

The effect of NaCl and CaCl₂ with pre and post ultrasound treatment on textural, freeze-thawing stability and morphology of tapioca starch

Elahe Abedi^{1*} | Kiana Pourmohammadi² | Leila Raoufi Jahromi³

¹ Department of Food Science and Technology, School of Agriculture, Fasa University, Fasa, Iran, Email: Elaheabedi@gmail.com

¹ Department of Food Science and Technology, School of Agriculture, Fasa University, Fasa, Iran.

² Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Jahrom University, Jahrom, Iran.

Article Info

Article type:
Research Full Paper

Article history:
Received: 09.11.2019
Revised: 25.11.2020
Accepted: 26.01.2020

Keywords:
Pre-gelatinization
Ultrasound
CaCl₂
NaCl
Textural properties
Morphology

ABSTRACT

Background and objectives: The starch must be modified chemically, physically, and enzymatically to improve its functional properties such as paste viscosity, gelling, swelling power, and water-holding capacity. Ultrasonic treatment as a physical modification method applied for production of pregelatinized starch may change structure, density, shape and size which affect its physicochemical characteristics, such as swelling power, solubility, gelatinization temperature and enthalpy, depolymerization or polymerization, and pasting properties. Mono and divalent salts lead to several changes in the functional properties of starch by forming or breaking binds between starch-starch strands and starch-water molecule.

Materials and methods: In this study, NaCl and CaCl₂ were added at ionic strengths of 0.3 and 0.6 to starch before and after of sonication. In order to obtain ultrasound-pregelatinized tapioca starch (UPTS), an ultrasonic generator type UP400S hielscher (400 W, 20 kHz) and an immersible probe (20 mm) was used in a 100-mL cylindrical jacket glass vessel (180×180 mm²). Ultrasound was applied to the samples with pulse durations of 5 seconds on - 5 seconds off for 10 minutes at 60 °C. Samples were divided in two groups: first groups, pregelatinized by ultrasonication and then salts were added to starch solution (AUPS). However in the second group, salts were added to starch and then sonicated (BUPS). Then, the morphological characteristics (with scanning electron microscopy), textural properties (texture analyzer) and resistance to thawing (drip loss) of treated starch were examined. Statistical analysis of starch samples containing salt before and after ultrasonic treatment were performed at the level of $p \geq 0.05$ using test Multiple Duncan domains and SPSS 22 software in triplicate.

Results: Calcium ions improved textural properties of tapioca starch and decreased its syneresis (%). These effects were progressively improved by rising the ionic strength from 0.3 to 0.6. On the other hand, textural and syneresis properties improved following the addition of Ca⁺² ions after sonication. However, Na⁺ ions caused a reduction in textural characteristics and an increase in the syneresis (%) of starch paste. These effects were increased with enhancing the ionic strengths from 0.3 to 0.6. Also, the addition of Na⁺ ions had more negative impact on textural and syneresis properties after sonication. These phenomena might be due to the effect of

Na⁺ ions on re-crystallization of tapioca starch as proved by SEM.

Conclusion: Both weakly hydrated ions (structure breaker: chaotropic) and strongly hydrated ions (structure maker: kosmotropes ions) significantly contribute to the modification of the starch polymer structure. Therefore, the application of ultrasonication along with salts have synergic effect on starch polymers.

Cite this article: Abedi, E., Pourmohammadi, K., Raoufi Jahromi, L. 2022. The effect of NaCl and CaCl₂ with pre and post ultrasound treatment on textural, freeze-thawing stability and morphology of tapioca starch. *Journal of Food Processing and Preservation*, 13 (3), 77-90.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/EJFPP.2021.18341.1636

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

تأثیر نمک‌های کلرید سدیم و کلرید کلسیم با پیش و پسا تیمار فراصوت بر ویژگی‌های بافتی، بیاتی و مورفولوژی نشاسته تاپیوکا

الهه عابدی^{۱*} | کیانا پورمحمدی^۲ | لیلا رثوفی جهرمی^۳

۱. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا، فسا، ایران. رایانامه: elaheabedi@gmail.com

۲. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا، فسا، ایران.

۳. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه جهرم، جهرم، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی	سابقه و هدف: اصلاحات نشاسته با روش‌های متفاوت فیزیکی، شیمیایی و آنزیمی، باعث بهبود ظرفیت نگهداری آب، مقاومت به حرارت، قوام‌دهندگی و کاهش آب‌اندازی آن می‌شود. اصلاح نشاسته به صورت تولید نشاسته پری‌ژل توسط امواج فراصوت با تغییر در ساختار، اندازه، شکل، دانسیته و ویژگی‌های جریان‌پذیری نشاسته موجب بهبود جذب آب، حلالیت و قوام‌دهندگی محصول خواهد شد. انواع نمک‌های تک و دو ظرفیتی با تغییر در ساختار آب از جهت تشکیل یا شکستن پیوندهای بین نشاسته-نشاسته و نشاسته-آب، منجر به تغییرات متعددی در ویژگی‌های عملکردی نشاسته می‌شوند.
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۸ تاریخ ویرایش: ۱۳۹۹/۰۹/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۰۶	مواد و روش‌ها: در این تحقیق، دو نمک کلرید سدیم و کلرید کلسیم در قدرت‌های یونی ۰/۳ و ۰/۶ و قبل و پس از تیمار فراصوت به نشاسته اضافه شدند. به‌منظور تولید نشاسته پری‌ژل توسط فراصوت، اولتراسوند پروبی با توان ۴۰۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز و قطر پروب ۲۰ میلی‌متر در یک ظرف دو جداره با قطر ۱۸۰ × ۱۸۰ میلی‌متر مربع، مورد استفاده قرار گرفت. فراصوت در مدت زمان ۱۰ دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت پالسی (۵ ثانیه روشن-۵ ثانیه خاموش)، روی نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها به دو گروه شامل الف) نمونه‌هایی که توسط فراصوت، پری‌ژلاتینه شده و سپس نمک‌ها به آن اضافه می‌شوند (AUPS) و ب) نمونه‌هایی که در آن نمک‌ها ابتدا به نشاسته اضافه می‌شوند و سپس تحت فراصوت قرار می‌گیرند (BUPS) تقسیم‌بندی شدند. سپس ویژگی‌های ریخت‌شناسی (با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی)، بافتی (با کمک دستگاه بافت‌سنج) و مقاومت به ذوب و انجماد (میزان آب‌اندازی) نشاسته تاپیوکا مورد بررسی قرار گرفتند. آنالیز آماری نمونه‌های نشاسته‌ی حاوی نمک قبل و بعد از تیمار با فراصوت با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح $P \leq 0/05$ با استفاده از نرم‌افزار SPSS ۲۲ در سه تکرار انجام شد.
واژه‌های کلیدی: پری‌ژلاتیناسیون فراصوت کلرید سدیم کلرید کلسیم ویژگی‌های بافتی مورفولوژی	یافته‌ها: یون کلسیم نقش قابل ملاحظه‌ای در بهبود ویژگی‌های بافتی و کاهش سینرسیس نشاسته تاپیوکا داشت و این تأثیر با افزایش قدرت یونی از ۰/۳ به ۰/۶ افزایش یافت. اضافه کردن یون کلسیم پس از تیمار فراصوت نقش بسزایی در بهبود ویژگی‌های بافتی و کاهش سینرسیس داشت؛ در حالیکه یون سدیم باعث کاهش معنی‌داری در ویژگی‌های بافتی و افزایش سینرسیس ژل نشاسته تاپیوکا گردید. شایان ذکر است این تأثیر منفی در زمان اضافه شدن بعد از تیمار فراصوت تشدید گردید. این پدیده به تأثیر یون

سدیم در افزایش فرایند رکرستالیزاسیون نشاسته تاپوکا مرتبط می‌باشد.

نتیجه‌گیری: یون های نمکی (با ساختمان شکننده یا پایدار در مجاورت آب) می‌توانند نقش قابل توجهی در تغییر ساختار پلیمر نشاسته داشته باشند و در این میان، فراصوت نقش تشدید کننده در ویژگی‌های فوق دارد.

استناد: عابدی، الف، پورمحمدی، ک، رثوفی جهرمی، ل. (۱۴۰۰). تاثیر نمک های کلرید سدیم و کلرید کلسیم با پیش و پسا تیمار فراصوت بر ویژگی های بافتی، بیاتی و مورفولوژی نشاسته تاپوکا. *فراوری و نگهداری مواد غذایی*، ۱۳(۳)، ۷۷-۹۰.

DOI: 10.22069/EJFPP.2021.18341.1636

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان



© نویسندگان.

مقدمه

نشاسته دارای ویژگی‌های بی‌نظیری چون ژل‌سازی، قوام‌دهندگی و پرکنندگی بوده که در صنعت غذایی، دارویی و شیمیایی کاربرد بسیاری دارد. امروزه این ویژگی‌های عملکردی نشاسته با اعمال اصلاحات شیمیایی، فیزیکی یا آنزیمی بهبود پیدا کرده است (۱). فراصوت، یک روش اصلاح فیزیکی نشاسته می‌باشد که به دلیل استفاده کمتر از مواد شیمیایی، کاهش زمان فرایند و انتخاب پذیری بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۲). تولید نشاسته پری ژل توسط فراصوت منجر به تغییر ساختار، اندازه، شکل، دانسیته، ویژگی‌های جریان پذیری، جذب آب و حلالیت نشاسته می‌گردد و تمام این تغییرات مرهون تخریب پیوندهای هیدروژنی و نشت آمیلوز در طی فرایند ژلاتیناسیون است (۳، ۴) و در نتیجه می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نشاسته چون قدرت جذب آب، حلالیت، دما - آنتالپی ژلاتیناسیون، پلی‌مریزاسیون-دپلی‌مریزاسیون و ویژگی‌های خمیری شدن تأثیر مهمی داشته باشد (۵، ۶، ۷). در تحقیقات متعدد به تأثیر کاتیون‌ها (NaCl, LiCl, CaCl₂, KCl) و آنیون‌های مختلف (NaF, NaBr, NaI) بر انواع نشاسته اشاره شده و تأثیرات برهم‌کنش نشاسته و نمک بر ویژگی‌های رئولوژیکی و خمیری شدن توسط انواع میکروسکوپ نوری و الکترونی و روش تفرق گرمایی مورد بررسی قرار گرفته است (۸، ۹) اما در این میان، تأثیر نمک بر نشاسته پری ژلاتینه شده توسط فراصوت بررسی نشده است. در این پژوهش تأثیر افزودن دو نوع نمک تک و دو ظرفیتی (NaCl و CaCl₂) در قدرت‌های یونی مختلف (۰/۳ و ۰/۶ مولار) و نیز زمان اضافه شدن به نشاسته تیمار شده با فراصوت (قبل و پس از تیمار فراصوت) بر ویژگی‌های بافتی و مورفولوژی نشاسته تاپیوکا مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه: نشاسته تاپیوکا با میزان ۱۸/۷۸ درصد آمیلوز از شرکت خوشه پرداز فارس خریداری شد. ترکیبات بر اساس روش AACC (۲۰۰۰) اندازه‌گیری شدند (۱۰). میزان ۵ گرم از نشاسته تاپیوکا در قدرت یونی ۰/۳ به ترتیب با ۰/۸۸ و ۰/۶ گرم و در قدرت یونی ۰/۶ با ۱/۷۶ و ۱/۲ گرم از نمک NaCl و CaCl₂ مخلوط شده و جهت ثابت نگه داشتن pH=۷ از بافر فسفات استفاده شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مواد اضافه شد. جهت تولید نشاسته پری ژلاتینه به وسیله فراصوت، از روش عابدی و همکاران (۲۰۲۰) استفاده شد (۸). روش اعمال فراصوت به صورت ۵ ثانیه روشن و ۵ ثانیه خاموش با استفاده از پروب فراصوت با قطر ۲۰ میلی‌متر (UP400S hielscher, 400 W, 20 kHz) در بالای ظرف مورد نظر (ابعاد ۱۸۰ × ۱۸۰ میلی‌متر مربع) اعمال شد. تیمار نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام پذیرفت. برای کنترل دمایی از ظرف دو جداره استفاده شد که آب بین دو جداره حرکت می‌کند و دما با نوسان ±۱ درجه سانتی‌گراد کنترل گردید.

نمونه‌ها شامل NTS (نشاسته طبیعی تاپیوکا)، NUPS (نشاسته تاپیوکای پری ژلاتینه شده بوسیله فراصوت)، NaA0.6 (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، NaB0.6 (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)، CaA0.6 (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، CaB0.6 (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت) می‌باشند.

تعیین خصوصیات بافتی نشاسته های اصلاح شده: این کار به کمک روش عابدی و همکاران (۲۰۱۸) انجام شد (۱۱). برای آنالیز بافت ژل نمونه‌های

نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا و به کمک عبور گاز آرگون، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی (Leica Cambridge, UK) با بزرگنمایی حدود ۱۰۰۰ برابر و ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی ۲۰ kV مورد مطالعه قرار گرفت (۱۲).

پایداری در برابر ذوب - انجماد: آزمون پایداری در برابر ذوب - انجماد با روش عابدی و همکاران (۱۳) انجام پذیرفت. ۲۵ گرم از خمیر نشاسته به لوله‌های سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شدند و در معرض سیکل‌های مختلف انجماد-ذوب قرار گرفتند. نمونه‌ها ابتدا در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و سپس در انکوباتور (IK.200, Iran Khodsaz Company, Tehran, Iran) با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند و تا ۵ سیکل، این فرایند تکرار شد. بعد از هر سیکل، لوله‌های سانتی‌فیوژ در سرعت ۱۰۰۰ g به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفت، مایع فوقانی وزن گردید و خمیر باقیمانده دوباره به فریزر برگردانده شد تا این سیکل ادامه یابد. میزان سینرسیس (درصد) بوسیله رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\text{سینرسیس (درصد)} = \frac{\text{وزن خمیر نشاسته}}{\text{وزن مایع خارج شده از خمیر}} \times 100$$

طرح آماری: برای انجام آنالیزهای داده‌ها و بررسی اطلاعات بدست 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^۸ از آزمون چند دامنه‌ای دانکن^۹ در سطح $P < 0.05$ استفاده گردید. در تمام مراحل، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS 22 صورت گرفت.

نشاسته از دستگاه بافت سنج (TA Plus, Stable Micro Systems, Surrey, UK) استفاده شد. نمونه‌های نشاسته حاوی قدرت‌های مختلف نمک کلرید سدیم و کلرید کلسیم (۰، ۰/۳ و ۰/۶ مولار) در pH=۷ تهیه شدند. نمونه‌ها در آب جوش (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت یک ساعت حرارت دیده و سپس بلافاصله به درون آب سرد ۴ درجه سانتی‌گراد منتقل گردید و به مدت ۲ ساعت در این شرایط قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها درون این قالب‌ها پر شده و به مدت یک شبانه روز در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد یخچال نگه داشته شدند. در نهایت نمونه‌ها از قالب‌ها خارج گردید و پس از رسیدن به دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد آنالیز بافتی قرار گرفتند. نمونه‌ها ۲ بار تا ۳۰ درصد ارتفاع اولیه با سرعت ثابت ۵ میلی‌متر بر ثانیه فشرده شدند. پارامترهایی که تعیین گردید شامل سختی^۱ (بیشترین نیرو در اولین فشردگی)، پیوستگی ژل‌ها^۲ (نسبت کار فعال انجام شده در نمودار جابجایی - نیرو دوم به نمودار فشردگی اولیه، بدون بعد)، چسبندگی ژل‌ها^۳، حالت فنریت^۴ (مساftی که نمونه بعد از اولین فشردگی برگشته پیدا می‌کند)، صمغی بودن بافت^۵ (سختی×پیوستگی) و مقاومت به جویدن^۶ (سختی×پیوستگی×فنریت) بودند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷: مطالعه تغییرات سطحی گرانول‌های نشاسته حاوی قدرت‌های مختلف نمک کلرید سدیم و کلرید کلسیم توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. برای این منظور مقدار اندکی از نمونه‌ها با دانه‌بندی یکنواخت، روی پایه فلزی چسبانده و پس از پوشش‌دهی

1. Hardness
2. Cohesiveness
3. Adhesiveness
4. Springiness
5. Gumminess
6. Chewiness
7. Scanning electron microscopy (SEM)

8. Analysis of variance (ANOVA)

9. Test Multiple Range Duncans

نتایج و بحث

تأثیر نمک‌ها بر خصوصیات بافتی: شکل ۱ خصوصیات بافتی نمونه‌های نشاسته‌ای حاوی قدرت‌های مختلف یونی Ca^{+2} و Na^{+} پیش و پس از تیمار فراصوت را نشان می‌دهد. تفاوت آماری معنی‌داری بین نمونه‌های بافتی حاوی غلظت‌های مختلف Ca^{+2} و Na^{+} مشاهده شد ($P < 0/05$). با اعمال فراصوت، سفتی بافت از ۱۵۷ به ۱۱۰ نیوتن کاهش پیدا کرد (شکل ۱-الف). امواج فراصوت باعث تخریب بافت، ایجاد شکاف، ترک و حفراتی در ساختار مولکول و گرانول نشاسته می‌شوند که طی آن نفوذ و جذب آب گرانول‌ها افزایش می‌یابد. فاکتور اصلی در استحکام ژل، توانایی تشکیل شبکه ژل توسط مولکول‌های خطی آمیلوز و عدم تغییر شکل گرانول‌های متورم می‌باشد. در طی فرایند ژلاتیناسیون، گرانول‌ها با جذب آب متورم شده و ساختار کریستالی در داخل آن‌ها ذوب می‌شوند. در نتیجه مقداری از مولکول‌های کوچک نشاسته شامل آمیلوز به بیرون نشت پیدا کرده و در اثر سرد شدن، تحرک زنجیره‌های نشاسته کاهش یافته و با افزایش اتصالات بین رشته‌ها، ساختار ژله‌ای ایجاد می‌گردد (۵).

هر چه محتوای آمیلوز بیشتر باشد، ژل حاصله سختی بیشتری را خواهد داشت. اما با توجه به نتایج حاصل از ژو (۲۰۱۵) امواج فراصوت عمدتاً آمیلوز خطی را بسیار راحت‌تر از آمیلوپکتین منشعب مورد حمله قرار می‌دهند. کاهش آمیلوز باعث کاهش استحکام و سختی ژل می‌گردد. دلیل دیگر در مورد کاهش سفتی بافت، شکست باندهای C-C بین آمیلوز و آمیلوپکتین است که منجر به تغییرات در ساختار گرانول گردیده، بهم فشردگی بین گرانول‌ها کاهش یافته و منجر به کاهش وزن مولکولی نشاسته خواهد شد (۲، ۵، ۱۲). با اضافه کردن یون Na^{+} سفتی بافت‌ها روند نزولی را طی کرد و این تأثیر در مورد اضافه شدن نمک کلرید

سدیم بعد از فراصوت بیش از اضافه شدن آن قبل از تیمار فراصوت بود. یون‌های Ca^{+2} و Na^{+} دارای دو عملکرد متفاوت هستند^۱: ساختار برخی نمک‌ها (مانند نمک‌های Ca^{+2}) در آب شکسته می‌شود و در نتیجه اثر حل‌کنندگی دارند و ساختار برخی از انواع نمک‌ها (مانند نمک‌های Na^{+}) در آب حفظ می‌شود و پدیده خروج با نمک (کاهش حلالیت) رخ می‌دهد (۸، ۱۴). یون کلسیم منجر به افزایش قطبیت و دانسیته بار بر سطح مولکول نشاسته می‌شوند و می‌تواند پیوند هیدروژنی داخلی و بین مولکولی نشاسته را بشکند. در نتیجه نشاسته به راحتی آب جذب کرده و سفتی بافت افزایش می‌یابد. در این میان تأثیر یون کلسیم بر سفتی بافت با افزایش قدرت یونی از ۰/۳ به ۰/۶ مولار، به ترتیب از 214 ± 11 به 235 ± 9 نیوتن (قبل از اعمال فراصوت) و 247 ± 16 به 269 ± 7 نیوتن (بعد از فراصوت) افزایش یافت. هدایتی و همکاران (۲۰۱۶) از غلظت‌های مختلف یون کلسیم بر روی نشاسته پری‌ژل بوسیله خشک‌کن غلطکی استفاده کردند. سفتی بافت با اضافه شدن یون کلرید سدیم کاهش پیدا کرد و این تأثیر در مورد اضافه شدن یون سدیم بعد از فراصوت پیش از تیمار فراصوت مشاهده شد (۱۵)؛ به‌طوریکه سفتی بافت در قدرت‌های یونی ۰/۳ و ۰/۶ مولار بعد از فراصوت به ترتیب با 11 ± 106 و 11 ± 87 نیوتن معنی‌داری کمتری در مقایسه با سفتی بافت بعد از تیمار فراصوت 8 ± 125 و 7 ± 98 نشان داد ($P < 0/05$). اثرات یون سدیم از دو دیدگاه قابل بررسی است: مورد اول به دلیل برهم‌کنش الکترواستاتیک و رقابت شدید بین نشاسته و یون سدیم در جذب آب می‌تواند بر ویسکوزیته، تورم و

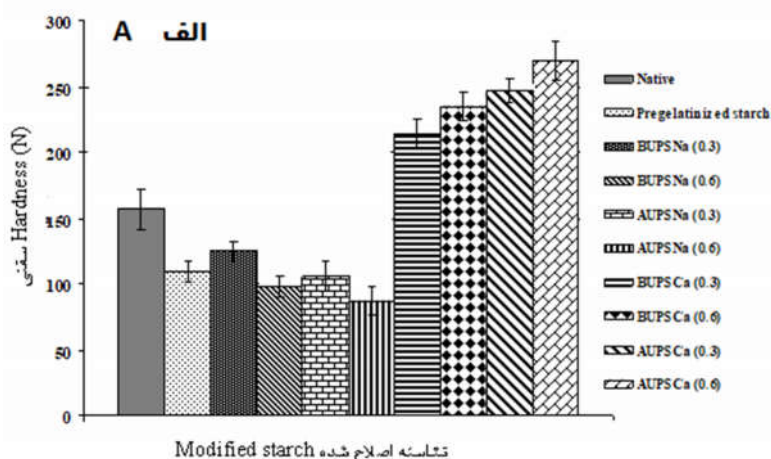
1. $Mg^{+2} > Ca^{+2} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$ Weakly hydrated ions (Structure breaker: chaotropic) \leftrightarrow Strongly hydrated ions (Structure maker: kosmotropes)

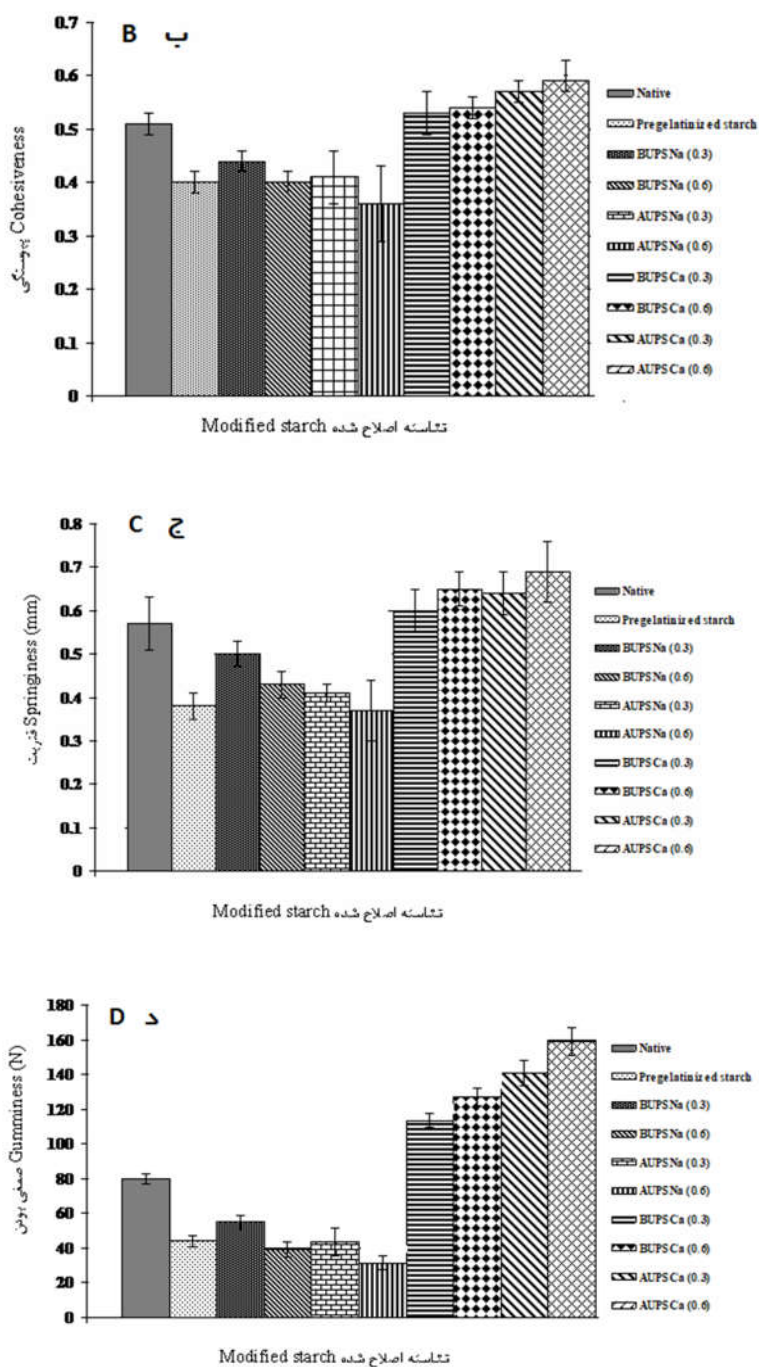
فراصوت بیشتر از قبل از تیمار بود. دلیل این مشاهدات تأثیر یون سدیم بر ساختار آب و نیز رقابتی است که بین مولکول نشاسته و نمک سدیم به وجود آمده و آب را از دسترس مولکول نشاسته خارج می‌کند.

ارتجاع‌پذیری یا فنریت بر اساس میزان بازگشت ژل پس از فشردگی به حالت اول است و بیانگر الاستیسیته می‌باشد. الاستیسیته نمونه‌های مختلف تفاوت معنی‌داری از خود نشان داد (شکل ۱-ج) و در این میان فنریت نمونه‌های حاوی یون کلسیم و سدیم از لحاظ معنی‌داری بالاترین و کمترین اعداد را به خود اختصاص دادند ($P < 0.05$). بین اضافه شدن یون‌های کلسیم قبل و بعد از تیمار در قدرت یکسان نمک، تفاوت معنی‌دار مشاهده نشد ($P > 0.05$)، اما با افزایش قدرت یونی از ۰/۳ به ۰/۶ مولار میزان فنریت افزایش یافت. در بین نمونه‌های مختلف حاوی یون سدیم (قبل و بعد از تیمار فراصوت) در قدرت یونی یکسان نیز تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد و با افزایش قدرت یونی از ۰/۳ به ۰/۶ مولار میزان فنریت کاهش یافت.

سفتی بافت نشاسته تأثیر منفی داشته باشد (۱۶) و مورد دوم به تأثیر بلورینگی مجدد یون سدیم روی ساختار نشاسته بر می‌گردد.

پیوستگی بافت نیز معیاری از مقاومت ساختار داخلی ژل در مقابل شکستن می‌باشد. همانطور که دیده می‌شود (شکل ۱-ب) تفاوت معنی‌داری بین نمونه‌های نشاسته طبیعی، پری‌ژلاتینه به وسیله فراصوت و نشاسته حاوی یون‌های سدیم و کلسیم دیده می‌شود. در نمونه پری‌ژلاتینه، به دلیل تخریب ساختار گرانولی توسط پدیده کاویتاسیون و شکسته شدن برخی از پیوندها در نتیجه فشار برشی شدید و رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل، میزان پیوستگی بافت به‌طور معنی‌داری نسبت به نشاسته طبیعی کاهش یافت ($P < 0.05$). پس از اضافه شدن یون کلسیم، میزان پیوستگی بافت افزایش یافت و این روند با افزایش قدرت یونی از ۰/۳ به ۰/۶ نقش قابل ملاحظه‌ای پیدا کرد (شکل ۱-ب)؛ در حالیکه روند نزولی در پیوستگی بافت بعد از اضافه شدن یون سدیم مشاهده گردید. در این میان تأثیر اضافه شدن یون سدیم در کاهش پیوستگی بافت بعد از تیمار



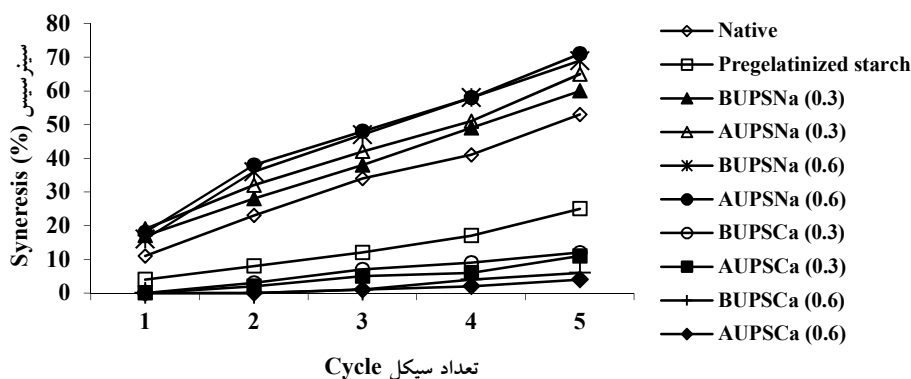


شکل ۱- ویژگی‌های بافتی (الف) سفتی، (ب) بیوستگی، (ج) فنریت و (د) صمغیت نمونه‌های نشاسته. NTS (نشاسته طبیعی تاپوکا)، NUPS (نشاسته تاپوکای پری ژلاتینه شده بوسیله فراصوت)، NaA0.6 (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، NaB0.6 (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)، CaA0.6 (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، CaB0.6 (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)

Figure 1- Textural profile A) hardness, B) cohesiveness, C) springiness, and D) gumminess of starch samples. native starch (NS) and starch treated with various ionic strengths of CaCl_2 after (AUPS) and before (BUPS) of ultrasonication [CaA0.9 : AUPS Ca^{+2} (IS 0.9), CaA0.6 : AUPS Ca^{+2} (IS 0.6), CaA0.3 : AUPS Ca^{+2} (IS 0.3), CaB0.9 : BUPS Ca^{+2} (IS 0.9), CaB0.6 : BUPS Ca^{+2} (IS 0.6), CaB0.3 : BUPS Ca^{+2} (IS 0.3)]. Part B: native starch (NS) and starch treated with various ionic strengths of NaCl after (AUPS) and before (BUPS) of ultrasonication [NA0.9 : AUPS Na^+ (IS 0.9), NA0.6 : AUPS Na^+ (IS 0.6), NA0.3 : AUPS Na^+ (IS 0.3), NB0.9 : BUPS Na^+ (IS 0.9), NB0.6 : BUPS Na^+ (IS 0.6), NB0.3 : BUPS Na^+ (IS 0.3)].

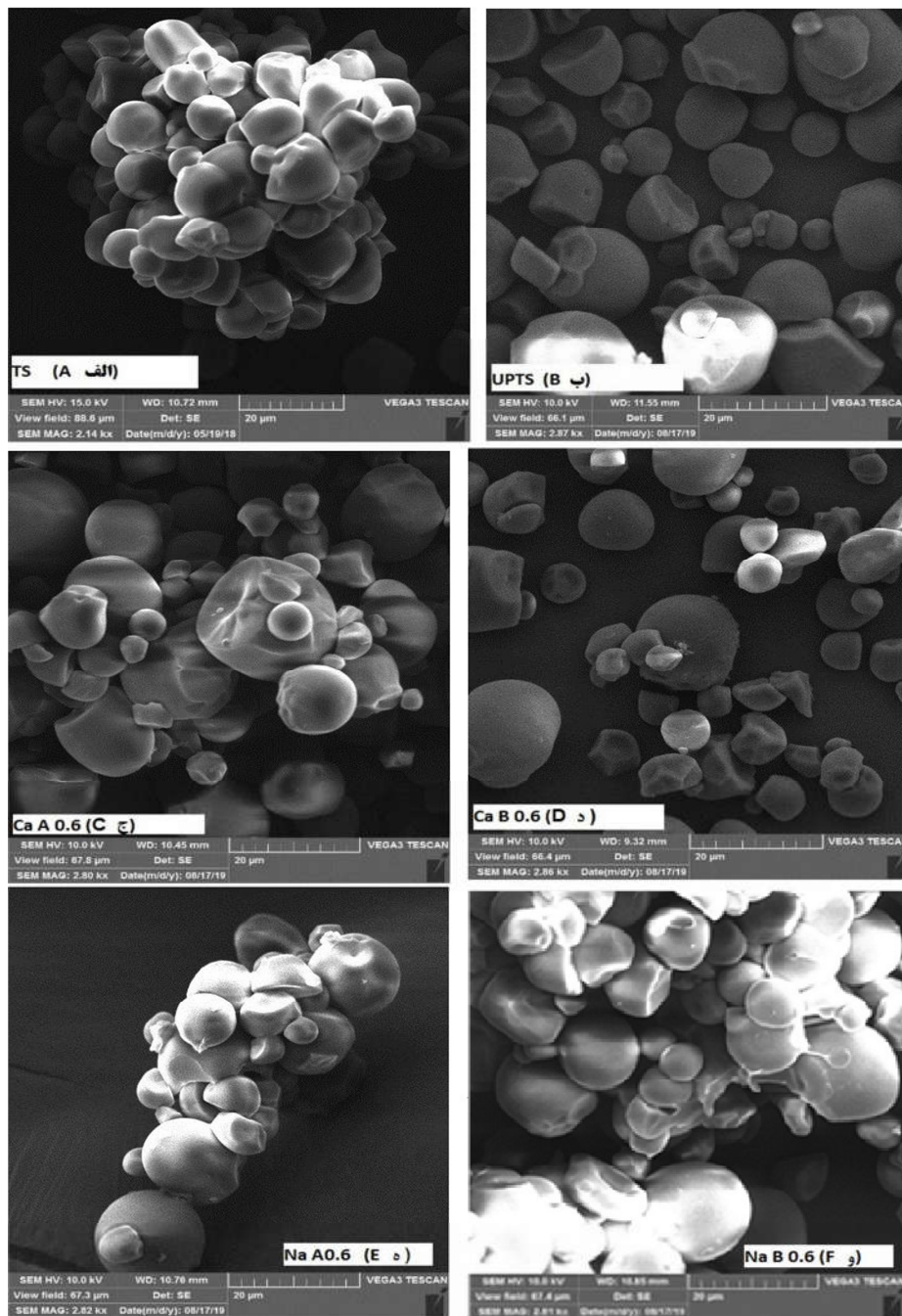
تأثیر نمک بر ویژگی‌های مقاومتی انجماد و ذوب: شکل ۲ مقاومت به خروج آب در ۵ سیکل انجماد و ذوب نشاسته طبیعی، تیمار شده توسط فراصوت و نشاسته پری‌ژلاتینه حاوی یون‌های مختلف Na^+ و Ca^{2+} با قدرت‌های یونی مختلف را نشان می‌دهد. نتایج با داده‌های حاصل از بافت (شکل ۱) و داده‌های حاصل از مورفولوژی مطابقت دارد. میزان خروج آب نشاسته تاپوکای پری‌ژلاتینه شده توسط فراصوت نسبت به نمونه طبیعی نشاسته کاهش معنی‌داری پیدا کرد ($P < 0.05$) و دلیل آن تغییرات قابل توجهی است که امواج فراصوت بر ملکول‌های آمیلوز ایجاد کرده است (۵) و زمینه را برای رتروگراسیون و بهم پیوستن مولکول‌های آمیلوز کاهش داده است. اضافه کردن یون Ca^{2+} به‌طور قابل توجهی میزان خروج آب را کاهش داده است؛ به‌طوری‌که در قدرت یونی ۰/۶، ۲ تا ۳ سیکل، هیچ خروج آبی در مورد نمونه‌های نشاسته حاوی یون کلسیم مشاهده نشد. دلیل این امر نیز قطبیت شدید و دانسیته بار بالای یون کلسیم است که آب را جذب کرده و از خروج آب در طی

سیکل‌های مداوم ذوب-انجماد جلوگیری نموده است (۱۷) و در این میان، اضافه شدن یون کلسیم پس از فراصوت تأثیر قابل توجه و معنی‌داری ($P < 0.05$) در کاهش خروج آب از نشاسته تاپوکا نشان داد. اعمال فراصوت، با ایجاد شکاف و ترک (مطابق با شکل مورفولوژی نشاسته) زمینه را برای جذب یون کلسیم مستعد نموده و یون کلسیم به همراه تأثیرات فراصوت اثر قابل توجهی در جلوگیری از دوباره پیوستن زنجیره‌های آمیلوز-آمیلوز یا آمیلوز-آمیلوپکتین ارائه نموده است که این تأثیرات کاملاً مغایر با اضافه شدن یون سدیم است (شکل ۳). اضافه کردن یون سدیم (قبل و پس از تیمار فراصوت) منجر به افزایش خروج آب از نمونه نشاسته گردیده است که نتایج آن را به دو صورت می‌توان تفسیر نمود: ۱) یون سدیم در جذب آب با نشاسته رقابت نموده و منجر به بهم پیوستن بیشتر پلیمرهای نشاسته می‌گردد و ۲) یون سدیم منجر به افزایش بلورینگی مجدد نشاسته گردیده و زمینه را برای بیاتی و خروج آب طی سیکل‌های مداوم ذوب-انجماد فراهم می‌نماید (۱۸).



شکل ۲- درصد خروج آب یا سینرسیس. NTS (نشاسته طبیعی تاپوکا)، NUPS (نشاسته تاپوکای پری ژلاتینه شده بوسیله فراصوت)، $\text{NaA}0.6$ (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، $\text{NaB}0.6$ (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)، $\text{CaA}0.6$ (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، $\text{CaB}0.6$ (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)

Figure 2- Syneresis (%) of native starch (NS) and starch treated with various ionic strengths of CaCl_2 after (AUPS) and before (BUPS) of ultrasonication [$\text{CaA}0.9$: AUPS Ca^{2+} (IS 0.9), $\text{CaA}0.6$: AUPS Ca^{2+} (IS 0.6), $\text{CaA}0.3$: AUPS Ca^{2+} (IS 0.3), $\text{CaB}0.9$: BUPS Ca^{2+} (IS 0.9), $\text{CaB}0.6$: BUPS Ca^{2+} (IS 0.6), $\text{CaB}0.3$: BUPS Ca^{2+} (IS 0.3)]. Part B: native starch (NS) and starch treated with various ionic strengths of NaCl after (AUPS) and before (BUPS) of ultrasonication [$\text{NA}0.9$: AUPS Na^+ (IS 0.9), $\text{NA}0.6$: AUPS Na^+ (IS 0.6), $\text{NA}0.3$: AUPS Na^+ (IS 0.3), $\text{NB}0.9$: BUPS Na^+ (IS 0.9), $\text{NB}0.6$: BUPS Na^+ (IS 0.6), $\text{NB}0.3$: BUPS Na^+ (IS 0.3)].



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی. الف) NTS (نشاسته طبیعی تاپوکا)، ب) NUPS (نشاسته تاپوکای پری ژلاتینه شده بوسیله فراصوت)، ج) NaA0.6 (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، د) NaB0.6 (نشاسته حاوی یون سدیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)، ه) CaA0.6 (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده پس از فراصوت)، و) CaB0.6 (نشاسته حاوی یون کلسیم در قدرت یونی ۰/۶ اضافه شده قبل از فراصوت)

Figure 3- Scanning electron micrographs of A: native starch (NS) and starch treated with various ionic strengths of B:CaCl₂ after (AUPS) and C: before (BUPS) of ultrasonication [CaA0.6: AUPS Ca⁺² (IS 0.6), CaB0.6: BUPS Ca⁺² (IS 0.6) and starch treated with various ionic strengths of NaCl after (AUPS) and before (BUPS) of ultrasonication [D:NA0.6: AUPS Na⁺ (IS 0.6), E: NB0.6: BUPS Na⁺ (IS 0.6)].

تأثیر نمک بر ویژگی‌های مورفولوژی نشاسته: تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۳ نشان داده شده است. نشاسته طبیعی تاپوکا دارای شکل ورقه‌ای و نامنظم است اما با اعمال فراصوت گرانول‌ها کوچک شده و شیار و حفرگی در سطح آن بوجود آمده است (۵، ۱۲). امواج فراصوت به صورت فیزیکی باعث تخریب و تغییر شکل گرانول‌ها شده‌اند و دلیل آن، فروپاشی حباب‌های کاویتاسیون، القای فشار برشی موضعی در سرعت بالا، توانایی شکستن زنجیره‌های پلیمری و تخریب گرانول‌ها است. ضمن اینکه تحت تأثیر امواج فراصوت، بعضی از مولکول‌های آب موجود در حباب‌های کاویتاسیون به رادیکال OH و H تجزیه شده و قادر هستند با مولکول‌های پلیمر نشاسته واکنش داده و باعث تخریب و تجزیه آن گردند (۱۲، ۱۳). شکاف‌های بوجود آمده در سطح گرانول زمینه را برای جذب یون‌های سدیم و کلسیم فراهم می‌آورد. اندازه گرانول‌های بزرگ تاپوکا به همراه تیمار فراصوت منجر به نفوذ بهتر یون‌ها خواهد شد. سزومونسکا و همکاران (۲۰۰۸) نیز به جذب و نفوذ یون‌های قلیایی مانند Cu^{+2} به داخل گرانول‌های گندم و سیب زمینی (۱۹) و لای و همکاران (۲۰۰۱) به نفوذ یون‌های نمکی به داخل گرانول سیب زمینی اشاره کرده‌اند (۲۰). در این میان تأثیر یون‌های دو ظرفیتی چون Ca^{+2} در تغییر ساختار گرانول بسیار بیشتر از یون تک ظرفیتی می‌باشد که در شکل ۴ کاملاً قابل مشاهده است. تأثیر اضافه شدن یون‌ها بعد از تیمار فراصوت بیشتر از اضافه شدن آنها قبل از تیمار فراصوت بوده است که نتایج به صورت هاله باقیمانده در سطح گرانول‌ها کاملاً قابل تشخیص است. همانطور که از شکل دیده می‌شود یون سدیم منجر به افزایش کریستالیزاسیون نشاسته گردیده است که با نتایج بک و همکاران (۲۰۱۱) مطابقت دارد (۱۱). این محققان نمک کلرید سدیم را به نشاسته گندم اضافه نمودند و بر طبق نتایج حاصل از تفرق اشعه X،

افزایش کریستالیزاسیون را مشاهده کردند که این فرایند بسیار شبیه ایجاد نشاسته مقاوم در طی فرایند می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نشاسته تاپوکا از جمله نشاسته‌های درشت با کاربرد گسترده به عنوان قوام‌دهنده و ژل ساز در صنعت غذایی، دارویی و شیمیایی می‌باشد. اضافه کردن یون‌ها بسته به نوع بار و نحوه تأثیر بر ساختار نشاسته منجر به تغییر قابل ملاحظه‌ای در جذب آب، ویژگی‌های بافتی و رئولوژیکی می‌شود. بررسی افزودن انواع نمک‌های تک ظرفیتی (سدیم) و دو ظرفیتی (کلسیم) با قدرت‌های یونی مختلف قبل و پس از تیمار فراصوت در این تحقیق نشان داد حضور یون کلسیم به علت دانسیته بار بیشتر منتج به افزایش سفیدی و پیوستگی بافت می‌گردد. این تأثیر با افزایش قدرت یونی روند رو به رشدی را داشت و این تأثیرات با اضافه شدن نمک‌ها پس از تیمار فراصوت نسبت به اضافه شدن آن‌ها به نشاسته قبل از اعمال فراصوت تفاوت معنی‌داری نشان داد. در واقع تیمار فراصوت منجر به آسیب فیزیکی گرانول‌های نشاسته گردیده و زمینه را برای ورود یون کلسیم و تأثیرات آن روی گرانول نشاسته افزایش داد. بهبود سفیدی و کاهش سینرسیس نشاسته در حضور یون کلسیم مربوط به جذب بیشتر آب توسط گرانول‌های نشاسته می‌باشد. یون سدیم اثر متفاوتی داشت؛ به طوری که با اضافه شدن یون سدیم و به خصوص در قدرت‌های یونی بالاتر، ویژگی‌های بافتی افت و میزان سینرسیس نیز افزایش یافت. این تأثیر به نقش رقابتی بین یون‌های سدیم و نشاسته در خروج آب از دسترس مولکول‌های نشاسته و نیز بر اساس ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی روبشی، به فرایند بلورینگی مجدد برمی‌گردد.

References

- Chiu, CW., and Solarek, D. 2009. Modification of starches. In J.N. BeMiller and R.L. Whistler (Eds.), *Starch: chemistry and technology*. London, Academic Press. 3. 629-655.
- Amini, AM., Razavi, SMA., and Mortazavi, SA. 2015. Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. *Carbohydrate Polymer*. 122. 282-292.
- Nakorn, K. N., Tongdang, T., and Sirivongpaisal, P. 2009. Crystallinity and rheological properties of pregelatinized rice starches differing in amylose content. *Starch*. 61:2.101-108.
- Adedokun, M.O., and Itiola, O.A. 2010. Material properties and compaction characteristics of natural and pregelatinized forms of four starches. *Carbohydrate Polymer*. 79:4.818-824.
- Zhu, F. 2015. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. *Trends in Food Science and Technology*. 43.1-17.
- Montalbo-Lomboy, M., Khanal, SK., van Leeuwen, JH., Raman, D.R., Dunn Jr, L., and Grewell, D., 2010. Ultrasonic pretreatment of corn slurry for saccharification: A comparison of batch and continuous systems. *Ultrasonic Sonochemistry*. 17: 939-946.
- Chan, HT., Bhat, R., and Karim, AA. 2010. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. *Food Chemistry*. 120.703-709.
- Abedi, E., and Pourmohammadi, K. 2020. Aggregation behaviors of sonicated tapioca starch with various strengths of Hofmeister salts under pre- and post-ultrasonic treatment. *Food Hydrocolloids*. 105.105826.
- Pourmohammadi, K., and Abedi, E. 2020. The effect of pre and post-ultrasonication on the aggregation structure and physicochemical characteristics of tapioca starch containing sucrose, isomalt and maltodextrin. *International J. of Biological Macromolecules*. 163: 485-496
- AACC .2000. Approved methods of the American Association of Cereal Chemists (10th ed.). St, Paul, Minnesota: The Association.
- Abedi, E., Majzoobi, M., Farahnaky, A., Pourmohammadi, K., Mahmoudi, MR. 2018. Effect of ionic strength (NaCl and CaCl₂) on functional, textural and electrophoretic properties of native and acetylated gluten, gliadin and glutenin. *International J. of Biological Macromolecules*. 120.2035-2047.
- Abedi, E., Pourmohammadi, K., Jahromi, M., Niakousari, M., and Torri, L. 2019a. The effect of ultrasonic probe size for effective ultrasound-assisted pregelatinized starch. *Food Bioprocess Technology*. 12.1852-1862
- Abedi, E., Pourmohammadi, K., and Abbasi, S. 2019b. Dual-frequency ultrasound for ultrasonic-assisted esterification. *Food Science & Nutrition*. 7.2613-2624.
- Curtis, R., Ulrich, J., Montaser, A., Prausnitz, JM., and Blanch, HW. 2002. Protein-protein interactions in concentrated electrolyte solutions-Hofmeister-series effects. *Biotechnology and Bioengineering*. 79.367 - 380.
- Hedayati, S., Majzoobi, M., Shahidi, F., Koocheki, A., and Farahnaky, A. 2016. Effects of NaCl and CaCl₂ on physicochemical properties of pregelatinized and granular cold-water swelling corn starches. *Food Chemistry*. 213.602-608
- Samutsri, W., and Supphantharika, M. 2012. Effect of salts on pasting, thermal, and rheological properties of rice starch in the presence of non-ionic and ionic hydrocolloids. *Carbohydrate Polymer*. 87.1559-1568.
- Oosten, B.J. 1990. Interactions between starch and electrolytes. *Starch*. 42.327-330.
- Beck, M., Jekle, M., and Becker, T. 2011. Starch re-crystallization kinetics as a function of various cations. *Starch*. 63.792-800.
- Szymońska, J., Wiczorek, J., Molenda, M., and Bielańska, E. 2008. Uptake of Cu²⁺ by Starch Granules As Affected by Counterions. *J. of Agricultural and Food Chemistry*. 56:11.4054-4059.

20.Lai, VMF., Tomasik, P., Yen, MT., Hung, WL., Lii, C. 2001. Re-examination of the interactions between starch and salts of

metals from the non-transition groups. International Journal of Food Science & Technology. 36:3.321-330.