

تأثیر دو گونه صمغ کتیرا بر پایداری و برخی ویژگی‌های رئولوژیک امولسیون روغن در آب

نرجس کریمی¹، محمد امین محمدی فر²، کوشان نایب زاده³

- 1- دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- 2- نویسنده مسئول: دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران، پست الکترونیکی: mohamdif@ut.ac.ir
- 3- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 92/4/2

تاریخ پذیرش: 92/6/25

چکیده

سابقه و هدف: امروزه پایدارسازی امولسیون‌های روغن در آب با استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی و بررسی سازوکارهای مربوط به آن مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به اهمیت استفاده از منابع بومی در این خصوص، بررسی تأثیر چهار غلظت مختلف از دو گونه صمغ کتیرا، به عنوان جایگزینی برای امولسیفایرهای کوچک ملکول سنتزی یا مخلوط چند بیوپلیمر طبیعی، بر پایداری و برخی ویژگی‌های فیزیکی و فیزیکی شیمیایی امولسیون‌های روغن در آب به عنوان هدف این تحقیق تعیین شد.

مواد و روش‌ها: در ابتدا پایداری سیستم‌های امولسیونی تهیه شده با چهار غلظت 0/2 و 0/3 و 0/4 و 0/5 درصد (وزنی/وزنی) کتیرای حاصله از دو گونه گون *آستراگالوس گوسیپینوس* (A.G) و *آستراگالوس فلاکوسوس* (A.F) در دمای 25°C طی دو دوره زمانی (زمان تولید و روز سی و پنجم) با آزمون خامه‌ای شدن تعیین شد. جهت پایش و یافتن سازوکارهای مربوط به پایدارسازی، ویژگی‌های رئولوژیک نمونه‌های امولسیون روغن در آب با دستگاه رئومتر، توزیع اندازه ذرات با استفاده از تکنیک تفرق نور لیزر، کشش بین سطحی با دستگاه تنسیومتر و در نهایت جهت تعیین ریز ساختار، تصاویر میکروسکوپی با میکروسکوپ نوری تهیه و بررسی شد.

یافته‌ها: پایداری امولسیون‌ها و در پی آن رفتار جریانی شاخص‌های توصیف کننده اندازه ذرات و کشش بین سطحی تحت تأثیر غلظت و مهم‌تر از آن گونه صمغ کتیرا قرار داشت. نتایج حاصل از آزمون پایداری مشخص کرد که غلظت 0/5% وزنی/وزنی صمغ کتیرای گونه *آستراگالوس گوسیپینوس* با تأثیر بر پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق به تنهایی قادر به پایدار نمودن نمونه‌های امولسیون روغن در آب بود.

نتیجه‌گیری: استفاده از غلظت و گونه مناسب صمغ کتیرای ایرانی منجر به تغییر خواص فیزیکی و فیزیکی شیمیایی امولسیون‌های روغن در آب در جهت پایدارسازی آن‌ها می‌شود.

واژگان کلیدی: امولسیون روغن در آب، پایداری، رئولوژی، اندازه ذرات، صمغ کتیرا

• مقدمه

سیستم‌هایی کلوئیدی و هتروژن (ناهمگون) که شامل دو مایع غیر قابل امتزاج (معمولاً آب و روغن) بوده، به طوری که یکی از فازها به صورت قطراتی با قطر بین 100-0/1 میکرون (فاز پراکنده) در مایع دیگر (فاز پیوسته) پراکنده است (5-1). امولسیون‌ها برحسب وضعیت پراکنش‌های فاز روغنی و آبی به دو دسته‌ی تکی (Single)

امولسیون‌ها از جمله سیستم‌های کلوئیدی هستند که در محصولات طبیعی و نیز در فرایند تولید طیف وسیعی از محصولات غذایی، دارویی و آرایشی به صورت یک بخش حضور داشته و یا اساسا کل ساختار محصول نهایی را تشکیل می‌دهند. بنابر یکی از تعاریف ارائه شده در منابع علمی، امولسیون‌ها در سیستم‌های غذایی عبارتند از

سطح آب و روغن را به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی کمکی (استر، متیل یا باقی مانده پروتئین) دارند. از جمله این هیدروکلئیدهای جذبی می‌توان صمغ عربی، نشاسته اصلاح شده، پلیمرهای سلولز اصلاح شده، برخی از انواع پکتین و کتیرا را نام برد (25، 21). صمغ کتیرا، تراوه خشک شده ی طبیعی حاصل از برخی گونه‌های *آستراگالوس* بوده و به عنوان یک هیدروکلئید با کیفیت و مقاوم به اسید و حرارت در سال 1961 در لیست GRAS (Generally Recognized As Safe) قرار گرفته است. گزارشات نشان می‌دهند انواع صمغ کتیرا به دست آمده از گونه‌های مختلف گون به دلیل تفاوت در ساختار و ترکیب شیمیایی ارونیک اسید و گروه‌های عاملی متیل دارای ویژگی‌های عملکردی متفاوت و منحصر به فردی هستند (26، 27). صمغ کتیرا یک پلی ساکارید آنیونی، شاخه‌دار، هتروژن با وزن ملکولی $8/4 \times 10^5$ دالتون و متعلق به گروه صمغ‌های جذبی است (28). این صمغ از دو جزء اصلی محلول در آب (تراگاکانتین) و نامحلول در آب (باسورین) تشکیل شده است. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که این دو جزء نیز از لحاظ ساختار شیمیایی، محتوی قندی، میزان ارونیک اسید و گروه‌های عاملی از جمله متیل متفاوت بوده و از لحاظ ویژگی‌های عملکردی نیز تفاوت دارند (29). هم‌چنین محتوای گروه‌های عاملی متیل در گونه‌های مختلف بسته به نوع گونه، متفاوت می‌باشد. بر اساس مطالعات پیشین میزان گروه‌های عاملی متیل در صمغ گونه اصفهان (40 mg/g) و شاهرود (34 mg/g) می‌باشد بنابراین این دو گونه صمغ از لحاظ ویژگی‌های عملکردی (امولسیون کنندگی) متفاوت هستند (30). همان‌طور که گفته شد سازوکار پایدارسازی امولسیون‌ها توسط اکثر پلی‌ساکاریدها به افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته محدود است، باوجود این، مطالعات نشان دادند که صمغ کتیرا دارای عملکرد دو گانه (Bifunctional) بوده به طوری که علاوه بر افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته تا حدود 10-1 پاسکال ثانیه (بسته به گونه و پارامترهای متفاوت فرآیند)، دارای ویژگی امولسیفایری مطلوب برای امولسیون‌های روغن در آب (HLB: 11.9) (Hydrophile-lipophile balance) و نیز ایجاد دافعه استریک (با جذب بر میان سطح و ایجاد دافعه الکترواستاتیک از نزدیک شدن قطرات به هم جلوگیری کرده و پایدارسازی امولسیون را افزایش می‌دهد) می‌باشد (29). تعیین ویژگی‌های رئولوژیک امولسیون‌ها نه تنها در

(مستقیم، وارونه و چند لایه) و چند تایی (Multiple) تقسیم‌بندی می‌شوند (2). از جمله محدودیت‌های این سیستم‌ها، ناپایداری ترمودینامیکی آن‌ها می‌باشد. در واقع به علت مثبت بودن انرژی آزاد گیبس تشکیل امولسیون، وجود نیروی کشش بین سطحی و اختلاف دانسیته بین دو فاز تماسی آب و روغن نامطلوب بوده و سامانه امولسیونی به راحتی و با گذر زمان شکسته شده و دو فاز می‌شود. از جمله سازوکارهای عمده دخیل در ناپایداری فیزیکی امولسیون‌ها (شکستن امولسیون‌ها) می‌توان به مواردی نظیر: خام‌ای شدن (Creaming)، انبوهش (Flocculation)، هم آمیختن (Coalescence) هم‌آمیختن جزئی (Partial coalescence) و وارونگی فاز (Phase inversion) اشاره کرد (6، 3، 2). با وجود این معمولاً با استفاده از امولسیفایرها و پایدار کننده‌ها امکان تولید امولسیون‌هایی که از نظر کینتیکی پایدارند (پایدار موقت) وجود دارد (8، 7، 2). در سالیان گذشته تمایل به استفاده از امولسیفایرها و ترکیبات فعال سطحی، سورفاکتانت‌های سنتزی دارای وزن ملکولی پایین و فسفولیپیدها (به عنوان ترکیبات طبیعی که با جذب بر سطح قطرات روغن و نیز کاهش کشش بین سطحی موجب افزایش پایداری می‌شوند) بسیار زیاد شده است (11-9، 6). اما امروزه به دلیل افزایش سطح آگاهی مصرف کنندگان و عدم تمایل آن‌ها به استفاده از مواد غذایی حاوی افزودنی‌های غیر طبیعی، بررسی قابلیت استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی (پروتئین و پلی ساکاریدها) در پایدارسازی امولسیون‌ها بخش عمده‌ای از مطالعات را به خود اختصاص داده است (13، 12، 4). در مطالعات اخیر، تأثیر افزودن ترکیب‌های پروتئین-پلی ساکارید (21-14) و یا مخلوط دو یا چند پلی ساکارید با نسبت‌های مشخص بر پایداری امولسیون‌ها در قالب سیستم‌های مدل و یا واقعی مورد بررسی قرار گرفته است (23، 22). صمغ‌ها دارای ساختار هیدروفیل بوده و با افزایش گرانیوی فاز پیوسته، به دام انداختن آب در یک شبکه سه بعدی و در نهایت کاهش تحرک قطرات فاز پراکنده باعث افزایش پایداری می‌شوند. با وجود این خاصیت فعال کنندگی سطحی (قابلیت کاهش دادن کشش بین سطحی) این ترکیبات قابل توجه نبوده و نقش عمده‌ای در پایدارسازی بازی نمی‌کند (24، 8). معمولاً تعداد اندکی از هیدروکلئیدها دارای خاصیت امولسیفایری و کاهش‌دهندگی کشش بین سطحی هستند و توانایی قرار گرفتن در میان

اندازه‌گیری شاخص پایداری امولسیون ESI (Emulsion Stability Index): بلافاصله پس از تهیه امولسیون، نمونه‌هایی به حجم 15 میلی لیتر درون لوله آزمایش در پیچ دار ریخته شد و حساسیت آن‌ها به جدایش گرانشی به وسیله اندازه‌گیری میزان لایه خامه‌ای شده یا ته نشین شده در طول 35 روز نگهداری در دمای 25°C تعیین شد. اندازه‌گیری ارتفاع لایه روپی یا خامه‌ای شده (HC) و ارتفاع زیرین یا ته نشین شده (HS) که در روزهای 0، 7، 14، 21، 28 و 35 صورت پذیرفت، (Stability index) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$ESI(\%) = \frac{H_E - (H_C + H_S)}{H_E} \times 100 \quad (1)$$

ارتفاع لایه سرمی

H_S

ارتفاع کل امولسیون H_E

ارتفاع لایه ی خامه‌ای، H_C (2، 34)

اندازه‌گیری کشش بین سطحی: اندازه‌گیری کشش بین سطحی نمونه‌ها به وسیله تنسیومتر (آلمان Krüss GmbH- Hamburg Model K100) مجهز به سیستم تنظیم دمای الکتریکی و با به کارگیری از روش ring در دمای 25±1°C انجام شد. داده‌های مربوط به اندازه‌گیری با هفت تکرار گزارش شدند.

اندازه‌گیری پارامترهای توصیف کننده اندازه ذرات: اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات نمونه‌های امولسیون در طول 35 روز نگهداری در دمای 25°C به وسیله دستگاه تفرق نور لیزر مدل (Cilas 1090 particle size analyzer (Orleans)) ساخت کشور فرانسه و با به کارگیری نور لیزر هلیوم-نئون در طول موج 600 نانومتر انجام شد. نمونه‌های امولسیون، با آب بدون یون به منظور جلوگیری از اثرات تفرق چند گانه رقیق شدند (Obscuration 5-8). نتایج حاصل توسط نرم افزار دستگاه Particle sizer و طبق مدل فرانیهوفر به صورت پارامترهای زیر گزارش شد:

$$D[4,3] = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (2)$$

در رابطه (2) n_i تعداد قطرات با قطر d_i می‌باشد.

محاسبات مربوط به پایداری دارای اهمیت است بلکه در مواردی نظیر طراحی دستگاه‌ها و تجهیزات از جمله پمپ‌ها و لوله‌ها و تعیین و شناخت تقلبات و کنترل کیفیت و فرمولاسیون تولید محصولات جدید عملگرا نقش ویژه‌ای ایفا می‌کنند. در این بین بررسی توزیع اندازه ذرات به دلیل تأثیر بر میانگین بین ذرات و نیز خصوصیات رئولوژیک نمونه‌ها و به دنبال آن تأثیر بر پایداری و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی امولسیون‌ها بسیار حائز اهمیت است (31). با توجه به مطالب گفته شده، هدف اول این مطالعه، انجام یک پژوهش تجربی جهت بررسی پایداری سازی امولسیون روغن در آب با استفاده از صمغ کتیرای به دست آمده از دو گونه گون ایرانی *A.gossypinus* (نسبت جزء محلول به نامحلول: 0/51) و *A.floccosus* (نسبت جزء محلول به نامحلول: 3/51) می‌باشد (29). هم‌چنین به منظور تعیین سازوکارهای پایداری سازی و دو فاز شدن، بررسی ویژگی‌های رئولوژیک، شاخص‌های توصیف کننده اندازه ذرات، اندازه‌گیری کشش بین سطحی به عنوان هدف دوم این پژوهش تعیین شد.

• مواد و روش‌ها

مواد: دو نوع صمغ کتیرای ایرانی از دو نوع گون مختلف *A.gossypinus* و *A.floccosus* به ترتیب از استان‌های سمنان و اصفهان با مراجعه به ادارات کل منابع طبیعی تهیه شد و پودر این دو نوع صمغ با مش 200-500 میکرون مورد استفاده قرار گرفت. روغن آفتابگردان به صورت تجاری از یک بهر و از سوپر مارکت خریداری شد. سدیم آزید به میزان 0/02% وزنی/وزنی از شرکت Merck به منظور جلوگیری از رشد میکروبه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

آماده سازی پراکنش‌های صمغ کتیرا: برای تهیه پراکنش‌های صمغ کتیرا، صمغ پودر شده در آب دیونیزه در دمای 25°C در چهار غلظت 0/2، 0/3، 0/4، 0/5% با مقیاس وزنی/وزنی با هم زدن به مدت یک ساعت تهیه و به مدت 24 ساعت در دمای 3°C به منظور جذب آب نگه‌داری شدند.

آماده‌سازی امولسیون روغن در آب: امولسیون روغن در آب 10% با مقیاس وزنی/وزنی، به صورت 10 گرم فاز روغنی در 90 گرم پراکنش کتیرا با همگن ساز آزمایشگاهی اولتراتورکس (IKA T25 Digital, Hamburg) ساخت کشور آلمان با دور 13500 (دور در دقیقه) به مدت 15 دقیقه مخلوط و طی آماده سازی به منظور جلوگیری از افزایش دما، ظرف تهیه امولسیون با یخ پوشانده شد.

رئولوژیک پایا از روش رگرسیون استفاده شد. کیفیت برازش مدل رگرسیونی با محاسبه R^2 (ضریب همبستگی) و SD و با استفاده از نرم‌افزار رئوپلاس تعیین شد. برای بررسی معنی‌داری اثر فاکتورها بر صفات مورد اندازه‌گیری از آزمون آماری آنالیز واریانس یک‌طرفه و برای مقایسه میانگین صفاتی که اثر تیمارها بر آن‌ها معنی‌دار بود ($P < 0/05$) از آزمون چند دامنه‌ای دانکن استفاده شد. کلیه داده‌ها توسط نرم‌افزار آماری SPSS₁₆ تجزیه و تحلیل شدند.

• یافته‌ها

پایداری امولسیون: یکی از انواع ناپایداری‌های فیزیکی امولسیون‌های روغن در آب که در اثر جاذبه یا نیروی گرانش ایجاد می‌شود خامه‌ای شدن (Creaming) (تفکیک گرانشی) است. میزان تغییرات در اندیس پایداری از طریق مشاهده و یا پایش طی زمان اندازه‌گیری می‌شود و طبق فرمول گزارش شده محاسبه می‌گردد. همان‌طور که در نمودار 1 و شکل 1 ملاحظه می‌شود نمونه‌های حاوی صمغ کتیرای نوع اصفهان پایدارتر از نمونه‌های امولسیون حاوی صمغ کتیرای نوع شاهرود می‌باشد، هم‌چنین نمونه‌های حاوی 0/5 و 0/4 % با مقیاس وزنی/وزنی صمغ کتیرای گونه اصفهان تا 35 روز پایدار بوده در حالی که نمونه‌های حاوی 0/5 % صمغ کتیرای نوع شاهرود تنها 5 روز پایدار می‌باشند.



شکل 1. بررسی تأثیر نوع صمغ کتیرا (الف و ب) بر پایداری امولسیون‌های 0/5 % با مقیاس وزنی/وزنی بعد از 35 روز نگهداری در دمای 25°C

$$\text{Span} = \frac{D_{0.9} - D_{0.1}}{D_{0.5}} \quad (3)$$

D[4,3]: میانگین مبتنی بر حجم ذرات

Span: معیار پراکندگی ذرات حول D_{0.5}

(0.1) D: ذراتی با این قطر یا کمتر مسئول 10% حجم ذرات موجود در سامانه هستند.

(0.5) D: ذراتی با این قطر یا کمتر مسئول 50% حجم ذرات موجود در سامانه هستند.

(0.9) D: ذراتی با این قطر یا کمتر مسئول 90% حجم ذرات موجود در سامانه هستند (2).

آزمون‌های رئولوژیک: آزمون‌های رئولوژیک با استفاده از دستگاه رئومتر Physica MCR 301 ساخت شرکت Anton Paar (اتریش) انجام شد. برای تنظیم دما، سیستم Peltier plate با حساسیت ± 0.01 مجهز به سیرکولاتور آب به کار گرفته شد. جهت تعیین خصوصیات رئولوژیک از ژئومتری استوانه هم‌مرکز با نسبت شعاع 1.0846 مطابق استاندارد DIN 54453 در دمای 25°C استفاده شد. در تمامی آزمون‌ها به منظور جلوگیری از تبخیر، نمونه‌ها توسط تله حلال پوشانده شدند. به منظور دستیابی به تعادل دمایی و برگشت به ساختار اولیه به نمونه‌ها حدود 3 دقیقه استراحت داده شد. آزمون پایا در محدوده آهنگ برش 0/01 تا 700 s^{-1} انجام شد. سپس به منظور توصیف رفتار جریانی روابط زیر (مدل پاور لا یا قانون توان) بر داده‌های تجربی برازش داده شد:

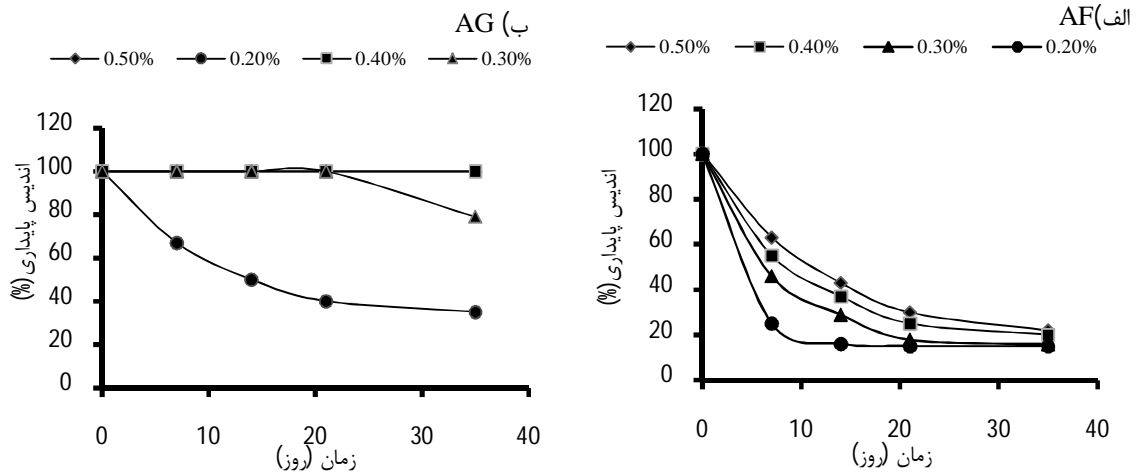
$$\sigma(\tau) = m\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

$$\eta_a = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

در روابط 4 و 5 ضریب قوام (Pa.sn) m، اندیس جریان n (بدون واحد)، گرانیوی ظاهری η_a (Pa.s) می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپی: بعد از تهیه امولسیون‌ها یک قطره از آن‌ها روی لام مخصوص میکروسکوپ نوری (CETI,UK) قرار گرفت و تصاویر نمونه‌ها به کمک دوربین عکاسی دیجیتال (Sony, Zeiss, Jappan) در دو بزرگ‌نمایی 100 و 40 تهیه شد.

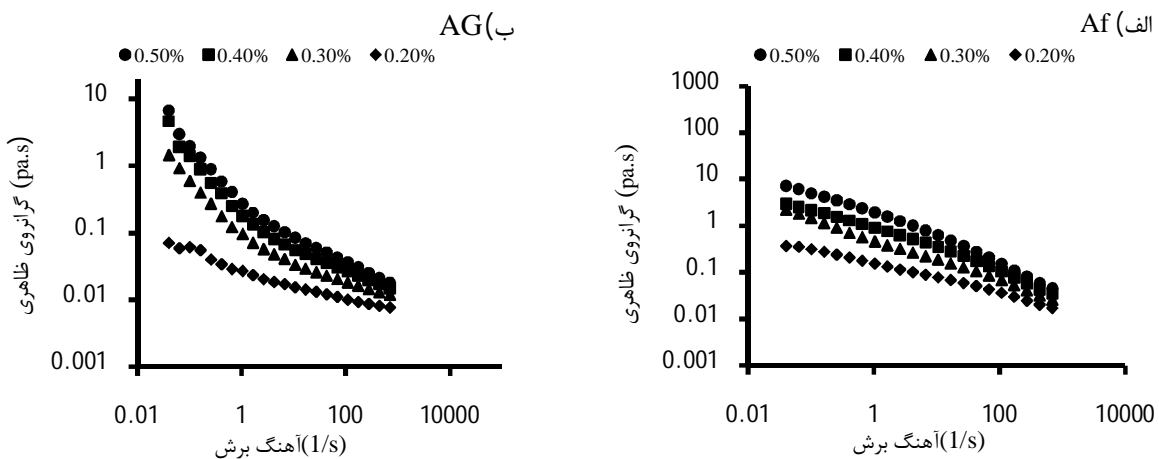
تجزیه و تحلیل آماری: جهت گزارش اطلاعات به دست آمده از تکرار آزمایش‌ها و مشاهدات (3 تکرار) از شاخص‌های میانگین و انحراف معیار (SD) استفاده شد. به منظور توصیف داده‌های تجربی به دست آمده از آزمون‌های



نمودار 1. تأثیر زمان نگهداری بر اندیس پایداری (ESI) در غلظت های متفاوت از (الف) نمونه حاوی کتیرای شاهرود (ب) نمونه حاوی کتیرای اصفهان

در اغلب صمغ ها دیده می شود. شاخص های به دست آمده از برزش مدل قانون توان بر نمودارهای جریانی در جدول 1 ارائه شده است. نتایج نشان دادند که ضریب قوام (m) و اندیس جریان (n) امولسیون ها با افزایش غلظت صمغ به ترتیب افزایش و کاهش می یابند هم چنین با افزایش غلظت صمغ کتیرا از 0/1 تا 0/5 % وزنی/وزنی، میزان گرانروی ظاهری در یک آهنگ برش معین نیز به طور معنی داری افزایش یافته است.

ویژگی های رئولوژیک پایا: گرانروی ظاهری تحت تأثیر آهنگ برش برای نمونه های امولسیون حاوی غلظت معین از گونه مشخص کتیرا در دمای محیط در نمودار 2 نشان داده شده است. همان طور که در نمودار ملاحظه می شود، نمونه های حاوی صمغ کتیرا دارای رفتار روان شونده با برش (سودوپلاستیک) هستند و با افزایش آهنگ برش، کاهش در گرانروی ظاهری امولسیون های حاوی صمغ کتیرا مشهودتر است که این رفتار به صورت طبیعی



نمودار 2. اثر غلظت (0/2 تا 0/5 % با مقیاس وزنی/وزنی) و نوع صمغ کتیرا (الف و ب) بر وابستگی گرانروی ظاهری به آهنگ برش در نمونه های امولسیون در دمای 25°C

جدول 1. شاخص‌های وابسته به مدل قانون توان برای نمونه‌های امولسیون روغن در آب (10% با مقیاس وزنی/وزنی) با دو صمغ کتیرا

<i>A.floccosus</i>				<i>A.gossypinus</i>				گونه
SD	R ²	n	m (Pa.s ⁿ)	SD	R ²	n	m (Pa.s ⁿ)	پارامترها غلظت صمغ (%)
0/05	0/999	0/63 ^d	0/2 ^a	0/441	0/997	0/4 ^d	2/97 ^a	0/5
0/06	0/999	0/7 ^c	0/14 ^b	0/42	0/996	0/44 ^c	1/42 ^b	0/4
0/08	0/999	0/75 ^b	0/06 ^c	0/31	0/996	0/52 ^b	0/63 ^c	0/3
0/05	0/999	0/83 ^a	0/02 ^c	0/16	0/997	0/63 ^a	0/2 ^d	0/2

حروف کوچک متفاوت در هر ستون برای هر گونه نشان دهنده اختلاف معنی‌داری در سطح 0/05 است.

کشش بین سطحی: همان طور که قبلاً ذکر شد از جمله علل ناپایداری ترمودینامیکی امولسیون‌ها کشش بین سطحی و بالا بودن انرژی آزاد گیبس بین دو فاز آب و روغن می‌باشد که ملکول‌های دوگانه دوست مانند امولسیفایرها با جذب بر روی میان سطح آب و روغن، کشش بین این دو فاز را کاهش داده و در پی آن پایداری امولسیون را افزایش می‌دهند. همان طور که در نمودار 4 ملاحظه می‌شود کشش بین سطحی بدون افزودن صمغ بین دو فاز آب و روغن 19/43 mN/m می‌باشد در حالی که افزودن صمغ کتیرا به ترتیب گونه اصفهان و شاهرود کشش بین سطحی را به میزان 9/77 و 6/43 mN/m کاهش می‌دهد.

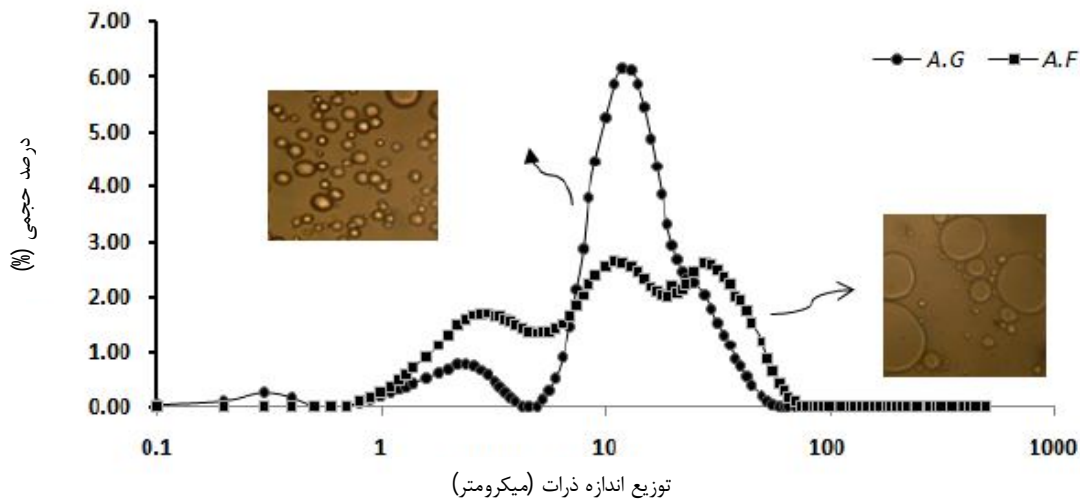
توزیع اندازه ذرات: اطلاعات مربوط به توزیع اندازه ذرات نمونه‌های امولسیون روغن در آب در حضور صمغ کتیرا *A.f* و *A.G* در جدول 2 و نمودار 3 نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان دهنده این مطلب است که میزان میانگین قطر حجمی d(4,3) در نمونه‌های حاوی صمغ کتیرای نوع شاهرود اندازه بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌های حاوی کتیرای نوع اصفهان دارد. هم چنین ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان غلظت صمغ از 0/2 تا 0/5 % با مقیاس وزنی/وزنی برای هر دو نوع کتیرا تمامی پارامترهای توصیف کننده اندازه ذرات شامل d(0/9), d(0/1), d(0/5), d(4, 3) به طور معنی‌داری کاهش یافته است.

جدول 2. تأثیر غلظت و نوع صمغ کتیرا بر شاخص‌های توصیف کننده اندازه ذرات در نمونه‌های امولسیون روغن در آب (10% با مقیاس وزنی/وزنی)

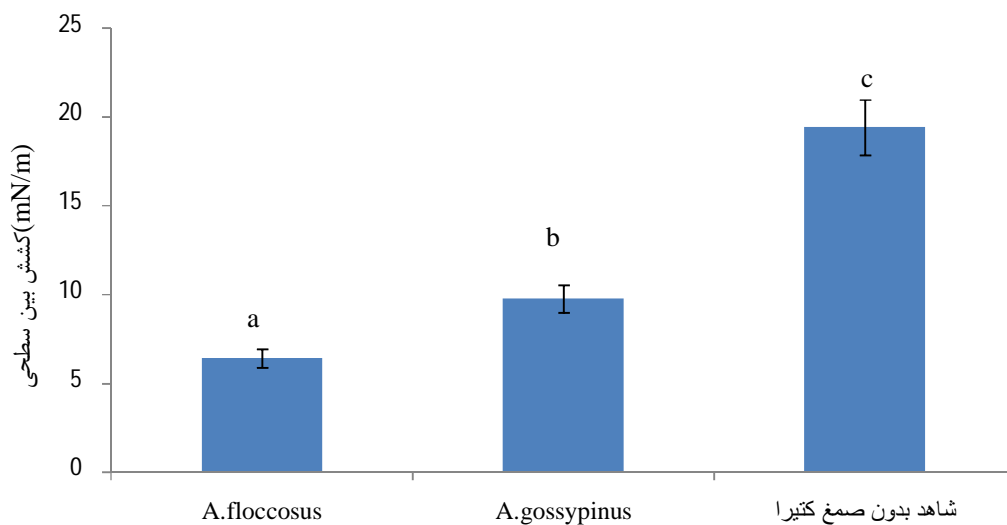
<i>A.floccosus</i>				<i>A.gossypinus</i>				گونه
0/2	0/3	0/4	0/5	0/2	0/3	0/4	0/5	غلظت
25/69 ^a	23/04 ^b	16/37 ^c	15/15 ^d	19/05 ^a	14/95 ^b	13/20 ^d	13/49 ^c	شاخص D(4,3)*
3/29 ^a	2/47 ^b	2/11 ^c	2/1 ^c	2/76 ^a	2/34 ^b	2/14 ^c	2/3 ^b	d(0/1)*
24/20 ^a	18/11 ^b	12/08 ^c	10/68 ^d	16/52 ^a	13/31 ^b	12/10 ^c	12/03 ^c	d(0/5)*
47/42 ^b	49/25 ^a	37/30 ^c	35/52 ^d	37/69 ^a	28/33 ^b	24/48 ^d	25/07 ^c	D(0/9)*
1/82	2/58	2/91	3/12	2/11	1/95	1/84	1/89	span

علامت ستاره نشانگر واحد بر حسب میکرومتر می‌باشد.

حروف کوچک متفاوت در هر سطر برای هر گونه نشان دهنده اختلاف معنی‌داری در سطح 0/05 است.



نمودار 3. اثر نوع کنیرا (*A.floccosus* و *A.gossypinus*) در غلظت 0/5% با وزنی/وزنی از صمغ، بر توزیع اندازه ذرات امولسیون های روغن در آب و تصاویر میکروسکوپی



نمودار 4. تأثیر نوع صمغ کنیرا بر کاهش کشش بین سطحی امولسیون ها با غلظت 0/5% با مقیاس وزنی/وزنی (حروف کوچک متفاوت برای هر گونه نشان دهنده اختلاف معنی داری در سطح 0/05 است)

• بحث

امولسیونی 0/99 است (جدول 1) که نشان دهنده‌ی مناسب بودن مدل قانون توان برای توصیف ویژگی‌های رئولوژیک پایای نمونه‌های مورد نظر می‌باشد. همان طور که ملاحظه می‌شود امولسیون‌ها در آهنگ برش‌های کم دارای گرانیروی ظاهری بالاتری هستند و با افزایش آهنگ برش گرانیروی ظاهری آن‌ها کاهش می‌یابد زیرا با افزایش آهنگ برش،

ویژگی‌های رئولوژیک پایا: گرانیروی ظاهری نمونه‌های امولسیون وابسته به آهنگ برش می‌باشد (نمودار 2). مطالعات پیشین علت این وابستگی به برش در نمونه‌های امولسیونی حاوی پلی ساکاریدها را ساختار بلند زنجیره اصلی هیدروکلوئید و جهت یافتن آن در طی برش بیان کردند (8)، هم چنین R^2 محاسبه شده برای تمام نمونه‌های

توزیع اندازه ذرات: یکی از خصوصیات مهم امولسیون‌ها که بر ویژگی‌های فیزیکیوشیمیایی (از جمله رفتار رئولوژیک) و در پی آن بر پایداری این سیستم‌ها تأثیرگذار است توزیع اندازه ذرات می‌باشد. آنالیز داده‌های حاصل از توزیع اندازه ذرات، اطلاعات مناسبی را در مورد مجتمع شدن قطرات امولسیون‌ها طی زمان در اختیار قرار می‌دهد. همان طور که در جدول 2 ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت صمغ کتیرای نوع اصفهان میانگین حجمی قطر (D(4,3) و مقادیر گزارش شده Span (پراکندگی حول محور میانگین) به طور معنی‌داری کاهش و در پی آن پایداری امولسیون‌ها افزایش می‌یابد. همان طور که در نمودار 3 نشان داده شده است امولسیون‌های حاوی صمغ کتیرا دارای توزیع دو پیکی (Bimodal) می‌باشند که نشان از پلی دیسپرس بودن این نمونه‌ها و حضور ذرات با اندازه‌های متفاوت در این نمونه‌ها می‌باشد. داده‌های رئولوژیکی نیز تأیید کننده این موضوع می‌باشند. پلی دیسپرس بودن امولسیون‌های حاوی صمغ کتیرا دلیل بر الحاق قطرات امولسیون و ناپایداری این سیستم‌ها نیست بلکه پلی دیسپرس بودن امولسیون‌های حاوی صمغ کتیرا، به دلیل دو جزئی بودن این صمغ است. با توجه به نتایج بدست آمده از مطالعات قبلی در خصوص ویژگی‌های ساختاری، صمغ کتیرا از دو جزء محلول و نامحلول در آب تشکیل شده است که جزء نامحلول (باسورین) دارای وزن ملکولی و شعاع بزرگ‌تری نسبت به جزء محلول می‌باشد در پی افزودن صمغ کتیرا به امولسیون، مقداری از جزء نامحلول روی میان سطح آب و روغن قرار می‌گیرد و مقادیر اضافی آن در فاز پیوسته تشکیل تجمعاتی می‌دهد که این مقادیر اضافی در فاز پیوسته باعث افزایش گرانیوی امولسیون می‌شود (32). از آنجا که مقادیر داده‌های D(4,3) (میانگین حجمی قطر) به ذرات با اندازه‌ی بزرگتر حساس‌تر است بنابراین حضور کتیرای آزاد در فاز پیوسته امولسیون بر مقادیر میانگین حجمی قطر ذرات بسیار تأثیرگذار بوده هر چند که تعداد این ذرات با قطر بسیار بزرگتر در سیستم مدل مورد بررسی بسیار اندک است.

کشش بین سطحی: همان‌طور که در نمودار 4 ملاحظه می‌شود هر دو نوع صمغ کتیرا کشش بین سطحی آب و روغن را به طور چشمگیری کاهش داده است که تأثیر کتیرای نوع شاهرود بر کاهش کشش بین سطحی بیشتر

نیروهای هیدرودینامیک طی هم زدن غالب و پیوندهای بین ذرات گسسته شده و در پی آن ویسکوزیته کاهش می‌یابد. از جمله دلایل رفتار روان شونده به برش در این مدل مورد بررسی، حضور پلی ساکارید در فاز پیوسته امولسیون و هم چنین خامه‌ای بودن امولسیون‌ها می‌باشد (33، 8). معمولاً در اکثر سیستم‌های حاوی پلی ساکاریدها در آهنگ برش‌های بالاتر، وابستگی گرانیوی ظاهری به آهنگ برش بسیار بیشتر از آهنگ برش‌های پایین‌تر است و این سیستم‌ها در آهنگ برش‌های بسیار کم دارای منحنی گرانیوی با شیب صفر می‌باشند که به آن η_0 (ویسکوزیته نیوتنی اولیه) گفته می‌شود. اما در سیستم امولسیونی حاوی صمغ کتیرا که معمولاً این صمغ از دو جزء محلول و نامحلول تشکیل شده و یا سیستم‌های ناهمگن حاوی مخلوط چند نوع پلی ساکارید گرانیوی ظاهری در آهنگ برش‌های بسیار پائین دارای شیب کم و η_0 دیده نمی‌شود (29)، که علت این حالت پلی دیسپرس بودن این سیستم‌ها است. اصولاً با افزایش غلظت صمغ ضریب قوام افزایش و اندیس جریان کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت صمغ کتیرا گرانیوی ظاهری افزایش و در پی آن تحرک قطرات کاهش، پایداری سیستم امولسیونی نیز افزایش می‌یابد. به منظور بررسی تأثیر گرانیوی ظاهری بر پایداری امولسیون‌های روغن در آب و جهت تعدیل تأثیر گرانیوی بالاتر امولسیون‌های حاوی صمغ کتیرای اصفهان نسبت به شاهرود در پایداری‌سازی، امولسیون‌ها با کتیرای شاهرود و با غلظت 1% وزنی دو برابر غلظت صمغ کتیرای اصفهان تهیه شد. گرانیوی ظاهری امولسیون‌های حاوی 1% صمغ کتیرای شاهرود در آهنگ برش $1/s$ با گرانیوی ظاهری امولسیون‌های حاوی 0/5% صمغ کتیرای گونه اصفهان در همان آهنگ برش برابر بود در حالی که امولسیون‌های حاوی 1% وزنی کتیرای شاهرود نیز تنها تا هفت روز پایدار بودند بنابراین نتایج نشان داد افزایش ویسکوزیته در نمونه‌های امولسیون حاوی صمغ کتیرا تنها عامل پایداری امولسیون‌ها نمی‌باشد. بنابراین برای یافتن سازوکار پایداری‌سازی امولسیون‌های روغن در آب با دو نوع صمغ کتیرا مذکور می‌بایستی تأثیر عوامل دیگر از جمله توزیع اندازه ذرات و کشش بین سطحی نیز در نظر گرفته شود.

امولسیون‌ها در سیستم مدل بررسی شده، تحت تأثیر غلظت و نوع صمغ قرار گرفت. با افزایش غلظت صمغ پایداری امولسیون‌ها نیز افزایش می‌یابد که داده‌های رئولوژی و اندازه ذرات نیز تأیید کننده دلیل این افزایش پایداری می‌باشد. افزودن هیدروکلئیدها به دلیل ایجاد مانع فضایی بین قطرات و به دام انداختن قطرات در شبکه سه بعدی، پایداری را افزایش می‌دهد (8). نمونه‌ی امولسیون‌ی حاوی 0/5% صمغ کتیرای گونه اصفهان تا 35 روز بعد از تولید به دوفاز شدن پایدار بود در حالی که نمونه‌ی امولسیون‌ی حاوی 0/5% صمغ کتیرای گونه شاهرود تا قبل از هفته‌ی اول بعد از تولید دو فاز شد. همان طور که مطالعات پیشین نشان داده است، این دو نوع صمغ دارای نسبت جزء محلول به نامحلول، ساختار شیمیایی، محتوی قندی متفاوتی هستند بنابراین انتظار می‌رود به دلیل تفاوت‌های مذکور این دو نوع صمغ ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، خواص عملکردی و پایداری متفاوتی داشته باشند.

سپاسگزاری

این مقاله، برگرفته از طرح پژوهشی، با عنوان "پایداری سازی امولسیون‌های روغن در آب با استفاده از سدیم کازئینات-کتیرا" بوده و نگارندگان از پشتیبانی مالی و اجرایی انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، کمیته دانشجویی و همه عزیزانی که در انجام این پروژه مشارکت داشته اند، صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

بوده در حالی که کتیرای گونه اصفهان، امولسیون‌های پایداری تولید می‌کند. بنابراین به نظر می‌رسد که بررسی سازوکار و پیش بینی پایداری با در نظر گرفتن چند متغیر وابسته میسر بوده و صرفاً اطلاعات حاصل از اندازه‌گیری کشش بین سطحی، اطلاعات دقیقی را در مورد پایداری امولسیون‌ها در اختیار قرار نمی‌دهد و جهت بررسی سازوکار پایداری سازی امولسیون‌ها می‌بایستی از داده‌های مربوط به ساختار شیمیایی صمغ، داده‌های رئولوژیکی، اندازه ذرات و کشش بین سطحی به صورت توأم استفاده کرد. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که ترکیب قندها از جمله میزان قند فوکوز و رامنوز، حضور پروتئین‌ها و بخش‌های هیدروفوب در ساختار پلی‌ساکارید نقش عمده‌ای در کاهش کشش سطحی و بین سطحی بر عهده دارد (34, 35). ذکر این نکته حائز اهمیت است که صمغ کتیرای گونه اصفهان به دلیل ساختار شیمیایی و رفتار جریانی منحصر به فرد و قدرت جذب بر روی میان سطح و کاهش کشش بین سطحی و ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین قطرات توانایی پایداری سازی امولسیون‌های روغن در آب را دارا می‌باشد.

پایداری امولسیون‌ها: اندیس پایداری به طور غیر مستقیم اطلاعاتی در مورد میزان تجمع قطرات در امولسیون‌ها طی زمان فراهم می‌کند. همان‌طور که در نمودار 1 ملاحظه می‌شود در مورد تأثیر غلظت صمغ کتیرا و زمان نگه‌داری بر پایداری امولسیون‌ها اطلاعاتی گردآوری شده است. پایداری

References

- McClements DJ. Protein-stabilized emulsions. *curr. opin. colloid interface sci* 2004;9(5):305-13.
- McClements DJ. Food emulsion, principles, practices, and techniques. Massachusetts, Amherst. 2^{ed} ed. CRC press; 2005.
- McClements DJ, Decker EA, Weiss J. Emulsion-Based Delivery Systems for Lipophilic Bioactive Components. *J Food Sci* 2007;72(8):R109-R24.
- McClements DJ, Li Y. Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components. *Adv in colloid and interface sci* 2010;159(2):213-28.
- Desplanques S, Renou F, Grisel M, Malhiac C. Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. *Food Hyd* 2012;27(2):401-10.
- Dickinson E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hyd* 2003;17(1):25-39.
- Perrechil F, Cunha R. Oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate: Influence of pH, high-pressure homogenization and locust bean gum addition. *J Food Eng* 2010;97(4):441-8.

8. Samavati V, Emam-Djomeh Z, Mohammadifar MA, Omid M, Mehdinia A. Influence of tragacanth gum exudates from specie of *Astragalus gossypinus* on rheological and physical properties of whey protein isolate stabilised emulsions. *Int J Food Sci Technol* 2011;46(8):1636-45.
9. McClements DJ, Decker EA. Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems. *J Food Sci* 2000;65(8):1270-82.
10. McClements DJ, Decker EA. Emulsion-Based Delivery Systems for Lipophilic Bioactive Components. *J Food Sci* 2007;72(8):109-24.
11. Dickinson E, Ritzoulis C. Creaming and Rheology of Oil-in-Water Emulsions Containing Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Caseinate. *J of Colloid and Interface Sci* 2000;224(1):148-54.
12. Ercelebi EA, Ibanoglu E. Influence of hydrocolloids on phase separation and emulsion properties of whey protein isolate. *J Food Eng* 2007;80(2):454-9.
13. Neiryck N, Van lent K, Dewettinck K, Van der Meeren P. Influence of pH and biopolymer ratio on sodium caseinate—guar gum interactions in aqueous solutions and in O/W emulsions. *Food Hyd* 2006;21(5-6):862-9.
14. Neiryck N, Dewettinck K, Van Der Meeren P. Influence of protein concentration and homogenisation pressure on O/W emulsifying and emulsion-stabilising properties of sodium caseinate and whey protein isolate. *Milchwissenschaft* 2009;64(1):36-40.
15. Benichou A, Aserin A, Garti N. Protein-polysaccharide interactions for stabilization of food emulsions. *J Disper Sci Technol* 2002;23(1-3):93-123.
16. Benichou A, Aserin A, Garti N. O/W/O double emulsions stabilized with WPI-polysaccharide conjugates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007;297(1-3):211-20.
17. Bouyer E, Mekhloufi G, Potier IL, Kerdaniel TdFd, Grossiord J-L, Rosilio V, et al. Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum arabic. *J of Colloid and Interface Sci* 2011;354(2):467-77.
18. Damianou K, Kiosseoglou V. Stability of emulsions containing a whey protein concentrate obtained from milk serum through carboxymethylcellulose complexation. *Food Hyd* 2006;20(6):793-9.
19. de Kruif CG, Tuinier R. Polysaccharide protein interactions. *Food Hyd* 2001;15(4-6):555-63.
20. Dickinson E. Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions. *Trends in Food Sci & Techno* 1998;9(10):347-54.
21. Garti N, Slavin Y, Aserin A. Portulaca oleracea gum and casein interactions and emulsion stability. *Food Hyd* 1999;13(2):127-38.
22. Camino NA, Pérez OE, Sanchez CC, Rodriguez Patino JM, Pilosof AMR. Hydroxypropylmethylcellulose surface activity at equilibrium and adsorption dynamics at the air-water and oil-water interfaces. *Food Hyd* 2009;23(8):2359-68.
23. Garti N, Madar Z, Aserin A, Sternheim B. Fenugreek galactomannans as food emulsifiers. *LWT-Food Sci and Techno* 1997;30(3):305-11.
24. Nakauma M, Funami T, Noda S, Ishihara S, Al-Assaf S, Nishinari K, et al. Comparison of sugar beet pectin, soybean soluble polysaccharide, and gum arabic as food emulsifiers. 1. Effect of concentration, pH, and salts on the emulsifying properties. *Food Hyd* 2008;22(7):1254-67.
25. Garti N. Hydrocolloids as emulsifying agents for oil-in-water emulsions. *J Disper Sci Technol* 1999;20(1-2):327-55.
26. Anderson D, Bridgeman M. The composition of the proteinaceous polysaccharides exuded by *Astragalus microcephalus*, *A. Gummifer* and *A. Kurdicus* -The sources of turkish gum tragacanth. *Phytochemistry* 1985;24(10):2301-4.
27. Anderson D, Grant D. The chemical characterization of some *Astragalus* gum exudates. *Food Hyd* 1988;2(5):417-23.
28. Chenlo F, Moreira R, Silva C. Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time. *J Food Eng* 2010;96(1):107-13.
29. Balaghi S, Mohammadifar MA, Zargaraan A, Gavlighi HA, Mohammadi M. Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*. *Food Hyd* 2011;25(7):1775-84.
30. Gavlighi HA, Meyer AS, Zaidel DN, Mohammadifar MA, Mikkelsen JD. Stabilization of emulsions by gum tragacanth (*Astragalus* spp) correlates to the galacturonic acid content and

- methoxylation degree of the gum. *Food Hyd* 2012;31(1):5-14.
31. Steffe JF. *Rheological methods in food process engineering*: Freeman Press; 1996.
32. Farzi M, Emam-Djomeh Z, Mohammadifar MA. A comparative study on the emulsifying properties of various species of gum tragacanth. *Int J Biol Micromoles* 2013;57:76-82
33. Samavati V, Emam-Djomeh Z, Mohammadifar MA, Omid M, Mehdinia A. Stability and rheology of dispersions containing polysaccharide, oleic acid and whey protein isolate. *J of Texture Studies* 2011;43(1):63-76.
34. Zhou J, Mopper K, Passow U. The role of surface-active carbohydrates in the formation of transparent exopolymer particles by bubble adsorption of seawater. *Limnology and Oceanography* 1998;43:1860-71.
35. Moreira R, Chenlo F, Silva C, Torres M, Díaz-Varela D, Hilliou L, et al. Surface tension and refractive index of guar and tragacanth gums aqueous dispersions at different polymer concentrations, polymer ratios and temperatures. *Food Hyd* 2012;28(2):284-90.

Effect of two types of Iranian gum tragacanth on stability and rheological properties of oil-in-water emulsion

Karimi N¹, Mohammadifar MA^{*2}, Nayebyzade K³

1-MSc in Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2-*Corresponding author: Associate prof, Dept. of Food Science and Technology, National Nutrition & Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran, E-mail:mohandif@ut.ac.ir

3- Assistant prof, Dept. of Food Science and Technology, National Nutrition & Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran,

Received 23 Jun, 2013

Accepted 16 Sept, 2013

Background and Objectives: The mechanism of stabilization of oil-in-water emulsions using natural biopolymers has been a focus of many studies. The present study emphasized the importance of using native sources or a mixture of natural biopolymers as a substitute for small molecule surfactants. It also determined the effects of different concentrations of two types of Iranian gum tragacanth on the stability, rheological properties, particle size, and interfacial tension of oil-in-water emulsions.

Materials and Methods: The emulsion stability of four concentrations (0.2%, 0.3%, 0.4%, 5/0 w/w) of two types of gum tragacanth (*Astragalus gossypinus* and *Astragalus flucosus*) was measured using emulsion stability tests. Then, to find and monitor the mechanism of stabilization, the rheological properties of the emulsions were measured using a rheometer immediately after production and 35 d after production at 25°C. Particle size distribution was determined using laser diffractometry and interfacial tension was measured using a tensiometer.

Results: The results showed that flow behavior parameters, particle size, and interfacial tension parameters were significantly affected by the concentration of gum tragacanth. The severity of this effect was influenced by the type of gum. Based on stability index data, samples containing only 5.0% *A. gossypinus* showed higher stability than for the other concentrations.

Conclusions: The use of appropriate types and concentrations of gum for oil-in-water emulsions can improve the stability of samples by affecting the physical and physicochemical properties of this model system.

Keywords: Oil-in-water emulsion, Stability, Gum tragacanth, Rheology, Particle size distribution