

نشاسته و اصلاح شیمیایی آن

صدیقه امیری^۱، ندا نصر اصفهانی^۲، محسن رادی^۳

چکیده

نشاسته پلی ساکاریدی است که از واحدهای گلوکز تشکیل شده است. نشاسته در اصل به دو شکل آمیلوز و آمیلوپکتین وجود دارد که معمولاً مقدار آمیلوپکتین حدود چهار برابر آمیلوز است. استفاده از نشاسته خام به طور مستقیم برای بسیاری از فراورده های غذایی و غیر غذایی مقدور و مفید نیست و بایستی ویژگی های نشاسته با ویژگی های مورد نیاز هم آهنگ شود. برای هم آهنگ کردن ویژگی های نشاسته روش های زیادی وجود دارد که ماحصل آن ها، تولید نشاسته اصلاح شده است. نشاسته اصلاح شده نشاسته ای است که نوعی واکنش شیمیایی، بیولوژیکی و یا فیزیکی بر روی آن انجام گرفته است تا ویژگی های عملکردی آن بهبود یابد. این ویژگی ها عبارتند از کم یا زیاد شدن مقاومت ژل بسته به مورد، حساس شدن نشاسته به آنزیم، کم یا زیاد کردن ویسکوزیته خمیر نشاسته، کم یا زیاد کردن جذب آب، بهبود رنگ و مانند این ها. خصوصیات نشاسته را می توان با روشهای متفاوت شیمیایی و فیزیکی چون اصلاح اسیدی، آنزیمی، ژلاتیناسیون، اکسیداسیون، ایجاد اتصالات عرضی و ... بهبود بخشید.

کلمات کلیدی: نشاسته، نشاسته اصلاح شده، ژلاتیناسیون، ویسکوزیته، اصلاح شیمیایی

¹ - بخش علوم و صنایع غذایی، مجتمع آموزش عالی-علمی کاربردی بعثت، شیراز

² - بخش علوم و صنایع غذایی، مجتمع آموزش عالی-علمی کاربردی بعثت، شیراز

³ - بخش علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

مقدمه

نشاسته از پلی ساکاریدهای (چند قندی ها) مهمی است که مانند سلولز از جمله فراوانترین ترکیبات طبیعی موجود در اندام گیاهان به شمار می رود. عمده ترین منبع نشاسته در گیاهان غلات است که تا حدود 75 درصد از وزن خشک آن ها را تشکیل می دهد. نشاسته در گیاهان به عنوان منبع انرژی عمل کرده و به تدریج تحت تاثیر آنزیم ها، شکسته و به مصرف غذایی گیاه می رسد، همچنین در زندگی انسان ها به عنوان کربوهیدرات نقش عمده ای را در تامین انرژی مورد نیاز بدن بازی می کند. در حدود 300 نوع فراورده غذایی، صنعتی، شیمیایی و دارویی وجود دارد که در آن ها از نشاسته و مشتقات حاصل از آن به عنوان ماده اولیه استفاده می شود. تقریباً یک سوم این ترکیبات در صنایع غذایی مورد مصرف قرار می گیرند. با این حال شاید قدیمی ترین کاربرد این ماده در صنعت نساجی باشد. نشاسته از منابع مختلفی قابل تهیه است که عمده ترین آن ها گندم، ذرت، سیب زمینی و برنج را می توان نام برد. البته منابع دیگری نظیر چاودار، یولاف ارزن، جو، سوگا و کاساوا هم وجود دارند که کمتر مطرح شده اند. میوه های نارس حاوی مقادیر قابل توجهی نشاسته می باشند که وقتی میوه می رسد به گلوکز تبدیل می گردد مخصوصاً در دانه هایی مانند غلات و حبوبات فراوان هستند. در آزمایشات میکروسکوپی، نشاسته منابع مختلفی گیاهی بصورت ذرات ریزی به نام گرانول ها یافت می شوند که شکل و اندازه آن ها اختصاص به گیاهانی دارند که از آن گرفته شده اند. به عنوان نمونه، دانه های نشاسته سیب زمینی از نظر اندازه از 0015/ سانتی متر تا 0/01 سانتی متر متغییر است به عبارتی اندازه بزرگ ترین دانه ممکن است هفت برابر کوچکترین دانه باشد.

اصلاح شیمیایی نشاسته

برخی از اصلاحات شیمیایی انجام شده بر روی نشاسته سبب ایجاد خصوصیات کاربردی مختلفی در آن می گردد. بیشترین تغییرات در ظروف واکنشی رخ می دهد که معرفهای لازم، حرارت و فشار مورد نیاز در آن فراهم گردیده است. زمانی به نتایج شیمیایی مطلوب دست می یابیم که واکنش با افزودن سایر معرفها متوقف گردد. کمپلکس نشاسته بدست آمده به منظور از بین بردن خاکستر، نمک ها و دیگر ناخالصی ها، شسته شده و نهایتاً تا رطوبت 12٪ خشک و بسته بندی می شود. اصلاح نشاسته جهت تغییر در خصوصیات نشاسته اصلاح نشده، انجام می شود. نشاسته اصلاح نشده در مرحله گرانولی خود در آب حل نمی شود و زمانی که با آب مخلوط می شود، متورم شده و می تواند به شکل خمیر در آید. خمیر بدست آمده در مقابل اعمال نیرو، اسید و یا انجماد پایدار نیست و دچار سینرسیس¹ می شود به طوری که نشاسته رتروگراده شده² و یا تجزیه می گردد. آب آزاد شده تحت شرایط مذکور غذا را مستعد به آلودگی میکروبیولوژیکی می کند. خصوصیات نشاسته اصلاح نشده می تواند به وسیله تغییرات شیمیایی اصلاح گردد. جداسازی مولکولهای نشاسته از همدیگر به وسیله حرارت، اعمال نیرو و یا اختلاط آن با معرفهای شیمیایی در حضور آب و عموماً "حرارت صورت می گیرد. زمانی که سوسپانسیون نشاسته در زمان ویژه، حرارت داده می شود، گرانول به سرعت متورم می گردد. به تورم گرانول، ژلاتیناسیون گفته می شود (جدول 1 دماهای ژلاتیناسیون انواع نشاسته های اصلاح شده را نشان می دهد). در پدیده ژلاتیناسیون زمانی که همراه با اعمال نیرو (نیروهای برشی) باشد، مولکولهای نشاسته به صورت فیزیکی از همدیگر جدا می شوند و گرانول آب جذب می کند. آب جذب شده سبب افزایش ویسکوزیته سوسپانسیون نشاسته می گردد تا نقطه ای که گرانول های نشاسته ناپدید شده و با

1- Syneresis

2- Retrograded

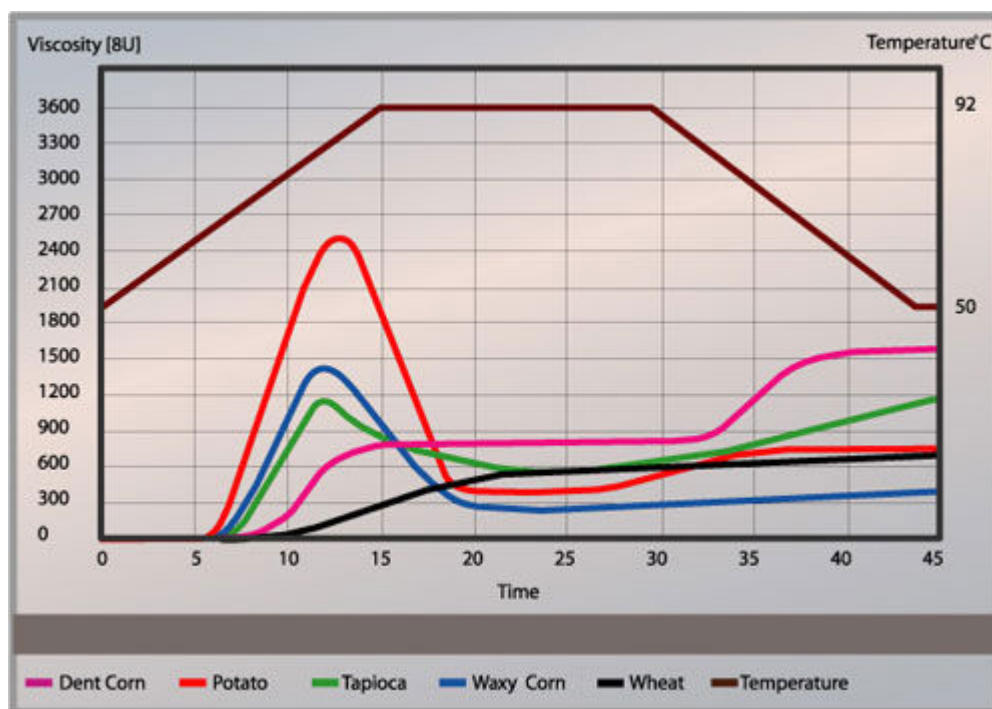
یک جرم بی شکل از اتصالات نشاسته و آب که ژل نامیده می شوند جایگزین می گردد. فرایند ژلاتیناسیون یک فرایند غیر قابل برگشت است.

جدول 1- دماهای ژلاتیناسیون انواع نشاسته های اصلاح شده

Starch	Gelatinisation Temp(°C)
Waxy Corn	62 - 72
Waxy maize	63 - 72
Wheat	52 - 63
Tapioca	59 - 70
Potato	56 - 66
High amylose maize	110 - 120

زمانی که سوسپانسیون نشاسته، حرارت دیده و سپس خنک می شود مولکولهای آن شروع به نظم گرفتن می کنند که این پدیده سبب افزایش دوباره ویسکوزیته می گردد. این افزایش دوباره ویسکوزیته را set-back می گویند. در اصل میزان آمیلوز بیشتر، set-back بزرگتری ایجاد می کند. شکل 1 تغییرات ویسکوزیته گونه های نشاسته اصلاح نشده را در طول فرایند ژلاتیناسیون نشان می دهد. پدیده ژلاتیناسیون می تواند با اعمال نیرو (نیروی برشی) که به طور فیزیکی سبب جدا شدن مولکولهای نشاسته از گرانول ها می شود، دو چندان شود که در این حالت اجازه می دهد که گرانول آب بیشتری را جذب نماید.

شکل 1- تغییرات ویسکوزیته گونه های نشاسته اصلاح نشده در طول فرایند ژلاتیناسیون



پدیده ژلاتیناسیون با افزودن معرف های قلیایی از قبیل هیدروکسید یا هیدروکلریدها نیز اتفاق می افتد. معرف های قلیایی ، مولکول نشاسته را اکسیده می کنند که به موجب آن گرانول نشاسته شکسته شده و قادر به جذب آب می گردد. به محض اینکه نشاسته های ذرت یا گندم با 25٪ آمیلوز تمایل به set-back دارند درحالی که ذرت واکسی بدون آمیلوز که دارای یک ژل رشته ای طویل می باشد تمایل به set-back ندارد. در زمان شکل گرفتن ژل، نشاسته رتروگراده می شود. در طول رتروگراده شدن، مولکولهای نشاسته شروع به نظم گرفتن و تشکیل باندهای هیدروژنی کرده که باعث آزاد شدن آب می گردد. به آزاد شدن آب ، سینرسیس گفته می شود که در یک محصول غذایی با ماندگاری طولانی مشکل عمده ای به شمار می آید. خوشبختانه خطر سینرسیس می تواند توسط تغییر شیمیایی نشاسته به شکل استرهای با باندهای شیمیایی کاهش یابد.

اتصالات عرضی^۱:

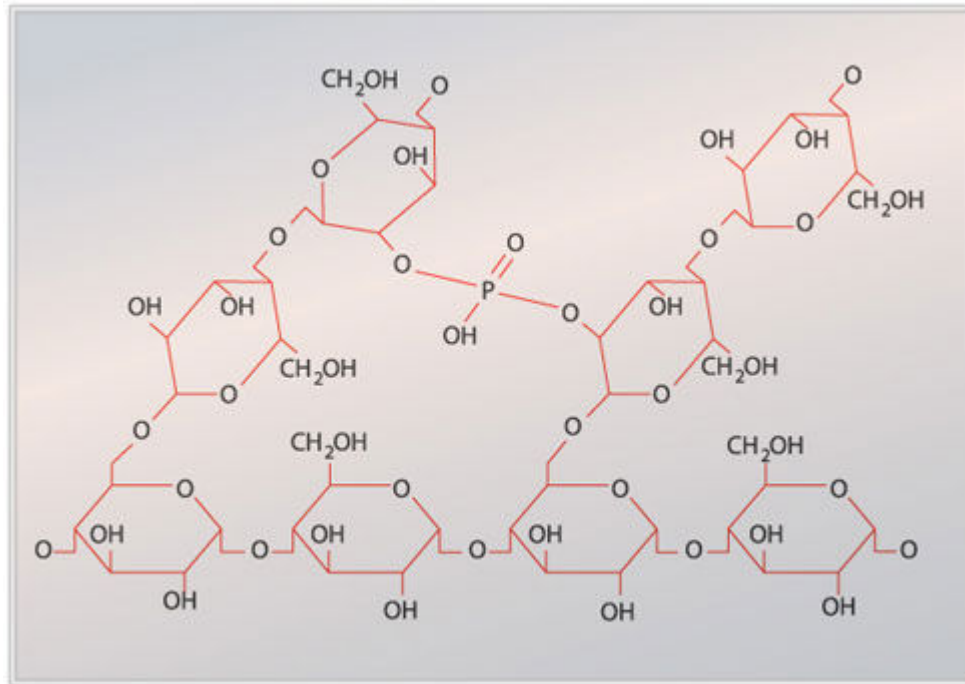
نشاسته ها با سطوح آمیلوز بالا تمایل به رتروگراده شدن دارند که پس از پختن و خنک شدن، منظم می شوند. پدیده برگشت سبب ایجاد سینرسیس می شود که مشکل بزرگی در مواد غذایی که ماندگاری طولانی دارند محسوب می شود زیرا ریسک آلودگی میکروبیولوژیکی را بالا می برد. یکی از راههای کاهش تمایل نشاسته به رتروگراده شدن این است که از نشاسته با آمیلوز کم استفاده کنیم. دانه هایی که تقریباً " بدون آمیلوز تولید شده اند دانه های واکسی نامیده می شوند. ذرت واکسی دارای 100٪ آمیلوپکتین است. متاسفانه، دانه های واکسی رتروگراده نمی شوند چرا که آمیلوپکتین در فرم اصلاح نشده خمیر طویل و رشته ای را تشکیل می دهد که احساس مطبوعی در دهان ایجاد نمی کند. علاوه بر این ژل ها و خمیر های نشاسته اصلاح نشده نسبت به اعمال نیرو و یا تاثیرات مواد شیمیایی دیگر از قبیل اسیدها آسیب پذیر می باشند. تغییرات شیمیایی آمیلوپکتین، تمایل آن را نسبت به رتروگراده شدن کاهش می دهد و ویژگی های خمیر آن را به طور قابل توجهی تغییر می دهد. یک اصلاح شیمیایی cross-linking یا اتصال عرضی است که علت آن تشکیل اتصالات استری بین شاخه های بزرگ مولکول آمیلوپکتین است (شکل 2 شمایی از یک نشاسته cross-linked می باشد). اتصالات استری اغلب به وسیله مخلوط کردن فسفروس اکسی کلرید^۲ یا سدیم تری متا فسفات با سوسپانسیون نشاسته که به طور جزئی توسط یک معرف قلیایی متورم شده، شکل می گیرد. به این ترتیب آمیلوپکتین با استفاده از پیوندهای استری فسفات میان شاخه های مولکول نشاسته به شکل یک گرانول Di-starch phosphate باقی می ماند. اتصالات عرضی، ژلاتینی شدن گرانول نشاسته را اصلاح می کند. همان طور که انتظار می رود برای جدا کردن مولکولهای نشاسته انرژی لازم است و به همین دلیل دمای ژلاتیناسیون افزایش می یابد. در دمای بالا ویسکوزیته افزایش می یابد همین عامل

1- Cross - Linking

1- phosphorous oxychloride

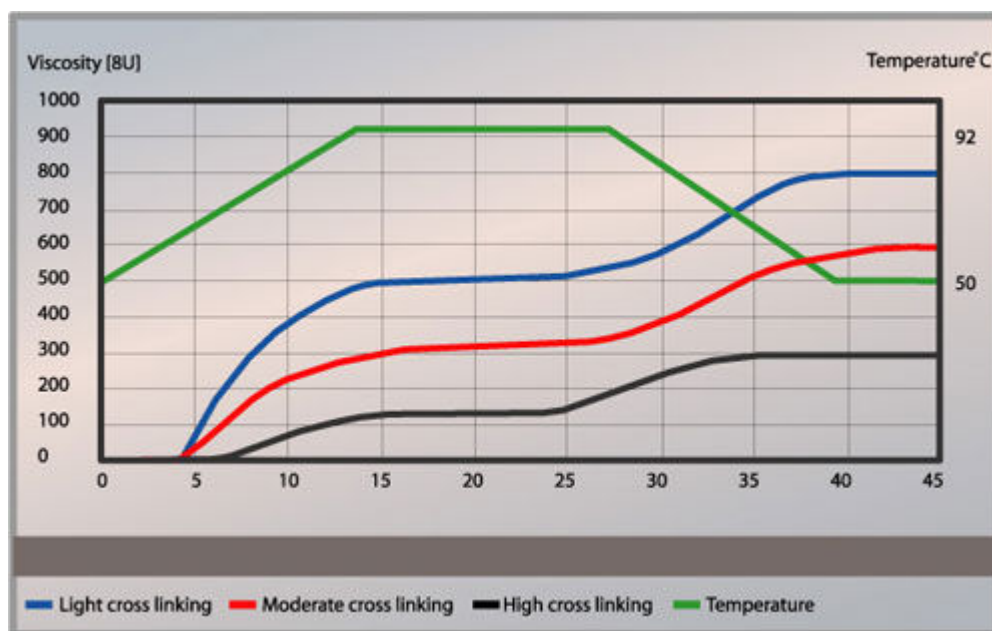
باعث حفظ ساختار مولکولی نشاسته می شود. به این ترتیب درحین خنک کردن پدیده set-back رخ نمی دهد و یا به مقدار جزئی رخ می هد. پایداری ساختار مولکولی نشاسته مقاومت آن را در مقابل نیروهای برشی، هیدرولیز اسیدی و یا شکستن مولکول افزایش می دهد.

شکل 2- شمایی از یک نشاسته cross-linked شده



آنچه که اهمیت دارد این است که ثبات ساختار مولکولی نشاسته به طور قابل توجهی سبب ایجاد خمیری کوتاهتر در بافت می شود. بنابراین مشکلات ظاهری و احساس دهانی در ذرت واکسی اصلاح نشده برطرف می شود. تعداد پل های فسفات، بسته به کاربرد نشاسته می تواند متفاوت باشد. تغییرات بیشتر در نشاسته باعث مقاومت بیشتر در مقابل نیروهای برشی و هیدرولیز اسیدی می شود. شکل 3 پروفایل های ویسکوزیته نشاسته های مختلف با سطوح مختلف اتصالات عرضی را نشان می دهد.

شکل 3 - پروفایل های ویسکوزیته نشاسته های مختلف با سطوح مختلف اتصالات عرضی



جدول 2 محدوده pH مناسب برای هر نشاسته اصلاح شده از طریق برقراری اتصالات عرضی را نشان می دهد. چنانچه خمیر تا دمای انجماد آب خنک شود، اتصالات عرضی نشاسته تمایل به تجزیه پیدا می کنند. تجزیه که توسط انجماد ایجاد می شود علاوه بر اتصالات عرضی به وسیله یک اصلاح شیمیایی ثانویه برطرف می شود. اصلاح ثانویه سبب جانشینی یک مولکول هیدروکسید به جای یک زنجیره کوتاه هیدروکربنی در مولکول نشاسته می شود.

جدول 2 - محدوده pH مناسب برای هر نشاسته اصلاح شده از طریق برقراری اتصالات عرضی

Product	pH
Mazaca 3541X	4.5-6.0
Mazaca 3543X	3.5-5.0
Mazaca 3544X	2.6-4.0
Mazaca 3545X	2.0-3.0

استیله کردن و هیدروکسی پروپیله کردن:

تجزیه نشاسته اصلاح شده از طریق برقراری اتصالات عرضی به وسیله انجماد می تواند از طریق جایگزینی گروههای هیدروکسیل با گروههای شیمیایی که توانایی تشکیل باندهای هیدروژنی بین رشته های نشاسته را ندارند صورت می گیرد. چنین جانشینی منجر به تولید نشاسته ای می شود که بار دیگر اصلاح شده است که به وسیله آن احتمال تجزیه به طور قابل توجهی کاهش می یابد. دو گروه عمده هیدروکربنی که برای جانشینی استفاده می شوند مولکولهای استیل یا هیدروکسی پروپیل هستند.

هیدروکسی پروپیلایون:

در شرایط معمول، نشاسته در شرایط قلیایی با استیک انیدرید یا اکسید آلکیلن (که به جانشینی بستگی دارد) مخلوط می گردد. پس از جانشینی، نشاسته خنثی شده و سپس به وسیله صافی جدا می گردد. نهایتاً نشاسته شسته شده و خشک می گردد. در اثر جانشینی، مولکولهای نشاسته به میزان قابل توجهی از گرانول جدا می شوند. بسته به سطح جانشینی، جذب آب راحتتر شده و دمای ژلاتیناسیون تقریباً $2-10^{\circ}\text{C}$ پایین می آید. انواع نشاسته های دو بار اصلاح شده، حتی در دماهای پایین تر از نقطه انجماد آب هم تجزیه نمی شوند. این درحالی است که مقاومت نسبت به نیرو و اسید در نشاسته اتصال یافته حفظ می شود. نشاسته های اتصال یافته و استیله شده تحت عنوان

acetylated di-starch و نشاسته های هیدروکسی پروپیله شده فسفات هیدروکسی پروپیله hydroxypropylated di-starch phosphates نام می گیرند که محدوده pH مناسب برای هر کدام از این نشاسته ها در

جدول 3 آورده شده است.

جدول 3 - محدوده pH مناسب برای هر کدام از نشاسته های اتصال یافته و استیل شده

Acetylated di-starch phosphate	pH	Hydroxypropylated di-starch phosphate	pH
MAPS 306	5.0-7.0	Fieldcleer 714	4.5-7.0
MAPS 40	4.5-5.5	Fieldcleer 839	3.5-5.0
MAPS 281	3.5-5.0	Fieldcleer 910	2.5-4.0
MAPS 449	2.5-4.0	Fieldcleer 863	2.0-3.0

اتصالات عرضی و جانشینی، وزن مولکولی مولکولهای نشاسته را به صورت رادیکالی تغییر نمی دهند. به دلیل آنکه زنجیره مولکولی کوتاهتر اهمیت بیشتر و خواص کاربردی سودمند تری دارد، تغییرات دیگری جهت کوتاهتر کردن پلیمر های نشاسته صورت می گیرد. یکی از این تغییرات شیمیایی، هیدرولیز اسیدی است. برخلاف هیدرولیز اسیدی در تولید گلوکز، در اینجا هدف حفظ نسبی گرانول نشاسته به صورت دست نخورده است.

هیدرولیز اسیدی با افزودن اسید به سوسپانسیون نشاسته که تا دمایی پایین تر از دمای ژلاتینی شدنش حرارت دیده است، صورت می گیرد. معمولترین اسید های مورد استفاده در هیدرولیز اسیدی هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید می باشند. دما باعث می شود که مولکولهای نشاسته به اندازه کافی از هم جدا شده و اجازه می دهد که اسید به داخل گرانول نشاسته نفوذ کند. به محض ورود اسید به داخل گرانول نشاسته اتصالات میان مولکولهای دکستروز موجود در بین پلیمر های نشاسته شکافته

می شود. سپس واکنش خنثی می شود و نشاسته از صافی عبور کرده، شسته شده و خشک می گردد.

هیدرولیز:

نشاسته ای که به وسیله اسید هیدرولیز شده است (نشاسته هیدرولیز شده با اسید) هنگامی که ژلاتینه می شود دارای ویسکوزیته کمتری است به این دلیل که پلیمرهای کوچکتر نشاسته در گرانول ها به طور معنی داری کمتر از نشاسته های اصلاح شده متورم می شوند. بنابراین نشاسته های هیدرولیز شده با اسید معمولاً "نشاسته های Thin boiled نامیده می شوند. نشاسته در سطوح جامد بسیار بیشتر نیز می تواند ژلاتینه شود. محتوای جامد بیشتر استحکام ژل را در هنگام خنک شدن افزایش می دهد و آب را به صورت پایداری در ساختار حفظ می کند.

اکسیداسیون:

یکی از انواع اصلاحات شیمیایی نشاسته که سبب کاهش اندازه پلیمر نشاسته می شود، اکسیداسیون است. برای ایجاد این شرایط سوسپانسیون نشاسته را با ترکیب هیپوکلریت سدیم مخلوط می کنند که پس از شستن و خشک کردن نشاسته یک مخلوط بسیار پیچیده شیمیایی به دست می آید. هیپوکلریت، علاوه بر اتصالات میان پلیمرهای نشاسته، باندهای کربن با کربن را نیز در مولکول دکستروز می شکند تا گروههای کربونیل و کربوکسیل تولید شود. زنجیره های نشاسته در این حالت بسیار کوتاهتر می شوند و گروههای بزرگ کربونیل و کربوکسیل سبب کاهش تمایل به Retrograde در نشاسته می شوند. زنجیره های کوتاه توانایی نشاسته را برای جذب آب کم می کنند. بنابراین، این زنجیره های کوتاه می توانند در محتوای جامد بیشتر حرارت ببینند و ویسکوزیته آنها در نسبت پائینی باقی بماند. گروههای کربونیل و کربوکسیل باعث چسبندگی نشاسته می شوند که این خاصیت برای پوشش های خوراکی و خمیر شیرینی پزی بسیار مفید است. این گروهها همچنین سبب پایداری بیشتر نشاسته ها نسبت به نشاسته های هیدرولیز شده با اسید می شوند.

سطح کلرین مورد استفاده در فرآیند اکسیداسیون، تعیین کننده طبقه بندی نشاسته به عنوان نشاسته اکسید شده و یا نشاسته های رنگبری شده است. در نشاسته رنگبری شده از سدیم هیپوکلریت استفاده می شود که باید کمتر از 0/82٪ کلرین فعال نسبت به وزن خشک نشاسته استفاده گردد. سطوح بالاتر سدیم هیپوکلریت به عنوان نشاسته های اکسید شده طبقه بندی می شوند.

نتیجه گیری

نشاسته ترکیبی بسیار ارزشمند است که بدلیل خصوصیات ویژه ای که دارد می تواند خواص عملکردی متفاوتی را در ماده غذایی ایفا کند. خاصیت ایجاد قوام، افزایش پایداری، افزایش قابلیت نگهداری آب و ... همگی در نشاسته وجود دارند. نشاسته همچنین می تواند جایگزینی مناسب برای چربی باشد. استفاده از نشاسته گندم به جهت ارزان بودن و در دسترس بودن بسیار مقرون به صرفه است چرا که مقادیر قابل توجهی از آن را به سادگی می توان خریداری کرد و برای مدت های طولانی انبار داری کرد.

منابع

1. فاطمی، ح. 1378. شیمی مواد غذایی، چاپ چهارم، شرکت سهامی انتشارات تهران. 205-265
2. گتری، ه. ا. مبانی تغذیه. ترجمه مینو فروزانی. 1381. تهران. انتشارات چهر. 47-69.
3. آل آقا، م. 1376. نشاسته، دوره 35 شماره 7 پیاپی 408. 56-58.
4. Ma, Y., cai c., Wany j., sun. D. 2006. Enzymatic hydrolysis of corn starch for producing fat mimetics. journal of food engineering, 73: 227-303
5. Oh, H.e., Anema, S.G., Wong, M., Pinder, D.N. and Hemar, Y. 2007. Effect of potato starch addition on the acid gelation of milk. International Dairy Journal, 17: 808-815.