

# بررسی عوامل مؤثر بر کربوکسی متیلاسیون نشاسته‌ی گندم

زهره ایزی<sup>۱</sup>، حمید توکلی پور<sup>۲</sup>، امیر حسین الهامی راد<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

(مسوول مکاتبات، پست الکترونیک: zohreeazi@gmail.com)

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

<sup>۳</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۸/۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۱۵

## چکیده

کربوکسی متیل نشاسته، یک نشاسته‌ی اتری محلول در آب سرد است. در این پژوهش شرایط بهینه واکنش برای کربوکسی متیلاسیون نشاسته‌ی گرانولی گندم تعیین شدند. این واکنش با منوکلرواستات سدیم (SMCA) به عنوان عامل کربوکسی متیلاسیون در حضور قلیا (NaOH) والکل انجام گرفت. در این تحقیق از دو نوع الکل اتانل و ایزوپروپانل استفاده شد و اثر محیط واکنشی، دمای واکنش و نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  (مول/مول) بر روی گرانشی، راندمان و درجه حرارت ژلاتیناسیون نشاسته‌ی حاصل، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حلال ایزوپروپیل الکل نسبت به اتیل الکل عملکرد بهتری دارد.

همچنین نمونه‌هایی که در شرایط دمایی ۴۰°C و ۵۰°C و با نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA} = 1/25$  (مول/مول) به دست

آمده بودند بالاترین ویسکوزیته و راندمان را داشتند و در درجه حرارت‌های پایین‌تری شروع به تشکیل

ژل می‌کردند. با توجه به این که در بررسی اثرات متقابل حلال، دمای واکنش و نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  (مول/مول)

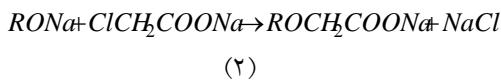
در دمای ۴۰°C و ۵۰°C و نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA} = 1/25$  (مول/مول) تفاوت معناداری بر روی راندمان و درجه

حرارت ژلاتیناسیون نشاسته‌های حاصل مشاهده نشد و نیز با توجه به مصرف کم‌تر انرژی در دمای واکنش ۴۰°C در مقایسه با ۵۰°C؛ لذا دمای واکنش ۴۰°C به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

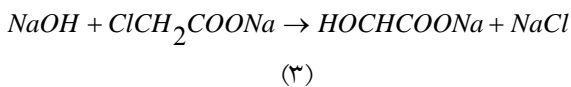
واژه‌های کلیدی: کربوکسی متیل نشاسته، منوکلرواستات سدیم، ژلاتیناسیون، نشاسته‌ی اصلاح شده، نشاسته گندم.

۱- مقدمه

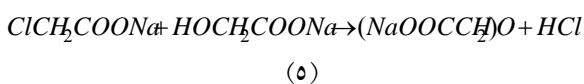
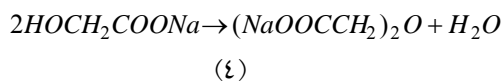
مرحله‌ی دوم تشکیل گروه‌های کربوکسی متیل است که از واکنش الکوکسید نشاسته و SMCA تشکیل می‌شوند:



SMCA و هیدروکسید سدیم همچنین می‌توانند محصول دیگری به نام سدیم گلیکولات را از طریق واکنش ذیل تشکیل دهند:



SMCA می‌تواند همچنین با آب واکنش دهد، اما احتمال انجام این واکنش به وضوح کم تر از واکنش SMCA با هیدروکسید سدیم می‌باشد. سدیم گلیکولات می‌تواند مجدداً با خود یا با SMCA ترکیب شود و سدیم دی گلیکولات حاصل شود (۸):



روش‌های زیادی برای تولید CMS وجود دارد که هرکدام مشکلات خاص خود را دارند. برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از یک مایع آلی به عنوان محیط واکنشی توصیه می‌شود.

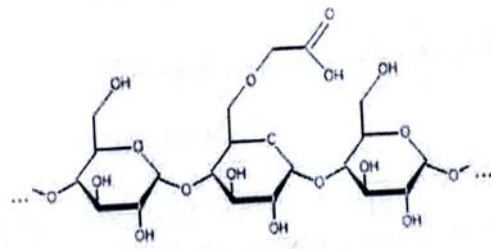
ضمناً باید واکنش در یک سیستم ایزوله انجام گیرد چرا که مایع آلی در واکنش استفاده می‌شود.

با توجه به این که نشاسته‌ی اصلاح شده از نوع کربوکسی متیل نشاسته به خوبی در ایران شناخته نشده است و با توجه به کاربرد بالای آن در صنایع مختلف، در این پژوهش شرایط کربوکسی متیلاسیون نشاسته‌ی گرانولی گندم براساس متغیرهای حلال، دما و نسبت مولی واکنشگرها مورد بررسی قرار گرفت. پژوهشگران دیگری چون تجسن و همکاران (۲۰۰۱) DS (درجه‌ی جایگزینی) و RE (ضریب واکنشی) را در کربوکسی متیلاسیون نشاسته‌ی گرانولی سیب زمینی با مایعات آلی مختلف بررسی نمودند.

استفاده از نشاسته به طور مستقیم برای بسیاری از فرآورده‌های غذایی و غیر غذایی مقدور و مفید نیست و باید ویژگی‌های نشاسته با ویژگی‌های مورد نیاز هم‌آهنگ شود. برای هم‌آهنگ کردن ویژگی‌های نشاسته روش‌های زیادی وجود دارد که نشاسته‌ی حاصل از این روش‌ها اصطلاحاً نشاسته‌ی تغییر داده شده نامیده می‌شود. نشاسته‌ی تغییر یافته نشاسته‌ی است که نوعی واکنش شیمیایی، بیولوژیکی یا فیزیکی بر روی آن انجام می‌گیرد (۱ و ۴).

نشاسته‌های اتری از جمله نشاسته‌های اصلاح شده می‌باشند که قدرت تورم و حلالیت آن‌ها بیش‌تر از نشاسته‌ی معمولی و دمای ژلاتینه شدن آن‌ها کم‌تر از نشاسته‌ی معمولی است. محلول این نوع نشاسته، ویسکوزیته‌ی بالایی داشته، شفاف است (۲).

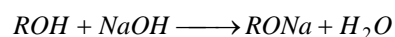
کربوکسی متیل نشاسته، یک نشاسته اتری محلول در آب سرد است که عمدتاً کاربردهای غیر غذایی دارد. این نوع نشاسته دارای خاصیت پایداری در برابر انجماد و رفع انجماد است و ساختمان آن دچار از هم پاشیدگی نمی‌شود. به همین دلیل در سوپ‌ها، پودینگ‌ها و غذاهای منجمد کاربرد دارد (۵).



شکل ۱- کربوکسی متیل نشاسته (CMS)

CMS توسط اتریفیکاسیون گروه‌های هیدروکسیل با منوکلرواستیک اسید یا SMCA (منوکلرواستات سدیم) در حضور قلیا تولید می‌شود. این روش بر مبنای سنتز اتری ویلیامسون است (۷).

واکنش کربوکسی متیلاسیون در نشاسته در دو مرحله انجام می‌گیرد. مرحله‌ی اول یک واکنش تعادلی بین هیدروکسید سدیم با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته است:



(۱)

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- اندازه گیری درجه حرارت ژلاتیناسیون

جهت تعیین نقطه ژلاتیناسیون از بن ماری اتوماتیک مجهز به دماسنج دیجیتال استفاده شد. جهت کنترل دمای محلول و تعیین نقطه ی آغازین ژلاتینه شدن از سنسورحرارتی دیجیتال مدل TC 3001 با دقت ۰/۱ استفاده گردید. با حرارت‌دهی نمونه‌ها و افزایش دما، نقطه‌ای که در آن محلول شروع به شفاف شدن می نمود به عنوان نقطه ی آغاز ژله‌ای شدن در نظر گرفته شد.

### ۲-۲- اندازه‌گیری ویسکوزیته (گرانروی)

جهت این آزمون از ویسکومتر لوله موئین (ostwald) استفاده گردید. از آب مقطر به عنوان حلال مرجع در دو دمای ۲۰ و ۳۰°C جهت تعیین ضرایب ثابت ویسکومتر استفاده شد. نهایتاً با استفاده از فرمول ذیل ویسکوزیته ی (گرانروی) هر نمونه تعیین شد:

$$v = \frac{\mu}{\rho} = c_1 t - \frac{c_2}{t} \quad (1-1)$$

در این معادله  $v$ ، ویسکوزیته ی سینماتیک؛  $\mu$ ، ویسکوزیته ی دینامیک  $\rho$ ، دانسیته؛  $t$  زمان و  $C_1, C_2$  ثابت‌های معادله هستند. با جایگذاری مقادیر زمان، ویسکوزیته و دانسیته ی آب مقطر، دو معادله ی دو مجهولی حاصل شد که براساس آن ثابت ویسکومتر در دو دمای ۲۰ و ۳۰°C تعیین و با استفاده از معادله ی ۱-۱ گرانروی نمونه‌ها محاسبه گردید. دانسیته ی هر نمونه نشاسته نیز به صورت ذیل محاسبه گردید:

$$SG = \frac{\text{وزن پیکنومتر خالی} - \text{وزن پیکنومتر با نمونه}}{\text{وزن پیکنومتر خالی} - \text{وزن پیکنومتر با آب مقطر}}$$

(۱-۲)

$$\rho = SG \times \rho_w \quad (1-3)$$

در رابطه ی ۳-۱؛  $p$  دانسیته ی نمونه و  $\rho_w$  دانسیته ی آب مقطر می باشد.

در این پژوهش برای تولید کربوکسی متیل نشاسته، از نشاسته ی گرانولی گندم با کیفیت غذایی (نوع فوق تصفیه) استفاده شد. بعد از انتخاب و همگن کردن نشاسته، میزان رطوبت آن اندازه گیری شد که معادل ۷/۴ درصد تعیین گردید. سایر مواد مصرفی در طی واکنش تولید کربوکسی متیل نشاسته عبارت بودند از: سودپرک ساخت شرکت مرک، منوکلرواستات سدیم ساخت شرکت مرک ایزوپروپیل الکل با درجه ی خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک، اتیل الکل با درجه ی خلوص ۹۶ درصد ساخت شرکت سیمین تاک.

با توجه به روش مورد استفاده جهت تولید CMS حاصل از نشاسته ی سیب زمینی و نیز با توجه به درجه ی حرارت ژلاتیناسیون نشاسته ی گندم شرایط واکنش به شرح ذیل انتخاب شدند (۲، ۸ و ۷).

در این تحقیق از دو نوع محیط واکنشی اتانل یا ایزوپروپانل استفاده شد. دمای واکنش در سه سطح ۳۰، ۴۰، ۵۰°C انتخاب شد از نسبت های  $\left(\frac{\text{مول NaOH}}{\text{مول SMCA}}\right)$  در سه سطح ۰/۵، ۱ و ۱/۲۵ استفاده گردید.

نشاسته ی گرانولی گندم پس از همگن شدن و اندازه گیری میزان رطوبت، بر مبنای ۱۰۰ گرم وزن خشک در بالن مخصوص واکنش ریخته شد. سپس میزان سود لازم به آن اضافه گردید و مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس محیط واکنش ( اتانل یا ایزوپروپانل) تا حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر اضافه گردید. بعد از ۵ دقیقه هم زدن، پودر SMCA افزوده شد. زمان واکنش نیز ۴/۵ ساعت انتخاب گردید (۶، ۷ و ۸).

واکنش باید تحت شرایط ایزوترمال انجام شود و محلول در طول مدت واکنش باید کاملاً هم زده شود.

جداسازی قسمت مایع از جامد به روش فیلتراسیون تحت خلأ انجام گرفت؛ سپس نمونه ی جامد حاصل، درآون خشک گردید. نهایتاً رطوبت هر نمونه به طور جداگانه اندازه گیری شد. به دلیل این که این نوع نشاسته از قوام بالایی برخوردار است و ژل قوی تولید می نماید جهت ارزیابی نمونه های حاصل از غلظت یک درصد نمونه ها بر مبنای وزن خشک، استفاده گردید.

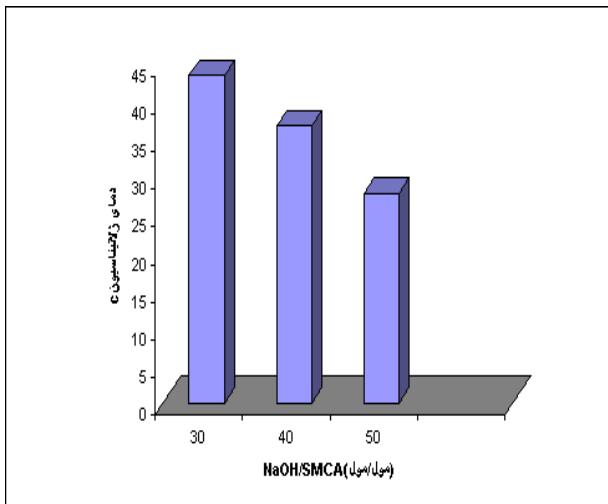
## ۳-۲ محاسبه‌ی راندمان واکنشی

وزن خشک کربوکسی متیل نشاسته از طریق اندازه گیری وزن مرطوب و با در نظر گرفتن میزان رطوبت نمونه‌ها محاسبه به صورت زیر محاسبه گردید:

(درصد رطوبت نمونه-۱) وزن مرطوب نمونه

راندمان نیز به صورت زیر محاسبه شد:

$$\frac{\text{وزن خشک نمونه}}{\text{وزن خشک نشاسته قبل از واکنش}} \times 100$$



شکل ۱- بررسی اثر نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$

## ۴-۲- تجزیه و تحلیل آماری

جهت اطمینان از صحت نتایج و به حداقل رساندن خطاهای احتمالی، کلیه‌ی آزمایش‌ها سه بار تکرار شد. جهت تجزیه و تحلیل آماری نتایج از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده گردید. آنالیز واریانس توسط نرم افزار آماری MSTATC صورت گرفت. برای مقایسه‌ی میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح یک درصد استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  درجه حرارت ژلاتیناسیون کاهش یافت.

یعنی با افزایش نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  از سطح ۰/۵ به ۱/۰، دمای ژلاتینه شدن نشاسته ۲۲/۱۹ درصد کاهش می‌یابد و افزایش

نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  از سطح ۱ به ۱/۲۵ (مول/مول) ۱۷/۵ درصد کاهش دمای لازم جهت ژلاتیناسیون مشاهده می‌شود. تغییرات دمای ژلاتیناسیون در سطح آماری ۹۹ درصد کاملاً معنی دار است.

کاهش دمای ژلاتیناسیون با افزایش نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  به دلیل تولید بیش‌تر گروه الکوکسید و در نتیجه تولید بیش‌تر کربوکسی متیل می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت

$\frac{NaOH}{SMCA}$  از سطح ۰/۵ به ۱/۲۵ (مول/مول) گرانروی افزایش

می‌یابد. این افزایش از سطح (مول/مول) ۰/۵ به  $\frac{NaOH}{SMCA}$  به

سطح (مول/مول) ۱  $\frac{NaOH}{SMCA}$  چشمگیر است. در سطح

(مول/مول) ۱/۲۵  $\frac{NaOH}{SMCA}$  نسبت به سطح

(مول/مول) ۱  $\frac{NaOH}{SMCA}$  نیز افزایش گرانروی با شدت کم‌تری

مشاهده می‌شود. به هر حال افزایش در هر سه سطح

معنی دار است ( $P \leq 0.01$ ). این افزایش گرانروی بدین علت است

که با افزایش غلظت NaOH، گروه RONA یا الکوکسید

بیش‌تر تولید می‌شود در نتیجه کربوکسی متیل بیش‌تری نیز

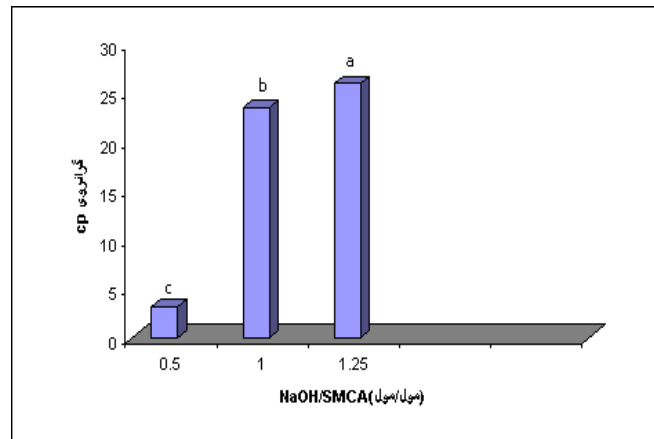
حاصل می‌شود و در نهایت گرانروی زیاد می‌شود. ضمناً باید

توجه داشت که اگر نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  از ۱/۲۵ بیش‌تر شود

واکنش‌های جانبی بیش‌تر شده، تولید سدیم کلیکولات افزایش

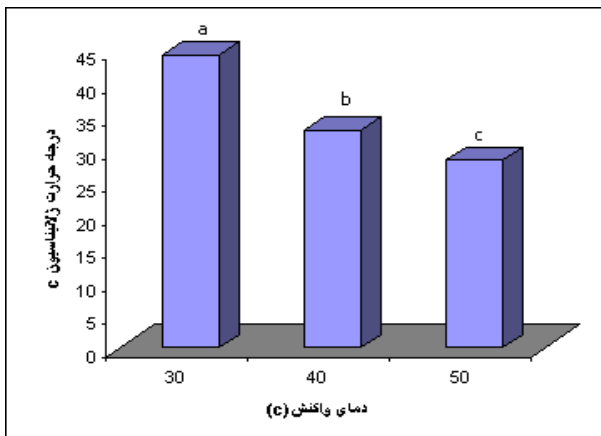
می‌یابد.

در بررسی اثر دماهای مختلف مشاهده شد که با افزایش دما، درجه حرارت ژلاتیناسیون کاهش می‌یابد. ولی باید متذکر شد که در دماهای بالا تورم غیرقابل برگشت صورت می‌گیرد. درجه حرارت ژلاتینه شدن نشاسته‌ی گندم 52-63°C است و با افزایش ژلاتیناسیون، تورم در حد زیاد انجام می‌گیرد و مولکول‌های آب به درون گرانول‌های نشاسته نفوذ می‌نمایند و این تورم غیرقابل برگشت است. به همین منظور، دمای واکنش کم تر از دمای ژلاتیناسیون نشاسته‌ی گرانولی در نظر گرفته شد.



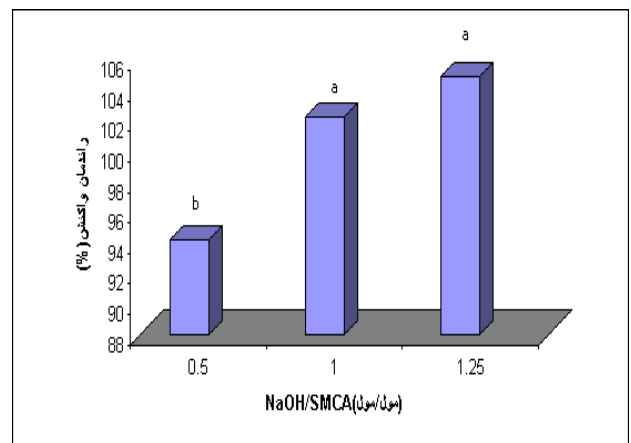
شکل ۲- بررسی اثر نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  بر گرانروی محصول حاصل از نشاسته

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  راندمان واکنش افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش نسبت مولی  $\frac{NaOH}{SMCA}$  از ۰/۵ به ۱، راندمان واکنش ۸/۶۱ درصد زیاد می‌شود ولی زمانی که  $\frac{NaOH}{SMCA}$  از ۱ به ۱/۲۵ (  $\frac{مول}{مول}$  ) افزایش می‌یابد تنها ۲/۵۴ درصد افزایش راندمان مشاهده می‌شود و تفاوت در این قسمت معنادار نیست. مفتی و همکاران در تولید کربوکسی متیل نشاسته‌ی گرانولی از نشاسته‌ی آمارانت نیز بدین نتیجه رسیده بودند که با افزایش نسبت  $\frac{NaOH}{SMCA}$  گروه الکوکسید بیش‌تری تولید شده، واکنش‌های جانبی کم تر می‌شود.

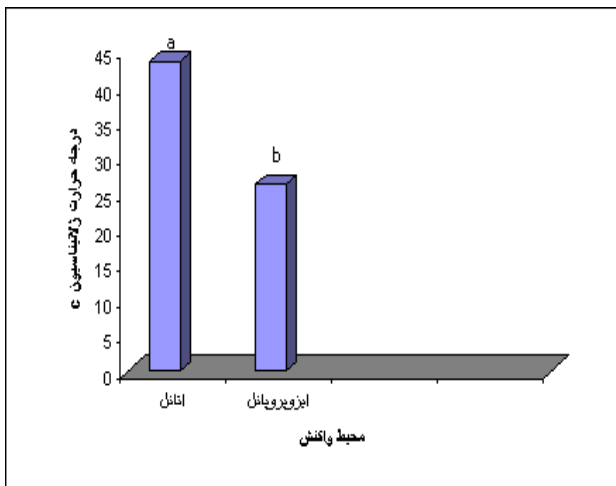


شکل ۴- بررسی اثر دمای واکنش بر درجه حرارت ژلاتیناسیون

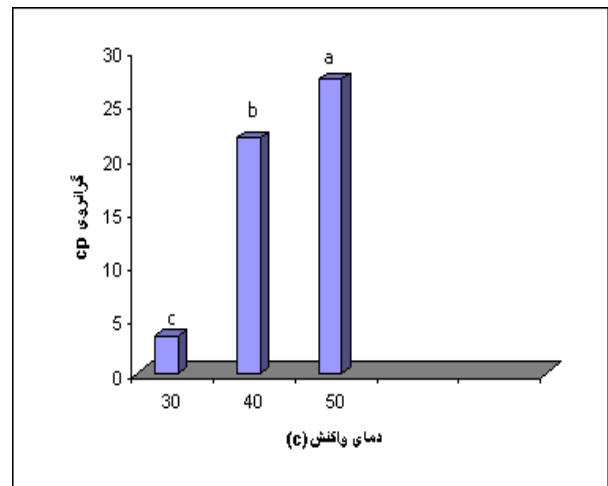
همچنین با افزایش دمای واکنش، گرانروی افزایش می‌یابد. مقایسه‌ی روند افزایش گرانروی با افزایش دما نشان می‌دهد که تغییر گرانروی از دمای ۳۰°C به ۴۰°C بسیار قابل توجه است؛ به طوری که با افزایش دما در این محدوده، میزان گرانروی حدود ۶/۳۴۵ مرتبه افزایش یافته و از ۳/۴۴cp به ۲۱/۸۶cp می‌رسد اما این روند در دمای ۵۰°C کندتر شده، تغییر دما از ۴۰°C به ۵۰°C موجب ۱/۲۵ مرتبه افزایش در میزان گرانروی می‌شود. این تغییرات در سطح اطمینان ۹۹ درصد کاملاً معنی‌دار است ( $P \leq 0.01$ ). بسیاری از پژوهشگران از جمله باتاکاریا و همکاران دمای بهینه برای نشاسته‌های آمارانت و ذرت را به ترتیب ۳۰°C و ۶۵°C پیشنهاد کرده‌اند و متذکر شده‌اند که دمای بهینه‌ی واکنش به نوع نشاسته بستگی دارد (۷).



شکل ۳- بررسی اثر نسبت مولی  $\frac{NaOH}{SMCA}$  بر راندمان واکنش

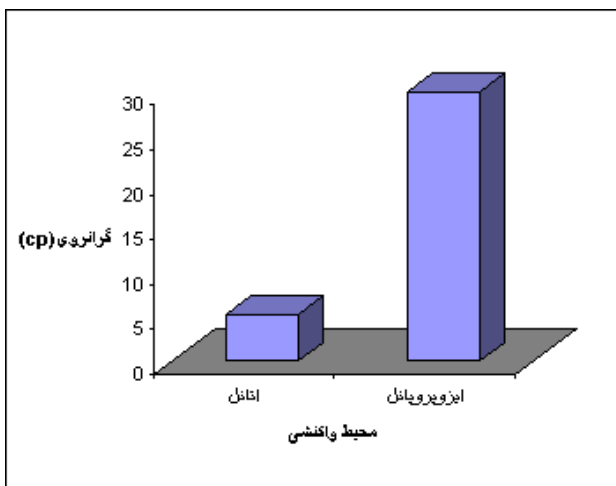


شکل ۷- اثر محیط واکنشی بر دمای ژلاتیناسیون



شکل ۵- بررسی اثر دمای واکنش بر گرانروی

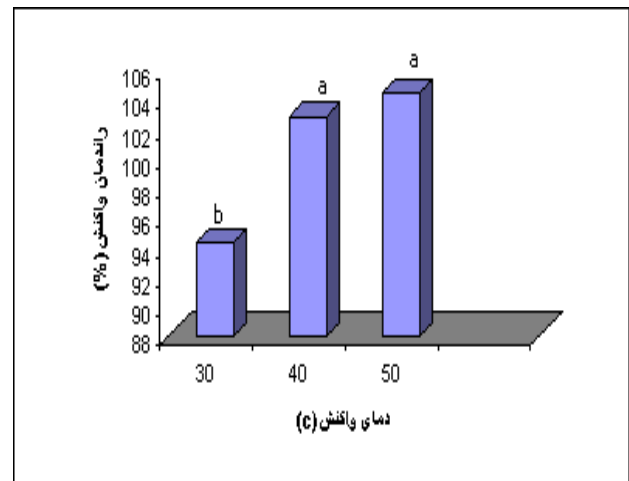
مقایسه‌ی گرانروی نشاسته‌های اصلاح شده برحسب با محیط واکنش نشان داد که در واکنش‌هایی که از ایزوپروپانل استفاده گردید، گرانروی نشاسته‌ی حاصل، افزایش می‌یابد. در استفاده از ایزوپروپانل راندمان واکنشی (RE) زیاد شده و واکنش‌های جانبی مثل واکنش منوکلرواستات سدیم و سود کم‌تر می‌شود. این نتیجه با نتیجه‌ی تجسن و همکاران در تولید کربوکسی متیل نشاسته از سیب زمینی مطابقت دارد. این پژوهشگران اثر محیط‌های واکنشی مختلف را در تولید کربوکسی متیل نشاسته‌ی سیب زمینی بررسی کردند و نتیجه گرفتند که ایزوپروپانل در مقایسه با حلال‌های آلی دیگر مانند متانل و بوتانل عملکرد بهتری دارد و راندمان واکنشی بالاتری حاصل می‌شود (۷و۸).



شکل ۸- اثر محیط واکنشی بر گرانروی محلول نشاسته اصلاح

شده

همچنین نشاسته‌ی اصلاح شده در دمای بالا، راندمان واکنش بیش‌تری نشان می‌دهد. مقایسه‌ی سه دمای مختلف نشان داد که نشاسته‌ی حاصل از دمای واکنش  $40^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با دمای  $30^{\circ}\text{C}$ ، ۹/۰۸ درصد افزایش راندمان داشت در صورتی که در مقایسه‌ی بین دمای  $50^{\circ}\text{C}$  نسبت به  $40^{\circ}\text{C}$  تنها ۱/۵۶ درصد افزایش راندمان نشان می‌داد. لازم به ذکر است که دمای واکنش باید  $10^{\circ}\text{C}$  کم‌تر از دمای ژلاتینه شدن نشاسته باشد (۷).



شکل ۶- بررسی اثر دمای واکنش بر راندمان

در بررسی اثر محیط واکنشی و مقایسه‌ی بین اتانل و ایزوپروپانل ملاحظه شد که ایزوپروپانل نسبت به اتانل عملکرد بهتری داشته، استفاده از محیط واکنشی ایزوپروپانل درجه حرارت ژلاتیناسیون کم‌تری در مقایسه با اتانل نشان می‌دهد. این کاهش به دلیل افزایش ضریب واکنش (RE) است.

غذایی، مؤسسه‌ی چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۶۴۸ صفحه.

4-Barsby, T.L, Donald A.M. and Frazier P.I. 2002. *Starch Advances In Structure and Function*. No, 271, Special Publication: 223pp.

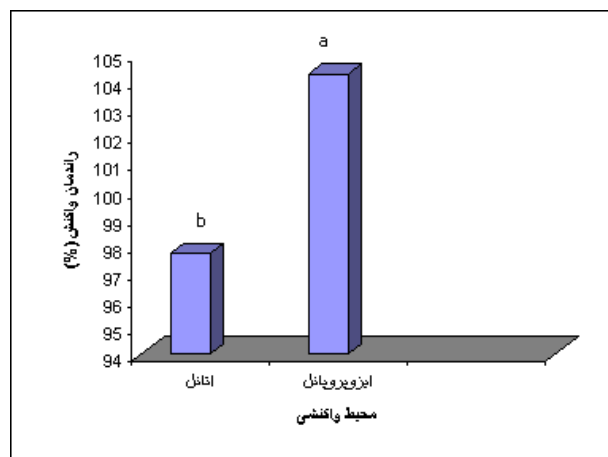
5-Deman, J.M. 1999. *Principles of Food Chemistry*. third.ed. An Aspen Publication, Aspen Publishers, Inc, Gaithers burg, Maryland, 520 pp.

6-Khalil, M.I, M.k. and Beliakova, A.A. 2001. *Carbohydrate Polymers, Vol 46*: 217-226.

7-Tijsen, C.J., Kolk, H.J., Stamhvis, E.J. and Beenackers, A.A. 2001. *Carbohydrate Polymers. Vol 45*: 219-226.

8-Tijsen, C.J., Vonken, R.M. and Beenackers, A.A. 2001. *Chemical Engineering Science, Vol 56*: 411-418.

نتایج به دست آمده در شکل ۹ نشان می‌دهد که با استفاده از محیط واکنشی ایزوپروپانل نسبت به اتانل راندمان واکنشی بالاتری در حدود ۶/۷۶ درصد حاصل می‌شود. این افزایش در راندمان واکنش در سطح اطمینان ۹۹ درصد کاملاً معنی‌دار است ( $p \leq 0.01$ ).



شکل ۹- بررسی اثر محیط واکنشی بر راندمان تولید کربوکسی متیل نشاسته

#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه نتایج حاصل از این پژوهش، استفاده از حلال ایزوپروپانل در مقایسه با اتانل موجب کاهش دمای ژلاتیناسیون و افزایش گرانشی و راندمان واکنش می‌گردد. همچنین در میان دماهای مورد بررسی، دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در نسبت (مول/مول)

$\frac{\text{NaOH}}{\text{SMCA}} = 1/25$  نتایج بهتری حاصل می‌شود و

تغییر دما از  $40^{\circ}\text{C}$  به  $50^{\circ}\text{C}$  در نسبت مولی  $\frac{\text{NaOH}}{\text{SMCA}} = 1/25$  بر روی راندمان تفاوت معناداری نشان نمی‌دهد. این نتایج از اثرات

متقابل حلال، دما و نسبت  $\frac{\text{NaOH}}{\text{SMCA}}$  نیز استنباط می‌شود.

#### ۵- منابع

۱- پایان، ر. ۱۳۷۷. مقدمه‌ای بر تکنولوژی فرآورده‌های غلات، ویرایش دوم، انتشارات نورپردازان، ۳۱۳ صفحه.

۲- رجب زاده، ن. ۱۳۸۰. مبانی فناوری غلات، انتشارات و چاپ دانشگاه تهران. ۴۳۳ صفحه.

۳- مرتضوی، ع و همکاران. ۱۳۷۸. درآمدی بر مهندسی صنایع

