشده نسبت به نمونه‌های نگهداری شده در دمای اتاق (روز اول) شود و با توجه به محتوای آمیلوز نشاسته‌های مورد تحقیق، تجمع زنجیره‌های آمیلوز ممکن است با سرعت بالایی انجام شود، بنابراین با افزایش روزهای نگهداری درصد عبور در نمونه‌ها به‌جز نمونه T2 به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت اما این تفاوت معنی‌دار نبود

به‌طورکلی نمونه نشاسته T2 در طول سیکل ۸ روزه انجماد-انجمادزدایی بهترین نتیجه را ارائه کرد که نشانه پایداری بالای این نمونه در این چرخه بود. نمونه‌های اصلاح شده با غلظت ۶٪ ADA (T9, T8, T7) در ۳ روز اول چرخه درصد قابل توجهی از آب خود را از دست دادند که نشان‌دهنده وجود اتصالات عرضی بیشتر در نواحی آمورف است. نمونه شاهد در روز سوم و هفتم بیشترین سینرسیس را داشت. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه T2 برای استفاده در محصولات منجمد (بستنی و دسرهای منجمد شده) و محصولاتی که تحت تیمار حرارتی پاستوریزاسیون قرار می‌گیرند (سس کچاپ) مناسب‌تر است، اما نشاسته‌های تیمار شده با غلظت ADA ۴٪ و ۶٪ آن‌طور که انتظار می‌رفت بهبود نیافتند.

۳-۳- شفافیت خمیر

درصد عبور^۱ (T%) در بین نمونه‌های نشاسته کینوا در دمای اتاق (روز اول) و در دمای ۴ درجه سلسیوس (روز دوم تا هشتم) در جدول ۴ نشان داده شده است. در روز اول و دوم

2. Helix

1. Transmittance

($P>0.05$). همچنین، زمان ذخیره‌سازی مسئول این مقادیر پایین درصد عبور است که به احتمال زیاد به دلیل رتروگراداسیون نمونه‌ها است. نمونه T2 به‌طور معنی‌داری با گذشت زمان طی ۸ روز بالاترین مقدار عبور را نسبت به نمونه شاهد T10 داشت که نشانه رتروگراداسیون کمتر این نمونه است ($P<0.05$). صرف‌نظر از نوع اصلاح شیمیایی، نمونه شاهد T10 به جز روز اول (دمای اتاق) و روز پنجم

(دمای یخچال) در تمام روزهای نگهداری مقدار عبور کمتری را نسبت به همه نمونه‌ها داشت. ذکر این نکته حائز اهمیت است که نمونه شاهد در زمان صفر مقدار درصد عبور بیشتری نسبت به نمونه‌های T7 و T9 داشت که با گذشت زمان و نگهداری در دمای یخچال این مقدار کاهش یافت که این موضوع بیانگر نقش استیلایسیون نشاسته در کاهش فرآیند رتروگراداسیون است.

Table 4 Transition values of quinoa starch samples during 8 days

Sample	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8
T1	0.220 ± 0.00 ^a	0.211 ± 0.00 ^a	0.205 ± 0.00 ^a	0.190 ± 0.00 ^b	0.200 ± 0.00 ^{ab}	0.218 ± 0.00 ^b	0.200 ± 0.00 ^b	0.202 ± 0.00 ^a
T2	0.211 ± 0.00 ^d	0.210 ± 0.00 ^{ab}	0.207 ± 0.00 ^a	0.195 ± 0.00 ^a	0.201 ± 0.00 ^a	0.225 ± 0.00 ^a	0.205 ± 0.00 ^a	0.205 ± 0.00 ^a
T3	0.217 ± 0.00 ^b	0.208 ± 0.00 ^b	0.189 ± 0.00 ^c	0.194 ± 0.00 ^a	0.197 ± 0.00 ^{bc}	0.217 ± 0.00 ^b	0.200 ± 0.00 ^b	0.196 ± 0.00 ^b
T4	0.216 ± 0.00 ^b	0.206 ± 0.00 ^c	0.197 ± 0.00 ^b	0.182 ± 0.00 ^d	0.194 ± 0.00 ^c	0.206 ± 0.00 ^c	0.200 ± 0.00 ^b	0.198 ± 0.00 ^b
T5	0.206 ± 0.00 ^e	0.194 ± 0.00 ^e	0.191 ± 0.00 ^c	0.181 ± 0.00 ^d	0.185 ± 0.00 ^{de}	0.201 ± 0.00 ^{cd}	0.184 ± 0.00 ^c	0.186 ± 0.00 ^c
T6	0.213 ± 0.00 ^c	0.200 ± 0.00 ^d	0.189 ± 0.00 ^c	0.178 ± 0.00 ^e	0.177 ± 0.00 ^f	0.194 ± 0.00 ^{ef}	0.185 ± 0.00 ^c	0.196 ± 0.00 ^b
T7	0.190 ± 0.00 ^g	0.185 ± 0.00 ^h	0.180 ± 0.00 ^d	0.171 ± 0.00 ^f	0.175 ± 0.00 ^f	0.188 ± 0.00 ^{fg}	0.177 ± 0.00 ^e	0.176 ± 0.00 ^{de}
T8	0.207 ± 0.00 ^e	0.191 ± 0.00 ^f	0.190 ± 0.00 ^c	0.187 ± 0.00 ^c	0.181 ± 0.00 ^e	0.196 ± 0.00 ^{de}	0.180 ± 0.00 ^d	0.185 ± 0.00 ^c
T9	0.188 ± 0.00 ^h	0.187 ± 0.00 ^g	0.191 ± 0.00 ^c	0.179 ± 0.00 ^e	0.183 ± 0.00 ^{de}	0.195 ± 0.00 ^{de}	0.183 ± 0.00 ^{cd}	0.178 ± 0.00 ^d
T10	0.193 ± 0.00 ^f	0.184 ± 0.00 ^h	0.172 ± 0.00 ^e	0.170 ± 0.00 ^f	0.185 ± 0.00 ^d	0.186 ± 0.00 ^g	0.168 ± 0.00 ^f	0.174 ± 0.00 ^e

Values followed by different letters in the same column are significantly different ($p<0.05$).

T1: Concentration=2%, Time= 90 min and pH=8.5, T2: Concentration=2%, Time= 120 min and pH=9, T3: Concentration=2%, Time= 60 min and pH=8, T4: Concentration=4%, Time= 90 min and pH=9, T5: Concentration=4%, Time= 120 min and pH=8, T6: Concentration=4%, Time= 60 min and pH=8.5, T7: Concentration=6%, Time= 60 min and pH=9, T8: Concentration=6%, Time= 90 min and pH=9, T9: Concentration=6%, Time= 120 min and pH=8.5, T10: Native starch (Control).

۳-۴- ویسکوزیته ظاهری

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته ظاهری نمونه‌های نشاسته خام و اصلاح شده کینوا با سرعت‌های دوران ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ دور در دقیقه در جدول ۵ آمده است. تأثیر مقدار غلظت مخلوط ADA، همین‌طور مدت‌زمان واکنش و pH سوسپانسیون مورد استفاده جهت اصلاح نمونه‌های نشاسته کینوا بر روی میزان ویسکوزیته معنی‌دار بود ($P<0.05$).

عملیات اصلاح نشاسته توسط استیلایسیون و ایجاد اتصالات عرضی با آدیپیک اسید، باعث افزایش معنی‌دار ویسکوزیته ظاهری نمونه T2 نسبت به نمونه شاهد T10 در سرعت‌های برشی متفاوت شد اما ویسکوزیته ظاهری بقیه نمونه‌ها بهبود نیافت ($P<0.05$). در واقع در نمونه T2 به دلیل غلظت کمتر ADA و در نتیجه کاهش اتصالات عرضی و داشتن مناطق

آمورف و کریستالی بیشتر، قابلیت جذب آب بیشتری نسبت به نمونه‌های اصلاح‌شده با غلظت ۴٪ و ۶٪ ADA داشته و این مناطق آمورف به دلیل کاهش اتصالات داخل مولکولی، قادر به ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتری با مولکول‌های آب و در نتیجه ویسکوزیته بالاتری هستند. Thaiudom و Khantarat در تحقیقات مشابهی از نشاسته سدیم اکتیل سوکسینات در سه سطح ۲۵٪، ۵۰٪ و ۷۵٪ به‌عنوان جایگزین چربی در سس مایونز استفاده کردند و نتایج ویسکوزیته نشان داد که نمونه‌های حاوی ۲۵٪ و ۵۰٪ ویسکوزیته بیشتری نسبت به نمونه شاهد داشتند در حالیکه افزایش میزان نشاسته به ۷۵٪ ویسکوزیته را کاهش داد [۵۴]. ویسکوزیته ظاهری همه نشاسته‌ها با افزایش سرعت برشی به‌طور معنی‌داری کاهش یافت ($P<0.05$).

Table 5 Apparent Viscosity values of modified quinoa starch samples

Sample	V _{cp} (20rpm)	V _{cp} (50rpm)	V _{cp} (100rpm)
T1	112 ± 1.41 ^c	98.5 ± 1.41 ^c	72 ± 1.41 ^c
T2	244 ± 1.41 ^a	192 ± 0.00 ^a	180 ± 2.83 ^a
T3	93 ± 1.41 ^d	79 ± 0.00 ^d	67 ± 2.83 ^c
T4	62 ± 0.00 ^e	51 ± 1.41 ^e	48 ± 2.83 ^d
T5	49.5 ± 1.41 ^f	36.4 ± 1.41 ^f	34.55 ± 2.90 ^{ef}
T6	58 ± 2.83 ^e	51.4 ± 0.14 ^e	39.60 ± 1.27 ^{def}
T7	32 ± 1.41 ^g	34.45 ± 0.49 ^f	43 ± 0.00 ^{de}
T8	21.5 ± 1.41 ^h	27.55 ± 1.48 ^g	37.15 ± 1.91 ^{ef}
T9	13.5 ± 0.009 ⁱ	23 ± 0.00 ^h	31.70 ± 1.84 ^f
T10	208.5 ± 0.70 ^b	178 ± 0.00 ^b	163 ± 2.83 ^b

Values followed by different letters in the same column are significantly different ($p < 0.05$)

T1: Concentration=2%, Time= 90 min and pH=8.5, T2: Concentration=2%, Time= 120 min and pH=9, T3: Concentration=2%, Time= 60 min and pH=8, T4: Concentration=4%, Time= 90 min and pH=9, T5: Concentration=4%, Time= 120 min and pH=8, T6: Concentration=4%, Time= 60 min and pH=8.5, T7: Concentration=6%, Time= 60 min and pH=9, T8: Concentration=6%, Time= 90 min and pH=9, T9: Concentration=6%, Time= 120 min and pH=8.5, T10: Native starch (Control).

[۵۶]. معمولاً تورم گرانول نشاسته در T_{onset} انتقال گرماگیر DSC شروع می‌شود [۵۷]. احتمالاً محتوی آمیلوز، پروتئین و چربی بالاتر مانع از ویژگی‌های تورم نشاسته شده و در نتیجه T_{onset} افزایش می‌یابد ($P < 0.05$). در این میان، نمونه T7 به‌طور معنی‌داری بالاترین مقدار T_{onset} را نشان داد ($P < 0.05$). علاوه بر این طول زنجیره‌های آمیلوپکتین نقش مهمی را در رفتار ژلاتیناسیون نشاسته بازی می‌کند، به‌طوری‌که زنجیره‌های بلندتر نسبت به زنجیره کوتاه‌تر نیاز به انرژی بیشتری جهت جداسازی کامل دارند [۵۸]. گزارش شده که نشاسته با آمیلوز بالا دارای زنجیره‌های بلندتر دمای انتقال بالاتری را ارائه می‌دهد [۵۹]. آنتالپی ژلاتیناسیون پایین نشان دهنده ساختار گرانولی با نظم مولکولی کمتر و مارپیچ دوگانه آمیلوپکتین کوتاه‌تر می‌باشد [۶۰]. علاوه بر این، نمونه فوق دارای درصد کریستالیزاسیون کمتر و محتوای آمیلوز بیشتر است. در بین نمونه‌ها، T3 به‌طور معنی‌داری ($P < 0.05$) کمترین آنتالپی و هم‌بند کریستالیزاسیون کمتری را نشان داد. نمونه T2 به‌طور معنی‌داری دارای بیشترین آنتالپی بوده که نشان‌دهنده بالاترین قابلیت جذب آب و قدرت تورم و کریستالیزاسیون بیشتر نشاسته است ($P < 0.05$).

در واقع، هنگام اعمال نیروی برشی گرانول‌های متورم شده نشاسته کینوا خود را در جهت موازی با مسیر نیروی وارد شده قرار داده و در اثر این نیرو ذرات بزرگ‌تر شکسته شده و به ذرات کوچک‌تر تبدیل می‌شوند. در نتیجه، کشش و مقاومت ناشی از برهم کنش بین گرانول‌ها کاهش یافته و جریان پیدا می‌کنند که این امر در نهایت منجر به کاهش ویسکوزیته ظاهری سوسپانسیون نشاسته کینوا می‌شود [۵۵]. این کاهش در ویسکوزیته ظاهری با افزایش سرعت برشی نشان‌دهنده رفتار سودوپلاستیکی (رقیق شونده با برش) نمونه‌های نشاسته کینوا است. تحقیقاتی توسط Bello-perez و همکاران بر روی نشاسته موز انجام شد که نتایج مشابهی را نشان داد [۳۶]. به‌طورکلی، ویسکوزیته ظاهری همه نمونه‌های نشاسته در طول مدت زمان آزمایش تغییرات زیادی را نشان نداد و این نشان‌دهنده پایداری خمیر نشاسته در شرایط آزمایش بود.

۳-۵- خصوصیات حرارتی نشاسته

نتایج آزمون DSC¹ نمونه‌های نشاسته اصلاح‌شده و خام کینوا در جدول ۶ نشان داده شده است. انرژی لازم جهت تبدیل ساختارهای کریستالی نشاسته کینوا به بخش‌های بی‌شکل توسط آزمون گرماسنجی افتراقی قابل تعیین است. ژلاتیناسیون و قدرت تورم نشاسته تابعی از ساختار مولکول آمیلوپکتین و همچنین نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین، محتوی چربی و پروتئین و ساختمان گرانول‌ها (نسبت کریستال به آمورف) بستگی دارد

1. Differential Scanning Calorimetry

Table 6 Gelatinization characteristics of modified quinoa starch samples

Sample	Enthalpy (E)	Onset temperature (To)	Peak temperature (Tp)
T1	3.414 ± 0.001 ^b	38.345 ± 0.27 ^d	67.45 ± 0.19 ^f
T2	5.770 ± 0.009 ^a	42.520 ± 0.84 ^{cd}	73.785 ± 0.21 ^{cd}
T3	1.088 ± 0.006 ^h	39.135 ± 0.40 ^d	77.230 ± 0.55 ^b
T4	1.882 ± 0.014 ^f	47.58 ± 0.11 ^{ab}	70.105 ± 0.12 ^{ef}
T5	2.425 ± 0.003 ^d	47.38 ± 3.32 ^{ab}	73.940 ± 1.03 ^{cd}
T6	1.816 ± 0.002 ^c	45.44 ± 0.18 ^{bc}	71.085 ± 0.21 ^{de}
T7	2.863 ± 0.006 ^c	50.085 ± 0.09 ^a	83.08 ± 0.11 ^a
T8	2.119 ± 0.005 ^e	47.405 ± 0.31 ^{ab}	75.17 ± 1.87 ^{bc}
T9	2.404 ± 0.009 ^d	46.140 ± 0.26 ^{abc}	72.205 ± 0.79 ^{cde}
T10	1.631 ± 0.04 ^g	46.565 ± 0.3 ^{abc}	67.875 ± 0.44 ^f

Values followed by different letters in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

T1: Concentration=2%, Time= 90 min and pH=8.5, T2: Concentration=2%, Time= 120 min and pH=9, T3: Concentration=2%, Time= 60 min and pH=8, T4: Concentration=4%, Time= 90 min and pH=9, T5: Concentration=4%, Time= 120 min and pH=8, T6: Concentration=4%, Time= 60 min and pH=8.5, T7: Concentration=6%, Time= 60 min and pH=9, T8: Concentration=6%, Time= 90 min and pH=9, T9: Concentration=6%, Time= 120 min and pH=8.5, T10: Native starch (Control).

آزمایش‌های قدرت تورم، حلالیت، ظرفیت نگهداری آب، شفافیت خمیر و ویسکوزیته ظاهری الگوی «بزرگ‌تر بهتر» (رابطه ۴) و برای نتایج آزمایش‌های خصوصیات حرارتی (با توجه به فرآورده نهایی) و چرخه انجماد-انجماد زدایی الگوی «مقدار کوچک‌تر بهتر» (رابطه ۵) در نظر گرفته شد. پس از آنالیز به هر یک از ویژگی‌های نشاسته بر اساس میزان اهمیت آنها وزن‌های ۱ تا ۵ (۱ بیشترین اهمیت و ۵ کمترین اهمیت) داده شد [۶۳]. بی‌مقیاس سازی نتایج با روش RPD^۱ صورت گرفت (رابطه ۶). در نهایت تمام نتایج با وزن یکسان در پاسخ نهایی نقش داده شده‌اند و نتایج بی‌وزن شده با روش تاگوچی آنالیز شدند. شرایط بهینه تعیین‌شده عبارت بودند از: غلظت مخلوط اصلاح‌کننده ۲٪، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و pH سوسپانسیون ۹.

$$S/N = -10 \times \log 10 \left[\frac{\sum (1/Y^2)}{n} \right] \quad (4)$$

$$S/N = -10 \times \log 10 \left[\frac{\sum (Y^2)}{n} \right] \quad (5)$$

که در آن، Y = پاسخ‌هایی برای ترکیب سطح عامل داده شده و n = تعداد پاسخ‌ها در ترکیب سطح عامل است.

$$RPD = \frac{(Sol - BestSol)}{BestSol} \times 100 \quad (6)$$

1. Related Percentage Deviation

در طی حرارت دهی گرانول نشاسته در حضور آب اضافی در محیط، ساختارهای کریستالی که عمدتاً متشکل از ساختارهای منشعب آمیلوپکتینی هستند در طی یک فرایند گرماگیر به بخش‌های آمورف تبدیل می‌شوند. اعمال فرایند حرارتی سبب افزایش معنی‌دار دمای ژلاتیناسیون گرانول‌ها گردید درحالی‌که آنتالپی ژلاتیناسیون نشاسته کینوا در طی این فرایند از ۵/۷۷۰ در نمونه T2 به ۱/۶۳۱ ژول بر گرم در نمونه T10 کاهش پیدا کرد. کاهش آنتالپی در نمونه T10 (۶٪، ۵/۸، ۱۲۰) نشان‌دهنده این است که برخی از ساختارهای کریستالی که از مقاومت حرارتی اندکی برخوردارند در طی اعمال فرایند حرارتی شدید، حذف شده‌اند. در واقع با افزایش درصد استیلاسیون، پارامترهای حرارتی به دلیل تضعیف ساختار نشاسته کم می‌شوند ولی با کاهش میزان اتصالات عرضی با آدیپیک اسید آنتالپی نمونه‌های اصلاح‌شده کینوا افزایش می‌یابد. مطالعات Jayakody و همکاران بر روی نشاسته اصلاح‌شده نخود، نتایج مأخوذه از آزمون این تحقیق را نیز تصدیق می‌نماید [۶۱].

۳-۶- بهینه‌سازی شرایط اصلاح نشاسته

جهت تعیین شرایط بهینه اصلاح شیمیایی نشاسته کینوا با مخلوط آدیپیک اسید و استیک انهیدرید از آنالیز سیگنال به نویز روش تاگوچی در نرم‌افزار مینی تب و با دو الگوی «مقدار بزرگ‌تر بهتر» و «مقدار کوچک‌تر بهتر» استفاده شد [۶۲]. برای

که در آن *sol* مقدار داده در یک آزمایش و *best sol* بهترین داده در بین تمامی داده‌ها در یک آزمایش است.

کینوا با مخلوط آدیپیک‌اسید و استیک‌انهیدرید در مقایسه با دیگر نمونه‌های این تحقیق را نشان داد.

۵- تشکر و قدردانی

با سپاس از پشتیبانی‌های فنی و مالی واحد تحقیقات و توسعه شرکت صنایع غذایی بهروزنیک (کرج، ایران).

۶- منابع

- [1] Fabio, A. D., & Parraga, G. (2017). Origin, production and utilization of pseudocereals. *Pseudocereals: chemistry and technology*, 1-27.
- [2] Abderrahim, F., Huanatico, E., Segura, R., Arribas, S., Gonzalez, M. C., & Condezo-Hoyos, L. (2015). Physical features, phenolic compounds, betalains and total antioxidant capacity of coloured quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) from Peruvian Altiplano. *Food chemistry*, 183, 83-90.
- [3] Gómez-Caravaca, A. M., Iafelice, G., Verardo, V., Marconi, E., & Caboni, M. F. (2014). Influence of pearling process on phenolic and saponin content in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food chemistry*, 157, 174-178.
- [4] Nowak, V., Du, J., & Charrondière, U. R. (2016). Assessment of the nutritional composition of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food chemistry*, 193, 47-54.
- [5] Lindeboom, N., Chang, P. R., Falk, K. C., & Tyler, R. T. (2005). Characteristics of starch from eight quinoa lines. *Cereal chemistry*, 82(2), 216-222.
- [6] Wang, S., & Zhu, F. (2016). Formulation and quality attributes of quinoa food products. *Food and Bioprocess Technology*, 9(1), 49-68.
- [7] Roshani, S., Shahidi, S.A., Ghorbani-HasanSaraei, A., & Raeisi, S. N. (2021). Phytochemical content, physicochemical and microstructural properties of apple powder as affected by drying method. *Latin American Applied Research-An international journal*, 51(1), 27-35.
- [8] Bertoft, E., Annor, G. A., Shen, X., Rumpagaporn, P., Seetharaman, K., & Hamaker, B. R. (2016). Small differences in amylopectin fine structure may explain large

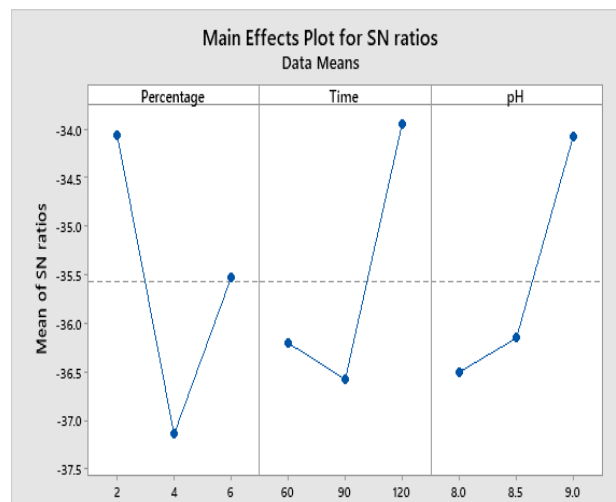


Fig 1 Main effect of each factor using S/N ratio.

۵- نتیجه‌گیری کلی

اصلاح شیمیایی نشاسته کینوا توسط ADA منجر به بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و عملکردی نشاسته کینوا به‌طور قابل‌توجهی در مقایسه با نشاسته خام گردید. آنالیزی ژلاتیناسیون بالاتر و دمای چسبندگی (pasting temp) کمتر و ظرفیت نگهداری آب بیشتر و سینرسیس کمتر در نمونه T2 (غلظت مخلوط ADA ۲٪، pH سوسپانسیون ۹ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه) نسبت به نمونه شاهد مشاهده شد. در این بین، نمونه T2 به‌طور معنی‌داری بالاترین ویسکوزیته را نشان داد ($P < 0.05$). قدرت تورم نشاسته کینوا، با افزایش اتصالات عرضی کاهش معنی‌داری ($P < 0.05$) نشان داد و استیلایسیون، حلالیت نشاسته اصلاح‌شده کینوا را نسبت به شاهد افزایش داد اما با افزایش میزان استیلایسیون و اتصالات عرضی، پارامترهای قدرت تورم، حلالیت و ظرفیت نگهداری آب کاهش یافتند و این کاهش در مورد حلالیت معنی‌دار نبود ($P > 0.05$). با افزایش زمان نگهداری شفافیت خمیر در نمونه‌ها به‌جز نمونه T2 به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت اما این تفاوت معنی‌دار نبود ($P > 0.05$). نمونه T2 به‌طور معنی‌داری با گذشت زمان طی ۸ روز بالاترین میزان شفافیت خمیر را نسبت به نمونه شاهد داشت که نشانه رتروگراداسیون کمتر آن نسبت به همه نمونه‌ها بود. به‌طورکلی نمونه T2 مطلوب و بهینه‌ترین خصوصیات فیزیکوشیمیایی و عملکردی نشاسته اصلاح‌شده

- potassium carbonate in free-solvent reaction. *Starch-Stärke*, 65(3-4), 236-243.
- [19] Kapelko, M., Zięba, T., Golachowski, A., & Grysztyn, A. (2012). Effect of the production method on the properties of RS3/RS4 type resistant starch. Part 1: Properties of retrograded starch (RS3) produced under various conditions and its susceptibility to acetylation. *Food chemistry*, 135(3), 1494-1504.
- [20] Razi, S. M., Motamedzadegan, A., Matia-Merino, L., Shahidi, S. A., & Rashidinejad, A. (2019). The effect of pH and high-pressure processing (HPP) on the rheological properties of egg white albumin and basil seed gum mixtures. *Food hydrocolloids*, 94, 399-410.
- [21] Zięba, T., Kapelko, M., & Szumny, A. (2013). Effect of preparation method on the properties of potato starch acetates with an equal degree of substitution. *Carbohydrate polymers*, 94(1), 193-198.
- [22] Fornal, J., Sadowska, J., Błaszczak, W., Jeliński, T., Stasiak, M., Molenda, M., & Hajnos, M. (2012). Influence of some chemical modifications on the characteristics of potato starch powders. *Journal of Food Engineering*, 108(4), 515-522.
- [23] Berski, W., Ptaszek, A., Ptaszek, P., Ziobro, R., Kowalski, G., Grzesik, M., & Achremowicz, B. J. C. P. (2011). Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. *Carbohydrate polymers*, 83(2), 665-671.
- [24] Simsek, S., Ovando-Martínez, M., Whitney, K., & Bello-Pérez, L. A. (2012). Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. *Food Chemistry*, 134(4), 1796-1803.
- [25] Shafizadeh, A., Golestan, L., Ahmadi, M., Darjani, P., & Ghorbani-HasanSaraei, A. (2020). Encapsulation of Lactobacillus casei in alginate microcapsules: improvement of the bacterial viability under simulated gastrointestinal conditions using flaxseed mucilage. *Journal of food measurement and characterization*, 14(4), 1901-1908.
- [26] Emeje, M., Kalita, R., Isimi, C., Buragohain, A., Kunle, O., & Ofoefule, S. (2012). Synthesis, physicochemical characterization, and functional properties of an esterified starch from an underutilized source in Nigeria. *African Journal of Food, functional differences of starch*. *Carbohydrate Polymers*, 140, 113-121.
- [9] Zhu, F., Bertoft, E., & Li, G. (2016). Morphological, thermal, and rheological properties of starches from maize mutants deficient in starch synthase III. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64(34), 6539-6545.
- [10] Zieba, T. (2009). Resistant starch in food products. In N. Yee, & W. Bussell (Eds.), *Potato III. Food 3 (special issue 1)* (pp. 67-71). Global Science Books.
- [11] Galanakis, C. M., Tornberg, E., & Gekas, V. (2010). Dietary fiber suspensions from olive mill wastewater as potential fat replacements in meatballs. *LWT-Food Science and Technology*, 43(7), 1018-1025.
- [12] Gibiński, M., Kowalski, S., Sady, M., Krawontka, J., Tomasik, P., & Sikora, M. (2006). Thickening of sweet and sour sauces with various polysaccharide combinations. *Journal of Food Engineering*, 75(3), 407-414.
- [13] Karimi, F., Hamidian, Y., Behrouzifar, F., Mostafazadeh, R., Ghorbani-HasanSaraei, A., Alizadeh, M., ... & Asrami, P. N. (2022). An applicable method for extraction of whole seeds protein and its determination through Bradford's method. *Food and Chemical Toxicology*, 164, 113053.
- [14] Ellis, R. P., Cochrane, M. P., Dale, M. F. B., Duffus, C. M., Lynn, A., Morrison, I. M., ... & Tiller, S. A. (1998). Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77(3), 289-311.
- [15] Ratnayake, W. S., & Jackson, D. S. (2008). Starch gelatinization. *Advances in food and nutrition research*, 55, 221-268.
- [16] Wattanachant, S., Muhammad, K. M. A. T., Hashim, D. M., & Rahman, R. A. (2003). Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*, 80(4), 463-471.
- [17] Haq, F., Yu, H., Wang, L., Teng, L., Haroon, M., Khan, R. U., ... & Nazir, A. (2019). Advances in chemical modifications of starches and their applications. *Carbohydrate research*, 476, 12-35.
- [18] Bushra, M., Xu, X. Y., & Pan, S. Y. (2013). Microwave assisted acetylation of mung bean starch and the catalytic activity of

- of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. *Cereal Chemistry*, 71(6), 571-577.
- [38] Steffolani, M. E., León, A. E., & Pérez, G. T. (2013). Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches. *Starch/Stärke*, 65(11-12), 976-983.
- [39] Mirzaei, M., Alimi, M., Shokoohi, S., & Golchoobi, L. (2018). Synergistic interactions between konjac mannann and xanthan/tragacanth gums in tomato ketchup: Physical, rheological, and textural properties. *Journal of texture studies*, 49(6), 586-594.
- [40] Sasaki, T., Yasui, T., Matsuki, J., & Satake, T. (2002). Comparison of physical properties of wheat starch gels with different amylose content. *Cereal chemistry*, 79(6), 861-866.
- [41] Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food chemistry*, 81(2), 219-231.
- [42] Choi, S. G., & Kerr, W. L. (2004). Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. *Starch/Stärke*, 56(5), 181-189.
- [43] Kaur, L., Singh, N., & Singh, J. (2004). Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 55(2), 211-223.
- [44] Nara, S., & Komiya, T. (1983). Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch*, vol. 35, no. 12, p. 111-114.
- [45] Mirmoghtadaie, L., Kadivar, M., & Shahedi, M. (2009). Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. *Food Chemistry*, 116(3), 709-713.
- [46] Pereira, E., Encina-Zelada, C., Barros, L., Gonzales-Barron, U., Cadavez, V., & Ferreira, I. C. (2019). Chemical and nutritional characterization of Chenopodium quinoa Willd (quinoa) grains: A good alternative to nutritious food. *Food chemistry*, 280, 110-114.
- [47] Bello-Perez, L. A., Roger, P., Baud, B., & Colonna, P. (1998). Macromolecular features of starches determined by aqueous high-performance size exclusion
- Agriculture, Nutrition and Development*, 12(7), 7001-7018.
- [27] Kapelko, M., Zięba, T., Michalski, A., & Gryszkin, A. (2015). Effect of cross-linking degree on selected properties of retrograded starch adipate. *Food chemistry*, 167, 124-130.
- [28] Aghili Dehnavi, F., Golkar, A., Molavi, H., & Hojjatoleslami, M. (2018). The Effect of Acetylation and Cross-linking on the Physicochemical, Functional and Structural Properties of Iranian Pea Starch (Jam variety). *Research and Innovation in Food Science and Technology*, 6(4), 389-402.
- [29] Mohammadi, S., Alimi, M., Shahidi, S. A., & Shokoohi, S. (2022). Physicochemical and functional properties of modified amaranth starch with adipic acid and acetic anhydride mixture. *Journal of food science and technology (Iran)*, 19(130), 197-212.
- [30] Zięba, T., Gryszkin, A., & Kapelko, M. (2014). Selected properties of acetylated adipate of retrograded starch. *Carbohydrate polymers*, 99, 687-691.
- [31] Li, G., Wang, S., & Zhu, F. (2016). Physicochemical properties of quinoa starch. *Carbohydrate polymers*, 137, 328-338.
- [32] Luo, F. X., Huang, Q., Fu, X., Zhang, L. X., & Yu, S. J. (2009). Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. *Food Chemistry*, 115(2), 563-568.
- [33] Leach Harry, W., McCowen, L. D., & Choch, J. T. (1959). Structure of the starch granule I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, 36, 534-544.
- [34] Luo, F. X., Huang, Q., Fu, X., Zhang, L. X., & Yu, S. J. (2009). Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. *Food Chemistry*, 115(2), 563-568.
- [35] Madruga, M. S., de Albuquerque, F. S. M., Silva, I. R. A., do Amaral, D. S., Magnani, M., & Neto, V. Q. (2014). Chemical, morphological and functional properties of Brazilian jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch. *Food chemistry*, 143, 440-445.
- [36] Bello-Pérez, L. A., Contreras-Ramos, S. M., & Jimenez-Aparicio, A. (2000). Acetylation and characterization of banana (*Musa paradisiaca*) Starch. *Acta Cient Venez*, 51, 143-149.
- [37] Uriyapongson, J., & Rayas-Duarte, P. (1994). Comparison of yield and properties

- [57] Biliaderis, C. G., in: BeMiller, J., Whistler, R. (Eds.), (2009). Starch: Chemistry and Technology, 3rd edn., Academic Press, New York, pp. 293–372.
- [58] Yamin, F. F., Lee, M., Pollak, L. M., & White, P. J. (1999). Thermal properties of starch in corn variants isolated after chemical mutagenesis of inbred line B73. *Cereal Chemistry*, 76(2), 175-181.
- [59] Jane, J. L., Chen, Y. Y., Lee, L. F., McPherson, A. E., Wong, K. S., Radosavljevic, M., & Kasemsuwan, T. (1999). Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal chemistry*, 76(5), 629-637.
- [60] Cooke, D., & Gidley, M. J. (1992). Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. *Carbohydrate research*, 227, 103-112.
- [61] Jayakody, L., Lan, H., Hoover, R., Chang, P., Liu, Q., & Donner, E. (2007). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from two grass pea (*Lathyrus sativus* L.) cultivars grown in Canada. *Food Chemistry*, 105(1), 116-125.
- [62] Karimi-Maleh, H., Darabi, R., Karimi, F., Karaman, C., Shahidi, S.A., Zare, N., Baghayeri, M., Fu, L., Rostamnia, S., Rouhi, J. and Rajendran, S. (2023). State-of-art advances on removal, degradation and electrochemical monitoring of 4-aminophenol pollutants in real samples: A review. *Environmental Research*, 115338. DOI: 10.1016/j.envres.2023.115338.
- [63] Khademi, F., Raeisi, S. N., Younesi, M., Motamedzadegan, A., Rabiei, K., Shojaei, M., ... & Falsafi, M. (2022). Effect of probiotic bacteria on physicochemical, microbiological, textural, sensory properties and fatty acid profile of sour cream. *Food and Chemical Toxicology*, 166, 113244.
- chromatography. *Journal of Cereal Science*, 27(3), 267-278.
- [48] Kaur, L., Singh, J., & Singh, N. (2006). Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1945-1954.
- [49] Singh, J., Kaur, L., & Singh, N. (2004). Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch-Stärke*, 56(12), 586-601.
- [50] Sodhi, N. S., & Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering*, 70(1), 117-127.
- [51] Miles, M. J., Morris, V. J., & Ring, S. G. (1985). Gelation of amylose. *Carbohydrate research*, 135(2), 257-269.
- [52] Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., & Ring, S. G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate research*, 135(2), 271-281.
- [53] Gidley, M. J. (1987). Factors affecting the crystalline type (A C) of native starches and model compounds: a rationalisation of observed effects in terms of polymorphic structures. *Carbohydrate Research*, 161(2), 301-304.
- [54] Thaiudom, S., & Khantarat, K. (2011). Stability and rheological properties of fat-reduced mayonnaises by using sodium octenyl succinate starch as fat replacer. *Procedia Food Science*, 1, 315-321.
- [55] Carrillo-Navas, H., Hernández-Jaimes, C., Utrilla-Coello, R. G., Meraz, M., Vernon-Carter, E. J., & Alvarez-Ramirez, J. (2014). Viscoelastic relaxation spectra of some native starch gels. *Food Hydrocolloids*, 37, 25-33.
- [56] Tester, R. F., in: Frazier, P. J., Richmond, P., Donald, A. M. (Eds.) (1997). Starch, Structure, Functionality, *Royal Society of Chemistry*, London, pp. 163–171.



Physicochemical and functional properties of modified quinoa starch with adipic acid and acetic anhydride mixture

Zakeri, S. M.¹, Alimi, M.^{2*}, Shokoohi, Sh.³, Shahidi, S. A.⁴

1. Department of Food Science and Technology, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran.

3 Assistant Professor, Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

4 Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran.

ABSTRACT

In this research, quinoa starch samples were evaluated in 9 treatments with different proportions of adipic acid and acetic anhydride mixture (ratio 1 to 30), along with a control sample in terms of physicochemical and functional characteristics and determining the optimal conditions for chemical modification. The mentioned treatments were designed by 3 independent variables affecting chemical modification, including chemical modifier concentration (2%, 4% and 6%), suspension pH (8, 8.5 and 9) and reaction time (60, 90, 120 minutes) by Taguchi method. The swelling power and water absorption capacity of sample T2 (modifier concentration 2%, suspension pH 9 and reaction time 120 minutes) significantly increased compared to the control sample, which is a sign of the formation of crosslinks along with the formation of stable three-dimensional gel networks. Spectroscopy results showed that except for T2 sample, the rest of the samples had a slight tendency to retrogradation, which was a sign of the high stability of the said sample during the retention period to syneresis ($p < 0.05$). Acetylation significantly improved the solubility characteristics compared to the control sample due to the better dispersion of starch in the aqueous medium. With the increase in the modifier concentration, the stability of the samples against the freeze-thaw cycle decreased significantly ($p < 0.05$). The investigated parameters in measuring the thermal characteristics of modified quinoa starch were evaluated with a significant difference more than the control sample. The apparent viscosity of the T2 sample at the shear speed of 20, 50 and 100 rpm increased significantly compared to the control sample, but the other samples showed a lower viscosity. Also, using Taguchi analysis, the optimal treatment of modified quinoa starch with 2% modifier concentration, suspension pH 9 and reaction time 120 minutes was determined.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 01/ 05

Accepted 2023/ 02/ 02

Keywords:

Acetylation,
Adipic acid,
Chemical modification,
Cross-linking,
Functional properties,
Quinoa starch,
Taguchi Method.

DOI: 10.22034/FSCT.19.135.113

DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.135.10.6

*Corresponding Author E-Mail:
mazdak.alimi@iau.ac.ir