مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية
المجلد 40 العدد 1 (2024): 197-220

Damascus University Journal of Agricultural Sciences
Vo 40 No.1 (2024): 197-220

تقييم الخصائص الفيزيوكيميائية والتهلم لنشاء الذرة الصفراء المحلية المعدل فيزيائياً

علاء عبد الله[1]، أ. د. محمد خير طحلة[2]، د.جهاد سمعان[3]

[1] طالب دكتوراه في قسم علوم الأغذية- كلية الزراعة-جامعة دمشق.

[2] أستاذ في قسم علوم الأغذية -كلية الزراعة-جامعة دمشق.

[3] أستاذ مساعد في قسم علوم الأغذية -كلية الزراعة-جامعة دمشق.

الملخص:

أُجريت هذه الدراسة في مخابر قسم علوم الأغذية، كلية الزراعة، جامعة دمشق، ومخبر الحبوب المركزي، منطقة السبينة، ريف دمشق، بهدف تقييم الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للنشاء المستخلص من أصناف الذرة المحلية والمعدل فيزيائياً. تمَّ اختيار صنفين من الذرة الصفراء (غوطة1 وغوطة82) المزروعين في منطقتين مختلفتين (ريف اللاذقية وسهل الغاب)، تمَّ استخلاص النشاء وتعديله فيزيائياً بطريقة الجلتنة المسبقة وطريقة الطحن، ومن ثمَّ قُيمت الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للنشاء المستخلص حسب الطرائق المعتمدة في AACC. أظهرت النتائج وجود فروقات معنوية في المؤشرات الفيزيوكيميائية والحرارية المدروسة للنشاء الأصلي المستخلص من أصناف الذرة المدروسة، وكذلك بين موقعي الزراعة. من جهة أخرى، بينت النتائج أن عملية الجلتنة المسبقة للنشاء أدت إلى تغيرات معنوية في قيم كافة المؤشرات الفيزيوكيميائية المدروسة، عدا المحتوى الرطوبي، وذلك مقارنةً بالنشاء الاصلي، فقد انخفضت قيم هذه المؤشرات معنوياً. بالإضافة إلى ذلك، أدت عملية الجلتنة المسبقة إلى انخفاض معنوي في المؤشرات الحرارية المدروسة. على النقيض من ذلك، لم تسبب عملية التعديل الفيزيائي للنشاء بطريقة الطحن فروقات معنوية في معظم قيم المؤشرات الفيزيوكيميائية المدروسة، باستثناء محتوى اللبيدات ودرجة اللون، مقارنةً بالنشاء الأصلي، بينما لوحظ الأثر الأكبر معنوياً بانخفاض المؤشرات الحرارية. بالنتيجة، بيَّن حساب التأثير النسبي للمتغيرات المدروسة التي تؤثر في الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للنشاء وذلك تبعاً لاختبار F على مستوى ثقة 5% أن طريقة التعديل كانت مسؤولة عن النسب الأكبر من التباين في جميع هذه المتغيرات.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الحرارية، الخصائص الفيزيوكيميائية، النشاء، الجلتنة المسبقة، عملية الطحن.

تاريخ الايداع:2022/7/20
تاريخ القبول: 2022/8/14

حقوق النشر: جامعة دمشق – سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

ISSN: 2789-7214 (online)
http://journal.damascusuniversity.edu.sy

Evaluation of the physicochemical and pasting properties of physically modified local maize starch

Alaa Abdullah[1], Prof. MouhamadKhayr Tohla[2], Dr. Jihad Samaan[3]

[1] PhD Candidate, Food Science Department, Agriculture Faculty.

[2] Professor, Food Science Department, Agriculture Faculty. Damascus University.

[3] Prof Assistant, Food Science Department, Agriculture Faculty. Damascus University.

Abstract:

This study was conducted at the laboratories of Food Science Department, Faculty of Agriculture, Damascus University, and the Central Grain Laboratory in order to evaluate the physicochemical and pasting properties of starch extracted from local and physically modified maize cultivars. Two cultivars of maize grown in two different regions were selected, the starch was extracted and physically modified by pre-gelatinization and milling methods, and then the physicochemical and pasting properties of the extracted starch were evaluated according to the methods approved by AACC. The results showed significant differences in the studied physicochemical and pasting indicators of the original starch extracted from the studied corn varieties, as well as between the two cultivation sites. On the other hand, the results showed that the process of pre-gellation of starch led to significant changes in the values of all physicochemical indicators, except for the moisture content, compared to the original starch, and the values of these indicators decreased significantly. In addition, the pre-gelatinization process led to a significant decrease in the studied pasting indicators. On the contrary, the process of physical modification of starch by grinding method did not cause significant differences in most of the studied physicochemical indicators, except for the lipid content and color degree, compared to the original starch, while the most important effect was a significant decrease in pasting indicators. As a result, calculating the relative effect of the studied variables that affected the physicochemical and pasting properties of starch, according to the F-test at a confidence level of 5%, showed that the modification method was responsible for the largest percentages of variance in all these variables.

Keywords: Pasting Properties, Physicochemical Properties, Starch, Pre-Gelatinization, Grinding Process.

Received: 20/7/2022
Accepted: 14/8/2022

Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

المقدمة والدراسة المرجعية:

يعرف النشاء بأنه المركب العضوي الاحتياطي المخزن في أنسجة النبات، والأكثر وفرةً في الطبيعة وهو ثاني أكبر كتلة حيوية منتجة على الأرض بعد السليلوز (Sui and Kong, 2018, 22)، والنشاء جزيء عديد السكاريد المتجانس والمتشكل بشكل طبيعي، القابل للتحلل الحيوي، رخيص الثمن، المتجدد، والمتوفر بكثرة (Ashogbon and Akintayo, 2014, 41). المصادر النباتية المختلفة للنشويات ذات الأهمية الصناعية، هي الحبوب والبذور والجذور والدرنات، وتتواجد كذلك في السوق والأوراق والفواكه وحتى حبوب الطلع، وتمتلك حبيبات النشاء أشكال وأحجام وتراكيب مختلفة اعتماداً على المصدر النباتي وبيئة النمو، وجميعها تؤثر في خصائص النشاء (BeMiller, 2018, 223). كيميائياً، يعد النشاء الشكل البوليمري لوحدات الغلوكوز اللامائي التي تتشكل بدورها بوليمرين أساسيين: الأميلوز (الجزيء الخطي)، والأميلوبكتين (الجزيء المضغوط عالي التشعب)، ويعتبر هذين البوليمرين المسؤولين الرئيسين عن البنية شبه البلورية للحبيبات النشوية، ونوع ونمط وبلورية هذه الحبيبات (A أوB أو C)، وذلك من خلال نمط سلاسل فروع الأميلوبكتين ونوع وطول الحلزونات المزدوجة التي تشكلها سلاسل الفروع الخارجية مع بعضها، وطريقة تعبئتها مع بعضها ومع الماء في هذا البناء شبه البلوري (Bertoft, 2017, 1). تتميز الحبيبات النشوية للحبوب ومنها الذرة الصفراء بنمط تعبئة مضغوط بشدة مع محتوى مائي منخفض (Zou *et al*., 2020, 312)، إضافة إلى ذلك، فإن نسبة الأميلوز /الأميلوبكتين، طول السلسلة، البلورية، درجة تفرع الأميلوبكتين، الوزن الجزيئي، المحتوى المائي، ووجود المكونات الثانوية (الدهون، البروتينات، المعادن وخاصةً الفوسفور)، تؤثر جميعها بشكل كبير في خصائص النشاء (Sui *et al*., 2015, 1125)، كما يؤثر التشابك (المعقدات) بين الأميلوز / الأميلوز، والأميلوز / الأميلوبكتين في ظل وجود المكونات الثانوية، والتي عادةً ما يكون تركيزها منخفضاً، في الخصائص الوظيفية للنشاء في المنظومات الغذائية، كالقدرة على ربط الماء وقوة الانتفاخ، وقوة التهلم، وتشكيل العجينة، والخصائص الحرارية، وقابلية التأثر (الحساسية) للإنزيم (Karakelle *et al*., 2020, 992). يتم ترتيب الأميلوز والأميلوبكتين في الحبيبات النشوية في بنية شبه بلورية مكونة مصفوفة من حبيبات النشاء مع تناوب المادة غير المتبلورة (الأميلوز) والبلورية (الأميلوبكتين) (Alcázar-Alay and Meireles, 2015, 215)، وهما مختلفان بشكل كبير في خصائصهما ووظائفهما (Awolu *et al*., 2020, 3025). تمثل المنطقة غير المتبلورة التي ثبت أنها شديدة التأثر بالتعديل الفيزيائي والكيميائي والإنزيمي 70% من حبيبة النشاء (Lei *et al*., 2020, 109). يهيمن نشاء الذرة الصفراء (*Zea mays* L.) على ما يقارب من 80% من سوق النشاء العالمي، يتم تحويل 47% من النشاء المنتج إلى مواد تحلية، ويستخدم 20% كنشاء غير معدل و33% يتم تعديلها (FAO, 2021). يعد نشاء الذرة عنصراً هاماً في صناعة الأغذية، وتتغير خصائصه الفيزيائية والكيميائية وفقاً لظروف بيئة النمو، كما أن تنوع أصناف الذرة له تأثير في خصائص النشاء المختلفة (Ahmad Mir *et al*., 2017, 821). إضافة إلى تأثر هذه الخصائص بالتركيب والتشكل، والترتيب الجزيئي والحصة النسبية للأميلوز/الأميلوبكتين (Lin *et al*., 2015, 361). إن الاستخدام الصناعي الغذائي وغير الغذائي للنشاء محدود بسبب الطبيعة غير الكاملة المتأصلة التي يملكها بشكل طبيعي، مثل عدم قابلية الذوبان في الماء في درجة الحرارة المحيطة، وميلها إلى التراجع (الارتداد) بسهولة، كما أنَّ معظم حبيبات النشاء خاملة (غير فعالة)، وتبدي مقاومة عالية للتحلل المائي الحمضي والإنزيمي، ولذلك تفتقر إلى الخصائص الوظيفية المحددة

(Liu *et al*., 2020, 403)، وبالتالي فهي تحتاج إلى نوع من إضافة القيمة من خلال التعديل. يلعب النشاء المعدل دوراً رئيسياً في التطبيقات الغذائية كمكونات (Ingredients) وليست كمواد مضافة (Additives)، كما ويعد تعديل النشاء صناعة دائمة التطور تمتلك إمكانيات عديدة لإنتاج نشويات جديدة، تتضمن خصائص وظيفية وقيمة مضافة جديدة، تلبي احتياجات الصناعة (Kaur *et al*., 2012, 398). يمكن تعديل الخصائص الوظيفية للنشاء من خلال المعالجة الفيزيائية أو الكيميائية أو الأنزيمية أو الوراثية أو توليفاتها، وبالتالي فإن هناك عدد هائل من الاحتمالات (Yang *et al*., 2019, 350)، والتي يتوقف اختيار أحدها على الإجابة عن سؤال أساسي، وهو ما هي الوظيفة التي يريد مصنع النشاء أن يقوم بها؟ حيث أنه يمكن لواحدة من هذه التعديلات أو مجموعة منها، أن تتحكم بالعديد من الخصائص الوظيفية مثل القابلية للذوبان، البنية، المرونة الحرارية، اللزوجة، وخصائص التهلم، بحيث تكون مناسبة للتطبيقات الصناعية المختلفة، أو بعبارة أخرى أن تنتج ما يعرف بـ نشاء حسب الطلب (tailor made starches) وذلك من أجل تطبيقات محددة غذائية أو غير غذائية (Wu *et al*., 2020, 442).

لاقت النشويات المعدلة فيزيائياً اهتماماً متزايداً لكل من الباحثين والمنتجين والمستهلكين، نظراً لأن التعديل الفيزيائي يعد بسيطاً ورخيصاً وآمناً، ولأنه لا يتطلب أي مواد كيميائية أو عوامل بيولوجية (BeMiller and Huber, 2015, 223)، ولا يضطر مصنعي الغذاء إلى استخدام تسمية "نشاء الطعام المعدل" على ملصقات المنتجات الغذائية، والذي يكون مطلوباً عند استخدام النشاء المعدل كيميائياً، والتعديلات الفيزيائية للنشويات هي التعديلات التي يتم إجراؤها بواسطة المعالجات الفيزيائية التي لا تؤدي إلى تعديل بنية أو التركيب الكيميائي لوحدات الغلوكوز في البوليمر النشوي، وإنما تحدث تغييرات في خصائص الحبيبات، كالحجم والشكل والبلورية وطول الحلزونات المزدوجة، ونمط ارتباطها مع الماء (Yan *et al*., 2019, 1108)، وقد صنفت النشويات المعدلة فيزيائياً ومشتقاتها كمواد غذائية آمنة (JECFA, 2001).

ازداد الاهتمام في الآونة الأخيرة البحث في كيفية التخلص من محدوديات استخدام النشاء الطبيعي في الصناعة، وتطوير طرائق لإنتاج نشويات ذات خصائص وظيفية مرغوبة ومتنوعة، يمكن من خلالها توسيع استخدامات النشاء للتطبيقات الصناعية المختلفة، وعلى وجه الخصوص صناعة المحليات الغذائية، وإمكانية استبدالها بالسكروز، وهو المحلي التقليدي المرتبط بالكثير من المخاطر الصحية كزيادة الوزن ومرض السكري وغيرها، هذا علاوةً عن ارتفاع تكلفة إنتاج واستيراد السكر، ويعد النشاء ومنتجاته المعدلة، أحد أهم المواد الغذائية التي يمكن استخدامها في إنتاج المحليات الغذائية.

ونظراً لندرة الأبحاث المحلية المتعلقة بتعديل الخواص الفيزيوكيميائية لنشاء أصناف الذرة الصفراء المحلية واستخدامه في إنتاج المحليات الغذائية، لذلك تعد محاولة دراسة تأثير أنواع مختلفة من التعديل الفيزيائي في الخصائص الوظيفية للنشاء، ضرورةً ملحةً، ومن هنا كان هذا البحث الذي هدف إلى:

1. تقييم الخصائص الحرارية للنشاء المستخلص من أصناف مختلفة من الذرة الصفراء.
2. إجراء تعديل فيزيائي للنشاء المستخلص من أصناف الذرة المدروسة بطريقتين.
3. تحديد تأثير طرائق التعديل في الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للنشاء المستخلص.

مواد البحث وطرائقه:

1. مواد البحث:

تم اختيار صنفين من الذرة الصفراء المحلية (Zea mays) غوطة1 وغوطة82، والمزروعة في منطقتين مخلفتين في ريف اللاذقية وسهل الغاب. تمَّ غربلة الحبوب باستخدام منخل مستدير الثقوب قطره 4.76 مم (64/12 بوصة) لإزالة المواد الغريبة وحبوب الذرة المكسورة.

2. استخلاص النشاء:

تمَّ استخلاص النشاء من حبوب عينات الذرة باستخدام تقنية الطحن الرطب، وهي عملية تقسيم حبات الذرة إلى الأجزاء المكونة لها (الزيت، البروتين، النشاء والألياف)، حيث أُستخدم الماء وسلسلة من الخطوات لفصل الأجزاء المراد استخدامها لمختلف المنتجات، تبعاً للطريقة الموصوفة في (Eckhoff *et al*., 1996, 55)، وذلك حسب الخطوات المختصرة التالية:

1. النقع: توضع العينات (100 غ من الذرة على أساس الوزن الرطب) في دورق مخروطي سعة 500 مل مع 180 مل من محلول النقع (2000 ppm من ثاني أكسيد الكبريت و0.5% حمض اللاكتيك)، ويتم نقعها في حمام مائي على درجة حرارة 520 درجة مئوية دون التقليب أو إعادة تدوير المحلول لمدة 24 ساعة.
2. الطحن الأول: تُطحن الذرة المنقوعة في كمية متساوية من الماء.
3. فصل الجنين والألياف الخشنة: يتم نقل الخليط الذي تم الحصول عليه بعد الطحن الأول مع 500 مل من الماء إلى منخل اختبار قياسي (رقم 7، 2.80 مم). أثناء الرج، يتم تفريق الخليط بشكل دوري حول المنخل باستخدام ملعقة، حيث تحتوي المادة المحتجزة على المنخل على قطع كبيرة مكسورة من الجنين وقطع كبيرة من القشرة (ألياف خشنة).
4. الطحن الثاني: يتم طحن المادة التي تمر عبر المنخل رقم 7 بدقة.
5. فصل الألياف الدقيقة: بعد الطحن الثاني، يُسمح للمادة المطحونة بالاستقرار لمدة 30–45 دقيقة، وبعد ذلك يتم صب 750 مل من الماء، يتم نقل الخليط إلى منخل اختبار قياسي (رقم 200).
6. فصل البروتين والنشاء: يتم تحقيق فصل البروتين والنشاء باستخدام أطباق من الألومنيوم.

3. التعديل الفيزيائي للنشاء:

تم إجراء التعديل الفيزيائي للنشاء بطريقتين:

1. تعديل النشاء بالجلتنة المسبقة حسب (Yousif *et al*., 2012, 20)، يتم إنتاجه بواسطة حرارة كافية إلى درجة حرارة الجلتنة، يليها التجفيف والطحن، والهدف هو إنتاج مكونات النشاء مع قابلية الذوبان الفوري في الماء البارد وقدرات التثخين / التبلور.
2. تعديل النشاء بالطحن حسب (He *et al*., 2014, 55)، عن طريق تعريض النشاء لتأثير الطحن بين أسطوانتين تدوران في اتجاهين مختلفين، حيث أثناء معالجة الطحن، تتشوه حبيبات النشاء باستمرار مثل الكرات المرنة، ويمكن لجزيئات النشاء أن تستمر في الحركة وإعادة الترتيب، مما يؤدي إلى تغييرات في هياكل وخصائص النشاء.

4. الاختبارات الحرارية للنشاء المستخلص:

تمَّت دراسة الخصائص الحرارية لنشاء الذرة المستخلص والمعدل (زمن بدء التجلتن، حرارة بدء التجلتن، اللزوجة العظمى، زمن بلوغ اللزوجة العظمى والحرارة عند اللزوجة العظمى) وذلك باستخدام تقنية الأميلوغراف وذلك حسب طريقة AACC رقم 22-10 (AACC, 2000).

5. الاختبارات الفيزيوكيميائية للنشاء:

1. النسبة المئوية للمحتوى المائي: AACC رقم 15A-44 (AACC, 2000).
2. النسبة المئوية للرماد: AACC رقم 01-08 (AACC, 2000).
3. النسبة المئوية للبروتين: AACC رقم 10-46 (AACC, 2000).
4. درجة اللون: باستخدام جهاز Satake Colour Grader PCGA Series 4 England.
5. النسبة المئوية للبيدات: AACC رقم 25-30 (AACC, 2000).
6. تقدير الألياف الكلية: AACC رقم 45-32 (AACC, 2000).

6. التحليل الإحصائي:

أجريت جميع الاختبارات بثلاثة مكررات وسجلت النتائج كمتوسطات ± الانحراف المعياري. أجري اختبار تحليل التباين ANOVA ثم تبع باختبار Tukey لتحديد الفروق المعنوية بين المتوسطات على مستوى ثقة ($p \leq 0.05$) باستخدام البرنامج الاحصائي Minitab 14.

النتائج والمناقشة:

1. تقييم الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للنشاء المستخلص من حبوب أصناف الذرة المدروسة:

قبل البدء بدراسة خصائص الجلتنة وخصائص تشكيل العجينة للنشاء المستخلص من حبوب صنفي الذرة المدروسين، قد يكون من المفيد ذكر الخصائص الفيزيوكيميائية لأنواع النشاء المذكورة، والتي تمت دراستها في بحث سابق، والمبينة في الجدول (1)، والذي يمكن أن نلاحظ من خلاله وبشكل موجز أنه وفيما لم يكن هناك فروق معنوي في محتوى الرطوبة للنشاء المستخلص بين الصنفين (غوطة1 وغوطة82)، وكذلك بين المنطقتين (ريف اللاذقية وسهل الغاب)، فقد اختلفت وبشكل معنوي قيم بقية المؤشرات المدروسة للنشاء المستخلص (الرماد، البروتين، اللون، الليبيدات ومحتوى الالياف الكلية) بين الصنفين المدروسين، وكذلك بين موقعي الزراعة.

الجدول (1): الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المستخلص من حبوب أصناف الذرة.

	ريف اللاذقية		سهل الغاب	
	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82
الرطوبة (%)	11.18 ± 0.10^{a}	11.15 ± 0.21^{a}	11.12 ± 0.06^{a}	11.09 ± 0.33^{a}
الرماد (%)	0.20 ± 0.01^{a}	0.28 ± 0.05^{a}	0.38 ± 0.04^{b}	0.46 ± 0.01^{b}
البروتين (%)	0.25 ± 0.02^{a}	0.43 ± 0.01^{b}	0.58 ± 0.04^{c}	0.63 ± 0.01^{c}
اللون (درجة)	1.80 ± 0.04^{a}	2.10 ± 0.01^{b}	2.35 ± 0.05^{c}	2.48 ± 0.06^{d}
اللبيدات (%)	0.26 ± 0.01^{a}	0.32 ± 0.07^{b}	0.43 ± 0.02^{c}	0.51 ± 0.04^{d}
الألياف الكلية (%)	0.19 ± 0.02^{a}	0.27 ± 0.01^{b}	0.36 ± 0.01^{c}	0.46 ± 0.05^{d}

* تدل الأحرف المتشابهة في الصف الواحد على عدم وجود فروقات معنوية على مستوى ثقة $P \leq 0.05$.

بـيَّن Alcázar-Alay و Meireles (2015، 218) و Zhu (2015، 256) أن الخصـائص البنيويـة للحبيبـة النشـوية المتعلقـة بخصـائص الأميلـوز والأميلـوبكتين والخصـائص الفيزيوكيميائيـة لأي نشـاء مـن أي صـنف، تلعـب الـدور الأساسـي المـؤثر فـي الخصائص الحرارية لهذا النشاء، كما أثبتت العديد من الدراسات أن حبيبات النشاء (غير القابلة للذوبان في الماء عند درجة حرارة الغرفة)، عند تسخينها في وجود الماء الزائد، تخضع لمرحلة انتقالية تعرف باسم الجلتنة، وأن الجلتنة تحدث فقط عندما ينتشر الماء في الحبيبات، والتي تتضخم بعد ذلك بشكل كبير بسبب ترطيب الطور غير المتبلور، مما يتسبب في فقدان التبلور والترتيب الجزيئي (Tester and Debon, 2000, 7; BeMiller, 2011, 392; Lin *et al*., 2015, 365; Karakelle, 2020, 995)، وأشار هؤلاء الباحثون إلى أن الجلتنة تحدث بدايةً في المنطقة غير المتبلورة، وبشكل أكبر عند الروابط الهيدروجينية قليلة العدد الموجودة في هذه المنطقة، ثم تمتد العملية إلى المنطقة البلورية، ويتحول هذا النشاء من شكل شبه بلوري إلى شكل غير متبلور قابل للذوبان في الماء. من جهة أخرى، تبين أن درجة حرارة جلتنة النشاء تتأثر بعوامل متعددة، بما في ذلك البنية الجزيئية، والمكونات الثانوية، وبيئة النمو للمحصول (Singh *et al*., 2003, 222; Ai and Jane, 2015, 215)، كما أن الجلتنة عملية حيوية ضرورية لاستخدام النشاء في كل من التطبيقات الغذائية وغير الغذائية، على سبيل المثال، صناعات النسيج والحلمأة المائية للنشاء، حيث يمكن أن يؤدي فقدان البنية البلورية داخل حبيبات النشاء إلى العديد من التغييرات في خصائصها الوظيفية بما في ذلك انتفاخ وتعجن النشاء (Genkina *et al*., 2014, 703). أوضح Jiménez وآخرون (2012، 2063) أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنشاء، تتحكم بمعدل تقدم الجلتنة على طول المحاور الشعاعية للحبيبات النشوية، وذلك إضافة لكونه تابعاً للزمن ولدرجة الحرارة.

بينت النتائج في الجدول (2) أن زمن بدء الجلتنة قد ازداد معنوياً من (35.30 دقيقة) و(37.20 دقيقة) للنشاء المستخلص من الأصناف المزروعة في ريف اللاذقية إلى (39.40 دقيقة) و(40.00 دقيقة) للأصناف المزروعة في سهل الغاب، وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 على التوالي، فيما لم يكن هناك أي فرق معنوي في حرارة بدء الجلتنة للنشاء المستخلص بين الصنفين، وكذلك بين منطقتي الزراعة، ويمكن تفسير ذلك كنتيجة لزيادة محتوى البروتين، وهذا يتفق مع ما توصل إليه (Hu *et al*., 2019, 199) والذي بيَّن أن النشاء عالي المحتوى من البروتين يبدي درجات حرارة جلتنة أعلى و/أو أزمنة بدء جلتنة أطول، علاوةً على ذلك،

فإنه وفقاً لهؤلاء الباحثين فإن البروتين يمنع انتشار الماء داخل مصفوفة حبيبات النشاء، ويزيد المدة اللازمة لبدء الجلتنة عند درجة حرارة معينة. من ناحية أخرى، أفيد بأن الجلتنة تؤثر في الخصائص الانسيابية (الريولوجية) ولزوجة العجينة، وأن السمة الأساسية لريولوجيا النشاء هي لزوجته (Ambigaipalan *et al*., 2011, 2965; Sarker *et al*., 2013, 76)، حيث تتكون عجينة النشاء مباشرةً بعد الجلتنة، وتنتفخ حبيبات النشاء وتزداد في الحجم عدة مرات، مما يؤدي إلى كسر الجزيئات، وبالتالي ارتشاح الأميلوز لتشكيل شبكة ثلاثية الأبعاد، وتزداد لزوجة العجينة لتبلغ الحد الأقصى، عندما تكون النسبة المئوية لحبيبات النشاء المنتفخة بحدها الأقصى، ولكنها تنخفض مع تمزق حبيبات النشاء (BeMiller and Whistler, 2009, 98; Copeland *et al*., 2009, 1530; Ai and Jane 2015, 216).

ترتبط الوظيفة والتطبيق المحتمل للنشاء في الصناعة بشكل مباشر بالجلتنة، وخصائص تشكيل العجينة (Berski *et al*., 2011, 668; Šubarić *et al*., 2012, 2621). وتعتبر خصائص النشاء الأصلي، وتأثيرات التعديلات الفيزيائية أو الكيميائية للحبيبات، ومعايير العملية، والمصادر النباتية للنشاء كلها عوامل حاسمة تحكم سلوك وخصائص عجينة النشاء (Conde-Petit *et al*., 2001, 204). وبالعودة للجدول (2) فقد أظهرت النتائج وجود فروق معنوية في جميع مؤشرات تشكيل العجينة بين كلا الصنفين في كلا موقعي الزراعة، حيث انخفضت اللزوجة العظمى معنوياً من (800.00 و788.20 BU) للأصناف المزروعة في ريف اللاذقية إلى (780.25 و770.10 BU) للأصناف المزروعة في سهل الغاب، وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 على التوالي، فيما ازداد وبشكل معنوي زمن بلوغ اللزوجة العظمى ليبلغ (45.00 و46.50 دقيقة) للصنفين المزروعين في ريف اللاذقية، إلى (48.20 و50.10 دقيقة) للصنفين المزروعين في سهل الغاب على التوالي، كما بينت النتائج وجود ارتفاع معنوي أيضاً في قيم درجة الحرارة عند اللزوجة العظمى من (85.20 و87.30 م˚) إلى (88.50 و90.10 م˚) للصنفين المزروعين في ريف اللاذقية وسهل الغاب على التوالي، ويمكن أن يعزى ذلك إلى تأثير المكونات الثانوية غير النشوية، حيث أن العوامل الرئيسة التي تؤثر في الخصائص الريولوجية للنشويات هي مصدرها، ووجود بوليمرات أخرى، وأن البوليمرات غير النشوية (البروتينات، الدهون) وكذلك بعض المكونات الثانوية كالمعادن (الرماد) والألياف المتواجدة مع النشاء في الخلائط المائية، تتفاعل بطرائق مختلفة محدثة تغييرات جوهرية في خصائص تشكيل العجينة (Sarker *et al*., 2013, 75; Schirmer *et al*., 2015, 32). ووفقاً لدراسات سابقة، ترتبط لزوجة عجينة النشاء مباشرةً بمحتوى الدهون، وخاصة الدهون الفوسفورية، والتي تشكل معقدات مع الأميلوز، وتعيق أو تقلل من قدرة الحبيبات على الانتفاخ، وكذلك تعمل بعض العناصر المعدنية كالفوسفات، الذي يتواجد في النشاء بأشكال مختلفة (أحادي استرات الفوسفات، فوسفات غير عضوي، فوسفوليبيدات)، حيث تعمل الفوسفوليبيدات والتي تعد الشكل السائد للفوسفات في نشاء الحبوب، على زيادة زمن تشكيل العجينة، كما تتطلب معقدات الأميلوز الدهنية (Amylose-lipid complexes) أزمنة أطول ودرجات حرارة عالية لتفكيكها، قبل أن تتمكن الحبيبات من الانتفاخ الكامل بحرية وتطوير اللزوجة (Singh *et al*., 2003, 223; 2007, 9)

الجدول (2): الخصائص الحرارية للنشاء المستخلص من حبوب أصناف الذرة.

الخصائص الحرارية	ريف اللاذقية		سهل الغاب	
	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82
زمن بدء الجلتنة (د)	35.30 ± 0.10^{a}	37.20 ± 0.12^{b}	39.40 ± 0.42^{c}	40.00 ± 0.15^{d}
حرارة بدء الجلتنة (م°)	70.00 ± 0.10^{a}	71.00 ± 0.22^{a}	70.50 ± 0.20^{a}	70.10 ± 0.45^{a}
اللزوجة العظمى (BU)	800.00 ± 4.20^{a}	788.20 ± 1.65^{b}	780.25 ± 3.45^{c}	770.10 ± 5.15^{d}
زمن بلوغ اللزوجة العظمى (د)	45.00 ± 0.10^{a}	46.50 ± 0.35^{a}	48.20 ± 0.55^{b}	50.10 ± 0.26^{c}
الحرارة عند اللزوجة العظمى (م°)	85.20 ± 0.66^{a}	87.30 ± 0.42^{b}	88.50 ± 0.30^{c}	90.10 ± 0.25^{d}

* تدل الأحرف المتشابهة في الصف الواحد على عدم وجود فروق معنوية على مستوى ثقة $P \leq 0.05$.

2. تأثير التعديل الفيزيائي بالجلتنة المسبقة في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المستخلص:

إن التعديلات الفيزيائية للنشاء في مفهومها العام هي تعديلات تغير خصائص النشاء عن طريق المعالجات الفيزيائية، التي لا تؤدي إلى أي تعديل كيميائي لبوليمر للنشاء، أي لا تؤدي إلى تغييرات في بنية أو تركيب وحدات الـ D–غلوكوز في البوليمر النشوي (BeMiller and Huber, 2015, 24)، وقد عُرِّف النشاء المجلتن مسبقاً بأنه أحد أنواع التعديل الفيزيائي للنشاء، والذي يتم عن طريق التسخين بوجود الماء (معالجة مائية حرارية) والقص الميكانيكي، حيث يتم طهي هذه النشويات تماماً، أي تحويلها إلى عجينة وتجفيفها، بعبارة أخرى يتم إنتاج النشاء المعدل بالجلتنة المسبقة بواسطة حرارة كافية، يليها التجفيف والطحن (Yousif *et al*., 2012, 25; Zou *et al*., 2020, 313). وبالنظر إلى المفهوم العام للتعديل الفيزيائي، فإنه ليس من المتوقع أن ينتج تغيرات في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء (Ashogbon *et al*., 2014, 55)، وهو الأمر الذي لم يلاحظ من خلال النتائج، فقد بينت النتائج في الجدول (3) أن عملية الجلتنة المسبقة للنشاء قد أدت إلى تغيرات معنوية في قيم جميع المؤشرات المدروسة، عدا المحتوى الرطوبي وذلك مقارنةً بالنشاء الاصلي، وهذا يتفق مع ما توصل إليه (Yousif *et al*., 2012, 23) الذين بينوا أن محتوى الرطوبة النهائية للنشاء المجلتن مسبقاً لا يتعلق بمصدر النشاء، وأنه تابع فقط لظروف عملية الطهي والتجفيف اللاحق أو المتزامن، كما أن استخدام توليفات مختلفة من ظروف الجلتنة المسبقة (الزمن ودرجة الحرارة) ستنتج نشويات ذات خصائص فيزيوكيميائية مختلفة، وهي عوامل تختلف من مصنع إلى آخر، فبعض المصانع تستخدم أزمنة أطول أو أقصر أو درجات حرارة أعلى أو أقل، وذلك حسب نوع النشاء المراد إنتاجه. وبشكل عام، لوحظ من الجدول (3) أن قيم جميع المؤشرات المدروسة (باستثناء محتوى الرطوبة الذي لم يبدِ تغيراً ذو أهمية معنوية) للأصناف المزروعة في ريف اللاذقية، كانت أقل معنوياً منها في الأصناف المزروعة في سهل الغاب، وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 على التوالي، وذلك على النحو المماثل الذي كان موجوداً في النشاء الأصلي، وهنا لا نتحدث عن القيم الرقمية الناتجة الخاصة بالصنف المزروع، أو بموقع الزراعة، والتي سبق مناقشة تأثيرها وتأثير التفاعل المتداخل فيما بينها في بحث سابق، وإنما عن منحى التغير الذي اتخذته هذه المؤشرات كنتيجة لعملية التعديل، وربما ما هو أكثر أهمية هو ما لوحظ من خلال مقارنة النتائج في الجدول (1) والجدول (3) التي بينت وجود انخفاض معنوي في قيم جميع المؤشرات المدروسة في النشاء المجلتن مسبقاً مقارنةً بالنشاء الأصلي، فقد انخفض محتوى الرماد للنشاء الأصلي (غير المعدل)

من (0.20 و0.28%) للصنفين المزروعين في ريف اللاذقية و(0.38 و0.46%) للصنفين المزروعين في سهل الغاب غوطة1 وغوطة82 على التوالي، إلى (0.15 و0.23%) و(0.33 و0.40%) لنفس الصنفين في كلا موقعي الزراعة وبنفس الترتيب للنشاء المجلتن مسبقاً، كما انخفض أيضاً وبشكل معنوي محتوى الألياف الكلية من (0.19 و0.27%) و(0.36 و0.46%) للنشاء الأصلي وبنفس الترتيب السابق، إلى (0.15 و0.22%) و(0.30 و0.41%) للنشاء المجلتن مسبقاً بنفس الترتيب أيضاً، ولوحظ الأمر ذاته بالنسبة لمحتوى البروتين الذي انخفض معنوياً من (0.25 و0.43%) للصنفين المزروعين في ريف اللاذقية و(0.58 و0.68%) للصنفين المزروعين في سهل الغاب غوطة1 وغوطة82 على التوالي، وذلك بالنسبة للنشاء الأصلي، إلى (0.20 و0.38%) و(0.51 و0.58%) بنفس الترتيب السابق للنشاء المجلتن مسبقاً، ويمكن أن تعزى هذه التغيرات وذلك وفقاً لما أشار إليه (Yan *et al*., 2019, 1111) إلى شروط ومراحل عملية الجلتنة المسبقة، والتي تتضمن العديد من عمليات الطبخ والغسيل وإعادة التجفيف والغربلة، والتي أدت إلى ارتشاح (Leaching) لبعض المكونات غير النشوية (كالرماد والبروتين والألياف)، والتي أدت بدورها أيضاً إلى انخفاض لون النشاء الأصلي معنوياً وبنفس الترتيب الذي سبق ذكره من (1.80 و2.10 درجة) و(2.35 و2.48 درجة) إلى (1.20 و1.70 درجة) و(2.00 و2.18 درجة) للنشاء المجلتن مسبقاً، فيما بين (Anastasiades *et al*., 2002, 60) أن انخفاض لون النشاء المجلتن مسبقاً يعزى إلى مجموعة من العوامل، منها وكما سبق ذكره، انخفاض محتوى البروتين وما يرتبط به من صبغات (الكاروتينات والكزانتوفيلات)، والصبغات الأخرى الموجودة في النشاء الأصلي، والتي تعد الألياف موقع وجودها الأساسي، ومنها ما له علاقة بتخريب الصبغات المرتبطة باللبيدات، كنتيجة لدرجة الحرارة المرتفعة المستخدمة في عملية الجلتنة المسبقة، والتي تعمل أيضاً على تخريب اللبيدات، وهو الأمر الذي لوحظ من خلال النتائج حيث انخفض محتوى اللبيدات معنوياً وبنفس الترتيب السابق من (0.26 و0.32%) و(0.43 و0.51%) في النشاء الأصلي، إلى (0.17 و0.25%) و(0.35 و0.42%) للنشاء المجلتن مسبقاً.

الجدول (3): الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المعدل بالجلتنة المسبقة.

	ريف اللاذقية		سهل الغاب	
	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82
الرطوبة (%)	11.10 ± 0.05^{a}	11.12 ± 0.11^{a}	11.15 ± 0.01^{a}	11.12 ± 0.10^{a}
الرماد (%)	0.15 ± 0.02^{a}	0.23 ± 0.01^{a}	0.33 ± 0.11^{b}	0.40 ± 0.05^{c}
البروتين (%)	0.20 ± 0.04^{a}	0.38 ± 0.02^{b}	0.51 ± 0.12^{c}	0.58 ± 0.11^{c}
اللون (درجة)	1.20 ± 0.10^{a}	1.70 ± 0.06^{b}	2.00 ± 0.15^{c}	2.18 ± 0.02^{d}
اللبيدات (%)	0.17 ± 0.05^{a}	0.25 ± 0.02^{b}	0.35 ± 0.01^{c}	0.42 ± 0.05^{d}
الألياف الكلية (%)	0.15 ± 0.02^{a}	0.22 ± 0.04^{b}	0.30 ± 0.04^{c}	0.41 ± 0.15^{d}

* تدل الأحرف المتشابهة في الصف الواحد على عدم وجود فروق معنوية على مستوى ثقة $P \leq 0.05$.

3. تأثير التعديل الفيزيائي بالجلتنة المسبقة في الخصائص الحرارية للنشاء المستخلص:

ركزت أبحاث سابقة على دراسة خصائص الانكسار والخصائص المورفولوجية والحرارية للنشاء المعدل فيزيائياً، بما في ذلك النشاء مسبق الجلتنة، والنشاء المعدل بالطحن، لتحديد شكل ومدى ونوع التغيير في بنية حبيبات النشاء كنتيجة لهذه المعالجة الفيزيائية، وذلك من خلال دراسة نمط الحيود للأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD)، وخصائص الجلتنة باستخدام Differential Scanning Calorimetry (DSC)، والتغيرات في مورفولوجيا الحبيبات والسطح الحبيبي بواسطة مجهر المسح الالكتروني Scanning Electron Microscope (SEM) (Witt *et al*., 2012, 4277; Witt and Gilbert, 2014, 2507; Chen *et al*., 2016, 29). أظهرت نتائج SEM أنه كان للنشويات المجلتنة مسبقاً هياكل مشوهة بشكل ملحوظ ومجمعة، وغير منتظمة، كما أظهرت تفكك لحبيبات النشاء وتشكلت ثقوب على الحبيبات بعد الجلتنة المسبقة، فيما كشفت المنحنيات الحرارية (Endotherms) لـ DSC أن النشويات المجلتنة مسبقاً كانت لها درجات حرارة جلتنة أدنى من الأشكال الأصلية، وأظهرت أطياف XRD أن البنية شبه البلورية المميزة للنشاء الأصلي قد تخربت (تمزقت) عن طريق الجلتنة المسبقة، وتشكلت بنية غير متبلورة نهائياً (Amorphous structures)، مما يشير إلى تدمير كامل للترتيب الحبيبي. وعرَّف هؤلاء الباحثون النشاء مسبق الجلتنة بأنه نشاء خضع لعملية طهي حتى جلتنة كاملة، وعملية تجفيف متزامنة (أو لاحقة)، وبينوا أن النتيجة الرئيسية لهذا المعالجة تتمثل في تدمير البنية الحبيبية، مما يؤدي إلى تجزئة حبيبية كاملة، وغياب خصائص الانكسار، والذي هو عبارة عن القدرة على الكسر المزدوج للضوء المستقطب. من جهة أخرى بيَّن (BeMiller and Whistler, 2009, 101) أن جميع حبيبات النشاء في شكلها الأصلي تظهر انكساراً يتناسب مع بنيتها البلورية، وأن أنماط الانكسار في حبيبات النشاء تعكس الترتيب الشعاعي لجزيئات الأميلوبكتين، وتشكل سلاسلها زوايا 90 درجة مع النهايات المرجعة في اتجاه الندبة (Hilum) أو ما يعرف بالصليب المالطي (Maltese cross) لحبيبة النشاء، وأشار (Okunlola *et al*., 2015, 59) إلى أن أنماط الانكسار الضعيفة تدل على عدم تنظيم المنطقة البلورية، وأوضح (Ashogbon and Akintayo, 2014, 45) أن فقدان الانكسار في حبيبات النشاء يرتبط بتشوهه بسبب تعديله، وتظهر حبيبات النشاء المجلتن مسبقاً نقصاً تاماً في الانكسار وتحتفظ عموماً بالقليل جداً، إن وجدت، من بنية الحبيبات الأصلية، وبيَّن (Elgorashi *et al*., 2016, 145) أنه عادةً ما يتم تدمير حبيبات هذه النشويات على نطاق واسع، وهي قابلة للذوبان بشكل عام في الماء بدرجة حرارة الغرفة، ويتكون المنتج الجديد من حبيبات سليمة من ناحية الشكل الحبيبي الظاهري لكن بنيتها البلورية أو السلامة الجزيئية داخل الحبيبة قد تم تدميرها ولكنها مجلتنة. ونظراً لأن الحبيبات فقدت ترتيبها البلوري، فإنها تنتفخ عند إضافتها إلى الماء عند درجة حرارة الغرفة وتشكل عجينة، تشبه إلى حد كبير ما يمكن أن تتشكل لو تم طهيها في الماء. بالإضافة إلى ذلك، بيَّن (BeMiller, 2016, 26) أن الهدف من إنتاج النشاء المجلتن مسبقاً هو إنتاج مكونات نشاء (مكونات نشوية) مع قابلية الذوبان الفوري في الماء البارد وقدرات تثخين / تشكيل هلام فوري، وأنه يمكن إذابة النشاء المجلتن مسبقاً والتشتت وتكوين العجينة في الماء البارد، ويُطلق عليه أحياناً النشاء الفوري للاستخدام الصناعي (Instant starches)، وأن هذه الميزة تمكن من جلتنة النشاء عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة جلتنة النشاء الأصلي، ولهذا الأمر أهمية كبرى في العديد من الصناعات الغذائية وغير الغذائية في ظل ارتفاع أسعار الطاقة عالمياً. وقد أظهرت النتائج المبينة في الجدول (4) وجود تغير

معنوي في قيم جميع المؤشرات المدروسة للصنفين المدروسين في كلا موقعي الزراعة، حيث كانت قيم جميع مؤشرات الخصائص الحرارية المدروسة للصنفين غوطة1 وغوطة82 المزروعين في سهل الغاب أعلى معنوياً من الصنفين المزروعين في ريف اللاذقية، وذلك على نفس النحو الذي لوحظ عند دراسة النتائج في الجدول (2)، ولمقاربة الهدف من هذه الدراسة والذي يعد إحداها تحديد تأثير طريقة التعديل في الخصائص الحرارية للنشاء المستخلص، فقد يكون من الأهمية بمكان مقارنة النتائج في الجدول (2) والجدول (4) والتي بينت وجود انخفاض معنوي لزمن بدء الجلتنة للنشاء الأصلي من (35.30 و37.20 دقيقة) للصنفين المزروعين في ريف اللاذقية و(39.40 و40.00 دقيقة) للصنفين المزروعين في سهل الغاب غوطة1 وغوطة82 على التوالي، إلى (33.10 و34.10 دقيقة) و(36.30 و38.10 دقيقة) للنشاء المجلتن مسبقاً بالترتيب السابق نفسه، كما انخفضت حرارة بدء الجلتنة معنوياً ووفقاً للترتيب المذكور من (70.00 و71.00 م˚) و(70.50 و70.10 م˚) للنشاء الأصلي إلى (62.10 و65.50 م˚) و(66.30 و66.20 م˚) للنشاء المجلتن مسبقاً، وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 على التوالي في كلا منطقتي الزراعة، ويمكن أن يعزى ذلك وفقاً لـ (Majzoobi *et al*., 2011, 197) كنتيجة لتدمير البنية البلورية والحبيبية، والتي تشكل حاجزاً فيزيائياً يحد من انتقال الحرارة في الحبيبات الأصلية، حيث يؤدي تعديل النشاء بالجلتنة المسبقة إلى تدمير هذا الحاجز الفيزيائي، وبالتالي سهولة انتقال الحرارة من سطح الحبيبات إلى مركزها، وتقليل المدة اللازمة لجلتنة الحبيبات، فيما عزاه (Anastasiades *et al*., 2002, 62) إلى انخفاض محتوى البروتين كنتيجة للجلتنة المسبقة، مما قلل من مقاومة انتشار الماء داخل مصفوفة حبيبات النشاء، وبالتالي أمتلك النشاء المجلتن مسبقاً أزمنة أقل ودرجات حرارة أقل لبدء الجلتنة مقارنةً بالنشاء الأصلي. وفيما يتعلق بالخصائص الريولوجية فقد بيَّن (Biliaderis, 2009, 310; Colonna and Buleon, 2010, 89; Hedayati *et al*., 2016, 732) أن خصائص تشكيل العجينة للنشاء الاصلي تبدي تغيراً ملحوظاً عند تعديله بالجلتنة المسبقة، وأفادوا بأن جميع خصائص تشكيل العجينة للنشاء المجلتن مسبقاً، هي أفضل منها في النشاء الأصلي، كما تحدث أيضاً إزالة البلمرة أثناء عمليات الجلتنة المسبقة، وتنخفض الأوزان الجزيئية للأميلوز وللأميلوبكتين، إضافة إلى التحلل الحراري لجزيئات البوليمر النشوي. وقد بينت النتائج في الجدول (2) والجدول (4) انخفاض معنوي لقيمة اللزوجة العظمى للنشاء الأصلي من (800.00 و788.20 BU) للصنفين المزروعين في ريف اللاذقية و(780.25 و770.10 BU) للصنفين المزروعين في سهل الغاب غوطة1 وغوطة82 على التوالي، إلى (765.10 و752.00 BU) و(734.15 و721.20 BU) للنشاء المجلتن مسبقاً بالترتيب السابق نفسه، كما انخفض زمن بلوغ اللزوجة العظمى معنوياً ووفقاً للترتيب نفسه من (45.00 و46.50 دقيقة) و(48.20 و50.10 دقيقة) للنشاء الأصلي إلى (40.50 و42.10 دقيقة) و(44.00 و46.20 دقيقة) للنشاء المجلتن مسبقاً، إضافة إلى انخفاض درجة الحرارة عند اللزوجة العظمى معنوياً من (85.20 و87.30 م˚) و(88.50 و90.10 م˚) للنشاء الأصلي إلى (83.20 و85.10 م˚) و(85.30 و88.30 م˚) للنشاء المجلتن مسبقاً وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 في كلا منطقتي الزراعة، ريف اللاذقية وسهل الغاب على التوالي، ويمكن أن تعزى هذه النتائج إلى أن عملية الجلتنة المسبقة، وكما ذكر سابقاً، قد أدت إلى تدمير البنية الجزيئية للحبيبات النشوية، وبعبارة أخرى فإن السلاسل الطويلة للأميلوبكتين، المسؤول الرئيسي عن انتفاخ الحبيبات وتطوير اللزوجة، قد تدهورت إلى العديد من السلاسل القصيرة، مما تسبب في انخفاض متوسط الوزن الجزيئي (إزالة البلمرة)، وبقاء نسبة ضئيلة من الحبيبات السليمة المحتوية على الأميلوبكتين طويل السلسلة،

والتي كانت مسؤولة عن تطوير لزوجة أقل مقارنةً بالنشاء الأصلي، كما أنه وكنتيجة لتدمير البنية البلورية والحبيبية، فقد تطلبت الحبيبات السليمة المتبقية أزمنة أقل ودرجة حرارة أقل لبلوغ ذروة اللزوجة، وهذا يتفق مع ما توصل إليه (Nakorn *et al*., 2009, 105; Elgorashi *et al*., 2016, 151) الذين بينوا أن عملية الجلتنة المسبقة تؤثر بشدة في الخصائص الريولوجية للنشاء الأصلي، وتزيد قابلية الذوبان في الماء البارد، وتقلل متوسط الوزن الجزيئي، وحجم الجسيمات، وتغير مورفولوجيا السطح، وتؤدي هذه التغيرات بمجملها إلى انخفاض جميع مؤشرات تشكيل العجينة، مثل درجة حرارة التعجن، وذروة اللزوجة، والزمن اللازم لتطوير اللزوجة القصوى، ومؤشرات أخرى ذات أهمية كبرى في الصناعة، مثل الارتداد (التراجع)، انهيار اللزوجة وعودة ارتفاعها أو ما يعرف بالـ (Breakdown, and Setback).

الجدول (4): الخصائص الحرارية للنشاء المعدل بالجلتنة المسبقة.

	ريف اللاذقية		سهل الغاب	
	الصنف غوطة1	**الصنف غوطة82**	**الصنف غوطة1**	**الصنف غوطة82**
زمن بدء الجلتنة (د)	33.10 ± 0.15^{a}	34.10 ± 0.12^{b}	36.30 ± 0.22^{c}	38.10 ± 0.35^{d}
حرارة بدء الجلتنة (م°)	62.10 ± 0.45^{a}	65.50 ± 0.10^{b}	66.30 ± 0.15^{b}	68.20 ± 0.25^{c}
اللزوجة العظمى (BU)	765.25 ± 6.25^{a}	752.00 ± 4.05^{b}	734.15 ± 5.35^{c}	721.20 ± 2.30^{d}
زمن بلوغ اللزوجة العظمى (د)	40.50 ± 1.12^{a}	42.10 ± 0.55^{b}	44.00 ± 0.25^{c}	46.20 ± 0.66^{d}
الحرارة عند اللزوجة العظمى (م°)	83.20 ± 1.50^{a}	85.10 ± 0.25^{b}	85.30 ± 0.35^{c}	88.30 ± 0.55^{d}

* تدل الأحرف المتشابهة في الصف الواحد على عدم وجود فروق معنوية على مستوى ثقة $P \leq 0.05$.

4. تأثير التعديل بالطحن في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المستخلص:

إن بعض العمليات المستخدمة في تعديل النشاء تتم من خلال المعالجات الحرارية عند درجة حرارة الغليان (أو حتى أعلى) لثوانٍ أو دقائق أو ساعات، وتتسبب المعالجات التقليدية في فقدان بعض الفيتامينات والعناصر الغذائية، وتغير خصائصها الحسية. ويعد التعديل غير الحراري بديلاً للعمليات التقليدية، حيث تتضمن التقنيات غير الحرارية استخدام الضغط العالي والموجات فوق الصوتية والميكروويف، والنبضات الكهربائية والطحن، وغالباً ما يُشار إلى طحن النشاء بالتحويل إلى الحجم الميكروني (Micronization)، حيث أن استخدام القوة الميكانيكية يعد طريقة أخرى لتغيير خصائص النشاء، وأنه على الرغم من أن الطحن عادةً ما يتم تصنيفها على أنها عملية غير حرارية، فمن المحتمل أن تكون التغييرات في البنية الحبيبية و / أو الجزيئية ناتجة عن كل من الطاقات الحرارية والميكانيكية (Anderson and Guraya, 2006, 319; Mollekopf *et al*., 2011, 265; Hódsági *et al*., 2012, 238; Braşoveanu and Nemtanu, 2014, 8)، وبيَّن (Li *et al*., 2014, 18) إلى أنه في المعالجات المصنفة على أنها غير حرارية، فهي تصنف كذلك لأن الحرارة لا يتم تطبيقها عن قصد، فقد تولد القوة المطبقة غالباً حرارة شديدة في منطقة التأثير التي يمكن أن تسخن النظام بأكمله، كما أشار (BeMiller and Huber, 2015, 25) إلى أنه أثناء عملية الطحن تتولد درجات حرارة عالية عند نقطة التأثير أو ما يسمى بمناطق محلية شديدة التسخين. وقد لوحظ من خلال النتائج المبينة في الجدول (5) أن قيم جميع المؤشرات المدروسة للصنفين غوطة1 وغوطة82 المزروعين في ريف اللاذقية، كانت أقل معنوياً مقارنةً بنفس

الصنفين المزروعين في سهل الغاب (الجدول 3)، وإن التغيرات في قيم هذه المؤشرات، ربما كان ناتجاً عن تأثير عملية التعديل نفسها والتي سيتم مناقشتها فيما يلي. بمقارنة النتائج في الجدول (5) والجدول (1)، فإنه لم يلاحظ وجود فروق معنوية في معظم قيم المؤشرات المدروسة للنشاء المعدل بالطحن مقارنةً بالنشاء الأصلي، باستثناء محتوى الليبيدات ودرجة اللون، وهو الأمر الذي كان متوقعاً، نظراً لأن شروط عملية تعديل النشاء بالطحن لا تتضمن مراحل غسيل وغربلة وإعادة تجفيف، والتي تكون مطلوبة أثناء المعالجات المائية الحرارية، كالجلتنة المسبقة، ولوحظ من خلال النتائج أن عملية طحن النشاء قد أدت الى انخفاض درجة اللون معنوياً للنشاء الأصلي من (1.80 و2.10 درجة) و(2.35 و2.48 درجة) إلى (1.50 و1.87 درجة) و(2.10 و2.29 درجة) للنشاء المعدل بالطحن وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 على التوالي، المزروعين في ريف اللاذقية وسهل الغاب على التوالي أيضاً، ويمكن أن يكون السبب في ذلك وفقاً لما بينه (Nuvoli *et al*., 2020, 526) هو أن عملية الطحن تسببت في تدمير البنية البلورية للحبيبات النشوية، وتحولت بمعظمها إلى بنية غير متبلورة، وهو الأمر الذي أدى الى انخفاض الكثافة البصرية (المرئية) Optical Density وزيادة النفاذية Transperacy، وبالنتيجة انخفاض درجة اللون، بينما فسر باحثون آخرون انخفاض درجة اللون كنتيجة لتدمير الليبيدات، والصبغات المرتبطة بها بتأثير درجة الحرارة العالية المتولدة أثناء عملية الطحن، كون عملية الطحن تنتج حرارة عالية في منطقة التأثير (Tian *et al*., 2019, 196)، حيث لوحظ أيضاً من خلال النتائج انخفاض محتوى الليبيدات معنوياً وبالترتيب السابق نفسه من (0.26 و0.32%) و(0.43 و0.51%) للنشاء الأصلي إلى (0.21 و0.28%) و(0.39 و0.46%) للنشاء المعدل بالطحن وذلك للصنفين غوطة1 وغوطة82 المزروعين في ريف اللاذقية وسهل الغاب على الترتيب.

الجدول (5): الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المعدل بالطحن.

	ريف اللاذقية		سهل الغاب	
	الصنف غوطة1	**الصنف غوطة82**	**الصنف غوطة1**	**الصنف غوطة82**
الرطوبة (%)	11.12 ± 0.25^{a}	11.09 ± 0.15^{a}	11.11 ± 0.21^{a}	11.15 ± 0.05^{a}
الرماد (%)	0.19 ± 0.01^{a}	0.28 ± 0.04^{b}	0.37 ± 0.02^{c}	0.47 ± 0.01^{d}
البروتين (%)	0.25 ± 0.045^{a}	0.42 ± 0.11^{b}	0.59 ± 0.10^{c}	0.62 ± 0.15^{c}
اللون (درجة)	1.50 ± 0.20^{a}	1.87 ± 0.11^{b}	2.10 ± 0.10^{c}	2.29 ± 0.12^{d}
الليبيدات (%)	0.21 ± 0.02^{a}	0.28 ± 0.04^{a}	0.39 ± 0.05^{b}	0.46 ± 0.01^{b}
الألياف الكلية (%)	0.20 ± 0.01^{a}	0.26 ± 0.02^{a}	0.36 ± 0.05^{c}	0.46 ± 0.10^{d}

* تدل الأحرف المتشابهة في الصف الواحد على عدم وجود فروق معنوية على مستوى ثقة $P \leq 0.05$.

5. تأثير التعديل بالطحن في الخصائص الحرارية للنشاء المستخلص:

عرَّف (Dhital *et al*., 2010, 157; Hasjim *et al*., 2013, 685) النشاء المطحون بأنه نشاء يتم تكسير بنية الحبيبات فيه إلى أجزاء أو شظايا أصغر، وأحياناً يتم تحطيم الندبة (Hilum) (الصليب المالطي) أثناء الطحن، وأن طحن النشويات ذات الصلابة (القساوة) العالية، خاصةً تلك التي تحتوي على نسبة عالية من البروتين، يؤدي إلى ضرر أكبر لحبيبات النشاء من طحن النشويات

الأكثر ليونة، وذلك بسبب زيادة كمية الطاقة الميكانيكية المطلوبة لكسر هيكل الحبوب الأقسى، وعلى النحو المحدد بواسطة SEM يظهر سطح حبيبات النشاء والتي تتضرر بشدة، أكثر خشونة، وأكثر مسامية، مقارنةً بحبيبات النشاء الأصلية السليمة، وقد تظهر تشققات على سطح الحبيبات، وأنه إضافةً إلى التلف المرئي للحبيبات، يمكن تدمير البنية البلورية للنشاء تماماً، وهو ما يؤكده عدم وجود أي نمط حيود الأشعة السينية XRD، وبيَّن (Dhital *et al*., 2010, 159; Liu *et al*., 2011, 588) أن فقدان التركيب البلوري لحبيبات النشاء بالطحن، مرتبط بفقدان الحلزونات المزدوجة Double helices (المكونة للمنطقة البلورية للحبيبة النشوية)، وأن فقدان البنية البلورية للنشاء عن طريق الطحن، يختلف عن تلك التي تحدث عن طريق جلتنة النشاء الحرارية، نظراً لأن معظم معالجات الطحن يتم إجراؤها في ظروف جافة (~ 15% محتوى رطوبة)، وعادةً ما تكون درجة حرارة المطاحن أثناء الطحن، أقل من درجة حرارة جلتنة النشاء عند رطوبة محدودة. من جهة أخرى، بيَّن (Stevenson *et al*., 2007, 537) أن درجة التحلل الجزيئي تزداد مع وقت الطحن، ووجدوا أن 98% من جزيئات الأميلوبكتين الأصلية في حبيبات النشاء المعزولة، تم تحويلها إلى أميلوبكتين منخفض الوزن الجزيئي عند تعديل النشاء بالطحن الكروي Ball-milled. علاوةً على ذلك، لاحظ (Dhital *et al*., 2010, 161; Tran *et al*., 2011, 3968) أن جزيئات الأميلوبكتين في النشويات المطحونة، قد تحطمت إلى الحجم المماثل لجزيئات الأميلوز، وأظهرت نتائجهم باستخدام تحليل كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي Size Exclusion Chromatography(SEC)، حدوث الانقسام في السلاسل الداخلية لجزيئات الأميلوبكتين، عن طريق القص Shearing، وأشاروا إلى أنه إذا حدث الانقسام عند سلاسل الفروع الخارجية، أو بالقرب منها، فإن الحجم الجزيئي للأميلوبكتين المتحلل سيكون أصغر من حجم الأميلوز. وقد أكد (Vilaplana and Gilbert, 2010, 7326; Mahasukhonthachat *et al*., 2010, 24) أن هذه التغيرات بمجملها، تؤثر بشكل مباشر في الخصائص الحرارية للنشاء المعدل بالطحن، وقد لوحظ من خلال النتائج المبينة في الجدول (6)، أن قيم جميع مؤشرات الخصائص الحرارية للأصناف المزروعة في ريف اللاذقية، كانت أقل معنوياً مقارنةً بالأصناف المزروعة في سهل الغاب، غوطة1 وغوطة82 على الترتيب، وذلك على غرار ما لوحظ عند دراسة النتائج في الجدول (2)، حيث كانت قيم جميع المؤشرات المتعلقة بالخصائص الحرارية المدروسة، هي أقل معنوياً للصنفين غوطة1 وغوطة82، في كلا منطقتي الزراعة، ريف اللاذقية وسهل الغاب على التوالي، وربما كان التأثير الأكثر الأهمية لعملية التعديل الفيزيائي بالطحن، هو ما لوحظ من خلال مقارنة النتائج المبينة في الجدول (2) والجدول (6)، حيث انخفض زمن بدء الجلتنة معنوياً للنشاء الأصلي من (35.30 و37.20 دقيقة) و(39.40 و40.00 دقيقة) للصنفين غوطة1 وغوطة82 على التوالي، المزروعين في ريف اللاذقية وسهل الغاب على التوالي أيضاً، إلى (30.10 و32.00 دقيقة) و(33.20 و35.20 دقيقة) للصنفين المدروسين في كلا منطقتي الزراعة بالترتيب نفسه، كما انخفضت حرارة بدء الجلتنة معنوياً من (70.00 و71.00 م˚) و(70.50 و70.10 م˚) للنشاء الأصلي الى (57.70 و60.40 م˚) و(63.10 و65.30 م˚)، وهي نتائج تتفق مع ما توصل اليه (Huang *et al*., 2008, 75) الذي بين أن فقدان البنية البلورية وزيادة الحالة غير المتبلورة، سيزيد من سرعة انتشار الماء داخل الحبيبات النشوية التي تحولت إلى الحالة غير المتبلورة Amorphus، وسيتطلب الأمر طاقة أقل وأزمنة أقل لجلتنة الحبيبات، حيث تكون الحلزونات المزدوجة في البناء البلوري مستقرة بسبب الروابط الهيدروجينية بين مجموعات الهيدروكسيل، وسيتطلب انتشار الماء ضمن البنية البلورية، حرارة أعلى وزمن

أكبر لفك الحلزونات المزدوجة المكونة لهذه المنطقة، وتحويلها إلى حلزونات مفردة تحوي على مجموعات هيدروكسيل مكشوفة، قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء، بدلاً من الروابط الهيدروجينية التي كانت موجودة بين مجموعات الهيدروكسيل فيما بينها في البناء البلوري. من جهة أخرى، بيَّن (Mahasukhonthachat *et al*., 2010, 26; Hasjim *et al*., 2013, 687) أن درجة حرارة جلتنة النشاء المطحون لا ترتبط بشكل كامل بالتركيب البلوري للنشاء، فالنشاء مع حجم الجسيمات الأصغر لديه ممانعة أقل لنقل الحرارة، ويحتاج لزمن أقل لبدء الجلتنة، وكما بينوا أيضاً أنه عندما يتم إنتاج ما يكفي من الحالة غير المتبلورة، سيتحول هذا النشاء إلى نشاء يذوب في الماء البارد، وهذا يتفق أيضاً مع ماتوصل إليه (Huang *et al*., 2008, 78) عند دراسته لخصائص جلتنة النشاء المطحون باستخدام DSC حيث أشارت نتائج الدراسة إلى انخفاض درجات حرارة الجلتنة (T_{onset}، T_{peak}، و$T_{conclusion}$) (درجات حرارة بداية، ذروة ونهاية الجلتنة)، واستنتج أن سمك الصفائح البلورية المتبقية بعد الطحن، أو طول البلورات المتبقية، يتم تعديله عن طريق الطحن، وأشاروا إلى أن هذه التغيرات في البنية الحبيبية والبلورية والجزيئية، ترتبط مباشرةً بخصائص تشكيل العجينة، وهو الأمر الذي لوحظ من خلال النتائج، فقد انخفضت اللزوجة العظمى معنوياً من (800.00 و788.20 BU) و(780.25 و770.10BU) للنشاء الأصلي، في الصنفين غوطة1 وغوطة82 المزروعين في ريف اللاذقية وسهل الغاب على الترتيب، إلى (710.20 و682.15 BU) و(664.25 و648.30 BU) للنشاء المعدل بالطحن وبالترتيب السابق نفسه، كما انخفض زمن بلوغ اللزوجة العظمى معنوياً للنشاء الأصلي من (45.00 و46.50 دقيقة) و(48.20 و50.10 دقيقة) للنشاء الأصلي إلى (35.80 و38.20 دقيقة) و(39.00 و42.30 دقيقة) للنشاء المعدل بالطحن، وذلك إضافة الى وجدود انخفاض معنوي في قيم درجة الحرارة عند اللزوجة العظمى من (85.20 و87.30 م˚) و(88.50 و90.10 م˚) للنشاء الأصلي إلى (75.40 و78.00 م˚) و(82.20 و84.20 م˚) وذلك بالترتيب المذكور سابقاً، لكلا الصنفين المدروسين في كلا منطقتي الزراعة، وهي نتائج تتفق مع ما توصل إليه (He *et al*., 2014, 58) الذي بين أن الطاقات الميكانيكية والحرارية المرتبطة بعملية الطحن، تسببت في قص الفروع الطويلة للأميلوبكتين وهو المسؤول الرئيسي عن الانتفاخ وتطوير اللزوجة، وتحول هذا الأميلوبكتين عالي الوزن الجزيئي وشديد التفرع، إلى أميلوبكتين منخفض الوزن الجزيئي (نزع البلمرة)، ذو حجم مماثل لحجم الأميلوز أو أصغر، ويحوي على عدد أقل من مجموعات الهيدروكسيل، وبالتالي قادر على ربط عدد أقل من جزيئات الماء بواسطة الروابط الهيدروجينية (قدرة محدودة على الانتفاخ)، مقارنةً بالأميلوبكتين في النشاء الأصلي، الأمر الذي أدى إلى انخفاض اللزوجة العظمى، وأوضح هؤلاء الباحثون أن الزمن الأقل والحرارة الأقل عند اللزوجة العظمى، سببها نسبة أقل من الحبيبات السليمة (بسبب تلف الحبيبات كنتيجة للطحن) في العجينة، والتي تحتاج إلى حرارة أقل وزمن أقل لتنتفخ وتطور اللزوجة، وهي نتائج أكدها (Huang *et al*., 2008, 76; He *et al*., 2014, 56) الذين بينوا أن عملية طحن النشاء تعني تقليل حجم الجسيمات (التكسير)، وقد تظهر تشققات على سطح الحبيبات، كما قد تتشوه الحبيبات بالإضافة إلى التكسير، أي إزالة الحاجز الفيزيائي لنقل الحرارة المرتبط بحجم الحبيبات الأكبر في النشاء الأصلي، الأمر الذي يسبب إحداث تغيرات في الخصائص الحرارية والريولوجية للنشاء المطحون، تتضمن انخفاض في درجات حرارة البداية، والذروة، والنهاية للجلتنة، وانخفاض المحتوى الحراري Enthalpy (ΔH) أثناء الجلتنة، ومحتوى الحلزون المزدوج، والتبلور، والكمال البلوري، والانكسار الحبيبي، واللزوجة، ومرونة الهلام، علاوةً على إزالة

البلمرة، خاصةً من الأميلوبكتين، وأكدوا أن ذلك هو بلا شك عامل في تخفيض جميع مؤشرات عملية تطوير اللزوجة وتشكيل العجينة.

الجدول (6): الخصائص الحرارية للنشاء المعدل بالطحن.

	ريف اللاذقية		سهل الغاب	
	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82	الصنف غوطة1	الصنف غوطة82
زمن بدء الجلتنة (د)	30.10 ± 0.10^{a}	32.00 ± 0.15^{b}	33.20 ± 0.45^{c}	35.20 ± 0.15^{d}
حرارة بدء الجلتنة (م°)	57.70 ± 0.22^{a}	60.40 ± 0.44^{b}	63.10 ± 0.10^{c}	65.30 ± 0.32^{d}
اللزوجة العظمى (BU)	710.20 ± 2.40^{a}	682.00 ± 5.10^{b}	664.10 ± 4.15^{c}	648.50 ± 3.10^{d}
زمن بلوغ اللزوجة العظمى (د)	35.80 ± 0.33^{a}	38.20 ± 0.42^{b}	39.00 ± 0.20^{b}	42.30 ± 0.50^{c}
الحرارة عند اللزوجة العظمى (م°)	75.40 ± 0.45^{a}	78.00 ± 0.10^{b}	82.20 ± 0.15^{c}	84.30 ± 0.12^{d}

* تدل الأحرف المتشابهة في الصف الواحد على عدم وجود فروق معنوية على مستوى ثقة $P \leq 0.05$.

6. توزع التباين لتأثير المتغيرات المدروسة في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المستخلص:

تتباين وجهات النظر بالنسبة لإيجابية أو سلبية محتوى النشاء من المكونات الثانوية، وذلك وفقاً للاستخدام النهائي للنشاء، فمن وجهة النظر الغذائية والصحية يعتبر النشاء عالي المحتوى من المعادن (الرماد) والبروتين، ومكونات أخرى كاللبيدات والألياف أمراً جيداً للصحة العامة، إلا أن هذا المحتوى العالي من المكونات الثانوية يعد أمراً غير مرغوب فيه بالنسبة لبعض الصناعات، على سبيل المثال، صناعة شراب الغلوكوز، فقد بينت الـ (CRA, 2017, 8) أن النشاء المستخدم في صناعة شراب الغلوكوز، يجب أن يكون بأعلى درجة ممكنة من النقاوة، خاصةً محتواه من الرماد والبروتين، حيث أن المحتوى العالي من الرماد (المعادن)، من الممكن أن يتدخل في عمل الأحماض والأنزيمات المستخدمة في صناعة الشراب، ويجب ألا تزيد نسبتها عن أجزاء في المليون، كما أنها من الممكن أن تتدخل في رقم الـ pH، ولهذا الأمر عواقب وخيمة على عمل الأنزيمات التي تتطلب أن يكون رقم الـ pH مضبوطاً بدقة، علاوةً على ذلك، من الممكن أن يسبب ارتفاع محتوى النشاء من البروتين، زيادة في لون الشراب، كنتيجة لتفاعل الأحماض الأمينية مع السكريات المرجعة الموجودة في الشراب (تفاعل ميلارد)، وتشكيل مركبات كالفورفورال وهيدروكسي متيل الفورفورال، وهي مركبات تتسبب في زيادة لون الشراب، وهو أمر سلبي بالنسبة لجودة الشراب، والتي تتطلب أن يكون الشراب بأقل درجة لون ممكنة، فكيف سيكون الأمر إذا كان النشاء المستخدم في صناعة الشراب ذو لون مرتفع بالأصل. من جهة أخرى، فقد أوضح (Fitzgerald *et al*., 2003, 2296; CRA, 2017, 9) أن أكثر ما يهم مصنعي شراب الغلوكوز، هو تحقيق أعلى كفاءة إنتاجية ممكنة من عوامل الحلمأة المستخدمة (الأحماض والأنزيمات)، وذلك من خلال تحقيق أعلى قدرة على تحطيم الروابط الغليكوزيدية التي تربط جزيئات الغلوكوز في البوليمر النشوي، بمعنى آخر، زيادة قابلية البوليمر النشوي للحماة المائية، وهو الأمر الذي يحد من تحقيقه ارتفاع محتوى بعض المكونات الثانوية، كاللبيدات والألياف، حيث توجد هذه المكونات غير النشوية كأجزاء وظيفية فيزيائية كاملة، والتي قد تثبت عجينة النشاء وتمنع تمزق حبيبات النشاء المنتفخة، وبالتالي زيادة اللزوجة والحد من قدرة الأنزيمات على الوصول إلى الروابط الغليكوزيدية لتحطيمها. وفقاً لما سبق، فقد أُجري في هذه الدراسة حساب التأثير النسبي

(توزع التباين) للمتغيرات المدروسة (صنف الذرة، موقع الزراعة وطريقة التعديل)، وهي ممثلة عن المتغيرات المختلفة التي تؤثر في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء وذلك تبعاً لاختبار F وتوزع التباين على مستوى ثقة 5%، حيث تمَّ حساب النسبة المئوية لمتوسط مجموع مربع الانحرافات للمعاملات المدروسة (Mean Square) كما هو مبين في الجدول (7). يمكن أن يلاحظ من الجدول أن طريقة التعديل كانت مسؤولة عن النسب الأكبر من التأثير في جميع المتغيرات المدروسة (الرطوبة، الرماد، البروتين، اللون اللبيدات الألياف) وبنسبة مئوية للتأثير بلغت (81.41، 42.61، 61.66، 94.24، 91.87 و95.12%) على التوالي، وتأتي هذه النتائج موافقة لما توصل إليه (Majzob *et al*., 2011, 194) الذين بينوا أنه وعلى الرغم من تصنيف بعض المعالجات كتعديلات فيزيائية، إلا أنه من الممكن أن ينتج عن هذه التعديلات (كتعديل الجلتنة المسبقة) تغيرات في محتوى المكونات الثانوية، ووصفوها بأنها تقع ضمن التعديلات الفيزيائية ذات الأثر الكيميائي. بالإضافة إلى ذلك، لوحظ من خلال النتائج أن موقع الزراعة كان مسؤولاً عن نسبة تأثير بلغت (52.44 و33.05%) في محتوى الرماد والبروتين على التوالي، وهي نتائج موافقة أيضاً لما أشار إليه (Awolu *et al*., 2020, 3053) الذين بينوا أنه وبغض النظر عن نوع وطريقة تعديل النشاء (فيزيائي أو كيميائي) من المصادر النباتية المختلفة، وما يرتبط بها من درجات حرارة أو ضغط أو إشعاع مختلفة، وكواشف كيميائية متنوعة (بالنسبة للتعديلات الكيميائية)، فلا يمكن تحييد ظهور تأثيرات لبعض المتغيرات المرتبطة بمصدر النشاء، وهذا يشمل المتغيرات الوراثية (الصنف المستخدم)، أو البيئية (موقع زراعة ذلك الصنف) والتي ستؤثر في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء المعدل الناتج.

الجدول (7) : توزع التباين لتأثير المتغيرات المدروسة في الخصائص الفيزيوكيميائية للنشاء.

	المكررات		صنف الذرة		موقع الزراعة		طريقة التعديل	
	التباين (%)	*P*	التباين (%)	*P*	التباين (%)	*P*	التباين (%)	*P*
الرطوبة	1.32	0.55	5.22	0.22	11.44	0.61	81.41	0.01
الرماد	0.51	0.62	3.35	0.12	52.44	0.03	42.61	0.00
البروتين	1.12	0.41	3.2	0.32	33.05	0.00	61.66	0.00
اللون	0.2	0.15	2.01	0.43	2.60	0.34	94.24	0.00
اللبيدات	0.55	0.33	1.15	0.22	5.33	0.00	91.87	0.01
الألياف الكلية	0.11	0.16	1.30	0.65	2.50	0.00	95.12	0.00

7. توزع التباين لتأثير المتغيرات المدروسة في الخصائص الحرارية للنشاء المستخلص:

بيَّن (Alcázar-Alay and Meireles, 2015, 221) أن الخصائص الريولوجية والحرارية للنشاء من المصادر النباتية المختلفة، هي العامل الرئيسي الذي يحدد مدى ملاءمة نوع النشاء للاستخدام في التطبيقات الصناعية المختلفة، الغذائية وغير الغذائية، كما أنه ووفقاً لـ (CRA, 2017, 8) بالنسبة لصناعة شراب الغلوكوز، تعد الخصائص الحرارية والريولوجية للنشاء هي العوامل التي يتوقف عليها صناعة ناجحة وذات كفاءة اقتصادية عالية، حيث أن الخطوة الأولية والأساسية في صناعة الشراب، هي الجلتنة الكاملة للحبيبات النشوية، وتحويلها إلى عجينة لكي تستطيع عومل الحلمأة (أحماض أو أنزيمات) مهاجمتها وتحويلها إلى شراب، ولهذا

السبب تصبح خصائص مثل درجة حرارة الجلتنة، والزمن اللازم لبدء الجلتنة، ودرجة حرارة ومدة تشكيل العجينة النشوية، واللزوجة القصوى الناتجة خصائص حرجة بالنسبة لمصنعي الشراب، ولذلك وحيث أن المبدأ الأساسي لأي صناعة شراب ناجحة، هو تحقيق أعلى مردود بأعلى جودة وأقل تكلفة، يصبح من المهم جداً بالنسبة إليهم معرفة وتحديد هذه الخصائص بدقة، على سبيل المثال، يجب أن يتم جلتنة النشاء بالكامل وتحويله إلى عجينة بأقل زمن وأدنى درجة حرارة (خفض التكلفة)، مع بلوغ لزوجة تحقق التوازن بين قابلية العجينة للضخ والمزج، وبين اللزوجة الملائمة للتحلل المائي بعوامل الحلمأة المستخدمة، مع عدم حدوث أو تلافي المشكلات الناتجة عن انسداد المضخات النابذة المستخدمة في ضخ العجينة النشوية، أوخزانات مزج الشراب، أو انخفاض معدل التحليل المائي عند ارتفاع لزوجة العجينة النشوية عن الحد المطلوب. وقد اعتبر (BeMiller, 2018, 245) أن جميع الخصائص الحرارية للنشاء والتي سبق ذكرها، هي مرتبطة بشكل وثيق بمصدر النشاء، أي بالصنف النباتي، وباختلاف الأصناف ضمن النوع النباتي الواحد (العوامل الوراثية)، وبموقع الزراعة (العوامل البيئية)، وتفاعل هذه العوامل فيما بينها، ويمكن أن يلاحظ من الجدول (8)، أن موقع الزراعة ممثلاً عن العوامل البيئية، قد احتل المرتبة الثانية من حيث التأثير في جميع الخصائص الحرارية للنشاء، حيث بلغت نسبة تأثيره (13.65، 12.66، 9.55، 12.77، 10.42%) في كل من زمن بدء الجلتنة، حرارة بدء الجلتنة، اللزوجة العظمى، زمن بلوغ اللزوجة العظمى، الحرارة عند اللزوجة العظمى على التوالي، وهو تأثير ضئيل مقارنةً بالنسب الأعلى المرتبطة بطريقة التعديل، والتي بلغت (82.94، 81.76، 87.88، 83.42، 84.91%) لكل مؤشر من المؤشرات المدروسة السابقة على التوالي، وجاءت هذه النتائج متفقة مع ما توصل إليه (Nakorn *et al*., 2009, 103; Elgorashi *et al*., 2016, 148) الذين بينوا أن عمليات التعديل الفيزيائي وما يرتبط بها من استخدام معاملات ميكانيكية أو حرارية تنتج قوى قص شديدة، تدمر البنية البلورية والجزيئية والحبيبية للبوليمر النشوي، منتجة تأثيرات كبرى في الخصائص الحرارية بحيث يصبح تأثير مصدر النشاء (تأثير الصنف) أو بيئة نموه مهملاً أو يتجه إلى الصفر، بمعنى آخر إنتاج نشاء بخصائص حرارية معدلة مختلفة جذرياً عن النشاء الأصلي.

الجدول (8): توزع التباين لتأثير المتغيرات المدروسة في الخصائص الحرارية للنشاء.

	المكررات		صنف الذرة		موقع الزراعة		طريقة التعديل	
	التباين (%)	*P*	التباين (%)	*P*	التباين (%)	*P*	التباين (%)	*P*
زمن بدء الجلتنة	0.14	0.25	2.32	0.55	13.65	0.01	82.94	0.00
حرارة بدء الجلتنة	0.32	0.33	4.15	0.31	12.66	0.00	81.76	0.00
اللزوجة العظمى	0.19	0.65	1.33	0.44	9.55	0.05	87.88	0.00
زمن بلوغ اللزوجة العظمى	1.44	0.12	1.42	0.75	12.77	0.00	83.42	0.01
الحرارة عند اللزوجة العظمى	1.25	0.21	2.35	0.26	10.42	0.00	84.91	0.01

الاستنتاجات:

1. أظهرت النتائج وجود فروقات معنوية في المؤشرات الفيزيوكيميائية والحرارية المدروسة للنشاء الأصلي المستخلص من أصناف الذرة المدروسة، وكذلك بين موقعي الزراعة.
2. بينت النتائج أن عملية الجلتنة المسبقة للنشاء قد أدت إلى تغيرات معنوية في قيم جميع المؤشرات الفيزيوكيميائية المدروسة، عدا المحتوى الرطوبي وذلك مقارنةً بالنشاء الطبيعي، وتعزى هذه التغيرات إلى شروط ومراحل عملية الجلتنة المسبقة.
3. أدت عملية التعديل الفيزيائي للنشاء المستخلص من أصناف الذرة المدروسة بطريقة الجلتنة المسبقة إلى انخفاض معنوي في المؤشرات الحرارية المدروسة، ويعود ذلك إلى تدمير البنية البلورية والحبيبية، والتي تشكل حاجزاً فيزيائياً يحد من انتقال الحرارة في الحبيبات الأصلية.
4. لم تسبب عملية التعديل الفيزيائي للنشاء المستخلص من أصناف الذرة المدروسة بطريقة الطحن فروقات معنوية في معظم قيم المؤشرات الفيزيوكيميائية المدروسة، باستثناء محتوى اللبيدات ودرجة اللون، مقارنةً بالنشاء الأصلي.
5. كان التأثير الأكثر أهمية لعملية التعديل الفيزيائي بالطحن، هو انخفاض المؤشرات الحرارية معنوياً، نتيجة فقدان البنية البلورية وزيادة الحالة غير المتبلورة.
6. بيَّن حساب التأثير النسبي (توزع التباين) للمتغيرات المدروسة (صنف الذرة، موقع الزراعة وطريقة التعديل)، وهي ممثلة عن المتغيرات المختلفة التي تؤثر في الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للنشاء وذلك تبعاً لاختبار F على مستوى ثقة 5% أن طريقة التعديل كانت مسؤولة عن النسب الأكبر من التباين في جميع المتغيرات المدروسة.

التوصيات:

متابعة العمل على تعديل خصائص النشاء باستخدام الطرائق الكيميائية، وتحديد الطرائق الأمثل لتعديل النشاء المستخلص من الذرة والتي تترافق مع جودة عالية لشراب الغلوكوز.

التمويل: هذا البحث ممول من جامعة دمشق وفق رقم التمويل (501100020595).

References:

1. AACC. (2000). Approved Methods of the AACC, 10th edn. Methods 10-22, 55-10, 44-15A, 08-01, 46-10, 30-25, 32-45. St Paul, MN. AACC.
2. Ahmad Mir, S., Don Bosco, S. J., Bashir, M., Ahmad Shah, M. and Maqbool Mir, M. (2017). Physicochemical and structural properties of starches isolated from corn cultivars grown in Indian temperate climate. International Journal of Food Properties, 4, 821-832.
3. Ai, Y. and Jane, J. L. (2015). Gelatinization and rheological properties of starch. Starch/Stärke, 67, 213-224.
4. Alcázar-Alay, S. C. and Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. Food Science and Technology (Campinas), 35, 215-236.
5. Ambigaipalan, P., Hoover, R., Donner, E., Liu, Q., Jaiswal, S., Chibbar, R., Nantanga, K. K. M. and Seetharaman, K. (2011). Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. Food Research International, 44(9), 2962-2974.
6. Anastasiades, A., Thanou, S., Loulis, D., Stapatoris, A. and Karapantsios, T. D. (2002). Rheological and physical characterization of pregelatinized maize starches. Journal of Food Engineering, 52, 57-66.
7. Anderson, A. K., Guraya, H. S. (2006). Effects of microwave heat-moisture treatment on properties of waxy and non-waxy rice starches. Food Chemistry, 97(2), 318-323.
8. Ashogbon, A. O. and Akintayo, E. T. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. Starch/Stärke, 66, 41-57.
9. Awolu, O. O., Odoro, J. W., Adeloye, J. B. and Lawal, O. M. (2020). Physicochemical evaluation and Fourier transform infrared spectroscopy characterization of quality protein maize starch subjected to different modifications. Journal of Food Science, 85, 3052-3060.
10. BeMiller, J. N. (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch– hydrocolloid combinations. Carbohydrate Polymers, 86(2), 386-423.
11. BeMiller, J. N. (2016). *Reference module in food science.* London. 16, 18-32.
12. BeMiller, J. N. (2018). Starch in Food (Second Edition). Structure, Function and Applications Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, pp. 223-253.
13. BeMiller, J. N. and Whistler, R. L. (2009). Starch: chemistry and technology. Oxford: 48 (11-13), 96-103.
14. BeMiller, J. and Huber, K., (2015). Physical Modification of Food Starch Functionalities. Annual Review of Food Science and Technology, 6, 19-27.
15. Berski, W., Ptaszek, A., Ptaszek, P., Ziobro, R., Kowalski, G., Grzesik, M.and Achremowicz, B. (2011). Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. Carbohydrate Polymers, 83(2), 665- 671.
16. Bertoft, E. (2017). Understanding starch structure: Recent progress. Agronomy, 7, 1-29.
17. Biliaderis, C. G. 2009. *Structural transitions and related physical properties of starch.* In Starch: Chemistry and Technology, ed. J BeMiller, RL Whistler, pp. 293–372.
18. Braşoveanu, M. and Nemtanu, M. R. (2014). Behaviour of starch exposed to microwave radiation treatment. Starch/Staerke, 66(1-2), 3-14.
19. Chen, P., Wang, K., Kuang, Q., Zhou, S., Wang, D. and Liu, X. (2016). Understanding how the aggregation structure of starch affects its gastrointestinal digestion rate and extent. International Journal of Biological Macromolecules, 87, 28–33.

20. Colonna, P. and Buleon, A. (2010). Thermal transitions of starches. In Starches, ed. AC Bertolini, pp. 71-102.
21. Conde-Petit, B., Nuessli, J., Arrigoni, E., Escher, F. and Amadò, R. (2001). Perspectives of starch in food science. Chimia, 55(3), 201-205.
22. Copeland, L., Blazek, J., Salman, H. and Tang, M. C. (2009). Form and functionality of starch. Food Hydrocolloids, 23, 1527-1534.
23. CRA. (2017). Industry Overview 2017. Corn Refiners Association, Washington, DC, pp. 8-11
24. Dhital, S., Shrestha, A. and Gidley, M. (2010). Effects of cryo-milling on starches: Functionality and digestibility. Food Hydrocolloids, 24(2–3), 152–163.
25. Eckhoff, S. R., Singh, S. K., Zehr, B. E., Rausch, K. D., Fox, E. J., Mistry, A. K., Haken, A. E., Niu, Y. X., Zou, S. H., Buriak, P., Tumbleson, M. E. and Keeling, P. L. (1996). A 100-g laboratory corn wet milling procedure. Cereal Chemistry, 73, 54-57.
26. Elgorashi, A. S., Abdallah, D. B. and Charoo, N. A. (2016). Assessment of pregelatinized sorghum and maize starches as superior multi-functional excipients. Journal of Pharmaceutical Innovation, 11, 143-155.
27. FAO. (2021). Annual report on the global production of cereals and their products, international statistics on starch production, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nation.
28. Fitzgerald, M., Martin, M., Ward, R. M., Park, W. D. and Shead, H. J. (2003). *Viscosity of rice flour: A rheological and biological study.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(8), 2295–2299.
29. Genkina, N. K., Kozlov, S. S., Martirosyan, V. V. and Kiseleva, V. I. (2014). Thermal behavior of maize starches with different amylose/amylopectin ratio studied by DSC analysis. Starch/Stärke, 66, 700-706.
30. Hasjim, J., Li, E. and Dhital, S. (2013). Milling of rice grains: Effects of starch/flour structures on gelatinization and pasting properties. Carbohydrate Polymers, 92(1), 682-690.
31. He, S., Qin, Y., Walid, E., Li, L., Cui, J. and Ma, Y. (2014). Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. Biotechnology Reports, 3, 54-59.
32. Hedayati, S., Shahidi, F., Koocheki, A. and Farahnaky, A. (2016). Physical properties of pregelatinized and granular cold water swelling maize starches at different pH values. International Journal of Biological Macromolecules 91, 730-735.
33. Hódsági, M., Jámbor, É., Juhász, E., Gergely, S., Gelencsér, T. and Salgó, A. (2012). Effects of microwave heating on native and resistant starches. Acta Alimentaria, 41(2), 233-247.
34. Hu, X., Jia, X., Zhi, C., Jin, Z. and Miao, M. (2019). Improving properties of normal maize starch films using dual-modification: Combination treatment of debranching and hydroxypropylation. International Journal of Biological Macromolecules, 130, 197-202.
35. Huang, Z., Xie, X., Chen, Y., Lu, J. and Tong, Z. (2008). Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. Cereal chem, 11, 73-79.
36. JECFA. (2001). Classifications, codes and safety factors for modified starches, Fifth Conference, the Joint FAO\WHO Expert Committee on Food Additives.
37. Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P. and Chiralt, A. (2012). Edible and biodegradable starch films: a review. Food and Bioprocess Technology, 5(6), 2058-2076.
38. Karakelle, B., Kian-Pour, N., SaidToker, O. and Palabiyik, I. (2020). Effect of process conditions and amylose/amylopectin ratio on the pasting behavior of maize starch: A modeling approach. Journal of Cereal Science, 94, 992-998.

39. Kaur, B., Ariffin, F., Bhat and R. and Karim, A. A. (2012). Progress in starch modification in the last decade. Food Hydrocolloids, 26, 398-404.
40. Lei, N., Chai, S., Xu, M., Ji, J., Mao, H., Yan, S., Gao, Y., Li, H., Wang, J. and Sun, B. (2020). Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study. International Journal of Biological Macromolecules, 147, 109-116.
41. Li, E., Dhital, S. and Hasjim, J. (2014). Effects of grain milling on starch structures and flour/starch properties. Stärke (Starch) 66, 15-27.
42. Lin, J. H., Singh, H., Chen, F. B. and Chang, Y. H. (2015). Changes in swelling and rheological properties of corn starches after acid-methanol degradation. Food Hydrocolloids, 45, 361-368.
43. Liu, C., Song, M., Liu, L., Hong, J., Guan, E., Bian, K. and Zheng, X. (2020). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of ball mill damaged starches from different botanical sources. International Journal of Biological Macromolecules, 156, 403-410.
44. Liu, T., Liu, T. Y., Ma, Y., Yu, S. F., Shi, J. and Xue, S. (2011). The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 12(4), 586-593.
45. Mahasukhonthachat, K., Sopade, P. and Gidley, M. (2010). Kinetics of starch digestion in sorghum as affected by particle size. Journal of Food Engineering, 96 (1), 18–28.
46. Majzoobi, M., Radi, M., Farahnaky, A., Jamalian, J., Tongtang, T. and Mesbahi, G. H. (2011). Physicochemical Properties of Pre-gelatinized Wheat Starch Produced by a Twin Drum Drier. Journal of Agricultural Science and Technology, 13(2), 193-202.
47. Mollekopf, N., Treppe, K., Fiala, P. and Dixit, O. (2011). Vacuum microwave treatment of potato starch and the resultant modification of properties. Chemieingenieurtechnik (Weinheim), 83(3), 262-272.
48. Nakorn, K. N., Tongdang, T. and Sirivongpaisal, P. (2009). Crystallinity and rheological properties of pregelatinized rice starches differing in amylose content. Starch-Starke, 61, 101-108.
49. Nuvoli, L., Conte, B ., Garroni, S., Farina, V., Piga, A. and Fadda, C. (2020). Study of the Effects Induced by Ball Milling Treatment on Di_erent Types of Hydrocolloids in a Corn Starch–Rice Flour System. Foods, 9, 517-533.
50. Okunlola, A., Adebayo, S. A. and Adeyeye, M. C. (2015). Solid state characterization of two tropical starches modified by pregelatinization and acetylation: Potential as excipients in pharmaceutical formulations. British Journal of Pharmaceutical Research, 5, 58-71.
51. Sarker, M. Z. I., Elgadir, M. A., Ferdosh, S., Akanda, M. J. H., Aditiawati, P. and Noda, T. (2013). Rheological behavior of starch-based biopolymer mixtures in selected processed foods. Starch/ Stärke, 65(1-2), 73-81.
52. Schirmer, M., Jekle, M. and Becker, T. (2015). Starch gelatinization and its complexity for analysis. Starch/Staerke, 67(1-2), 30-41.
53. Singh, J., Kaur, L., McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - a review. Food Hydrocolloids, 21(1), 1-22.
54. Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S. and Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Food Chemistry, 81(2), 219-231.

55. Stevenson, D., Jane, J. and Inglett, G. (2007). Structure and physicochemical properties of starches from sieve fractions of oat flour compared with whole and pin-milled flour. Cereal Chemistry, 84(6), 533-539.
56. Šubarić, D., Ačkar, D., Babić, J., Sakač, N. and Jozinović, A. (2012). Modification of wheat starch with succinic acid/acetic anhydride and azelaic acid/acetic anhydride mixtures. Thermophysical and pasting properties. Journal of Food Science and Technology, 51(10), 2616-2623.
57. Sui, Z. and Kong, X. (2018). Physical Modifications of Starch. Chapter1, Structure and Physicochemical Properties of Starch, pp. 22-24.
58. Sui, Z., Yao, T., Zhao, Y., Ye, X., Kong, X. and Ai, L. (2015). Effects of heat–moisture treatment reaction conditions on the physicochemical and structural properties of maize starch: Moisture and length of heating. Food Chemistry, 173, 1125-1132.
59. Tester, R. F. and Debon, S. J. J. (2000). Annealing of starch - a review. International Journal of Biological Macromolecules, 27(1), 1-12.
60. Tian, Y., Zhang, K., Zhou, M., Wei, Y. J., Cheng, F., Lin, Y. and Zhu, P. X. (2019). High-Performance Starch Films Reinforced With Microcrystalline Cellulose Made From Eucalyptus Pulp via Ball Milling and Mercerization. Starch/Staerke.71, 180-218.
61. Tran, T., Shelat, K. J., Tang, D., Li, E., Gilbert, R. G. and Hasjim, J. (2011). Milling of rice grains. The degradation on three structural levels of starch in rice flour can be independently controlled during grinding. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(8), 3964-3973.
62. Witt, T., Doutch, J., Gilbert, E. P. and Gilbert, R. G. (2012). Relations between molecular, crystalline, and lamellar structures of amylopectin. Biomacromolecules, 13, 4273-4282.
63. Witt, T. and Gilbert, R. G. (2014). Causal relations between structural features of amylopectin, a semicrystalline hyperbranched polymer. Biomacromolecules, 15, 2501-2511.
64. Wu, W., Jiao, A., Xu, E., Chen, Y. and Jin, Z. (2020). Effects of extrusion technology combined with enzymatic hydrolysis on the structural and physicochemical properties of porous corn starch. Food and Bioprocess Technology, 13, 442-451.
65. Yan, X., Wu, Z. Z., Li, M. Y., Yin, F., Ren, K. X. and Tao, H. (2019). The combined effects of extrusion and heat-moisture treatment on the physicochemical properties and digestibility of corn starch. International Journal of Biological Macromolecules, 134, 1108-1112.
66. Yang, Q. Y., Lu, X. X., Chen, Y. Z., Luo, Z. G. and Xiao, Z. G. (2019). Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation. Ultrasonics – Sonochemistry, 51, 350-358.
67. Yousif, E. I., Gadallah, M. G. E. and Sorour, A. M. (2012). Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. Annals of Agricultural Science, 57, 19-27.
68. Zhu, F. (2015). Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. Carbohydrate Polymers, 122, 456-480.
69. Zou, J., Xu, M., Tang, W., Wen, L. and Yang, B. (2020). Modification of structural, physicochemical and digestive properties of normal maize starch by thermal treatment. Food Chemistry, 309, 312-314.