



مطالعه خواص ویسکوالاستیک و حرارتی صمغ دانه قدومه شیرازی (*Alyssum homolocarpum*)

محمدعلی حصاری نژاد^۱ - سیدمحمدعلی رضوی^{۲*} - آرش کوچکی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۲/۲

چکیده

در این پژوهش، خواص رئولوژیکی دینامیک، ساختاری و حرارتی صمغ دانه قدومه شیرازی به عنوان تابعی از دما (85°C و 5°C) و غلظت ($1/5$ ، 2 ، 3 و 7 w/v٪) مورد بررسی قرار گرفت. اثر سرعت های حرارت دهی بر رئولوژی صمغ دانه قدومه شیرازی در تنش های دینامیکی با دامنه نوسان کم مطالعه شد. با توجه به نتایج بدست آمده در آزمون کرنش متغیر، ناحیه ویسکوالاستیک خطی تا کرنش های بیش از ۱٪ ادامه داشت و جزء الاستیک همواره بزرگتر از جزء ویسکوز بود. آزمون فرکانس متغیر نشان داد این صمغ جزء ژل های ضعیف بوده و مدول الاستیک (G') در تمام دامنه فرکانس و غلظت ها و دماهای مورد بررسی، همواره بزرگتر از مدول ویسکوز (G'') و تا حدی وابسته به فرکانس بود و با افزایش غلظت، افزایش می یافت. مدول کمپلکس (η^*) رابطه خطی با فرکانس دارد. همچنین در این تحقیق تأثیر دما بر تشکیل ژل صمغ طی فرایندهای گرم کردن ($85-5^{\circ}\text{C}$) و سرد کردن ($5-85^{\circ}\text{C}$) بررسی شد و مشخص شد که قدرت محلول های صمغ دانه قدومه شیرازی طی مرحله سرد کردن بیشتر از مرحله گرم کردن می باشد. صمغ دانه قدومه شیرازی در غلظت های بالاتر از ۲/۵٪ قادر به تشکیل ژل بود و به عنوان یک ژل برگشت ناپذیر حرارتی مشاهده شد. دمای تشکیل ژل با افزایش غلظت افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: رئولوژی دینامیک، ژل، صمغ دانه قدومه شیرازی، ویسکوالاستیک.

مقدمه

صورت همزمان، هم رفتار شبه جامد (الاستیک) و هم رفتار شبه مایع (رفتار جریان) از خود نشان می دهد. شاید بتوان گفت که تمامی مواد غذایی (جامد و مایع) چنین رفتاری دارند، ولی در عمل به موادی ویسکوالاستیک اطلاق می شود که میزان هر دو ویژگی جامد و مایع در آن موجود باشد. بسیاری از مواد غذایی شامل ژل ها و محلول های غلیظ پلی ساکارییدی را می توان در زمره مواد ویسکوالاستیک طبقه بندی نمود. خصوصیات رئولوژیکی را می توان به وسیله پارامترهای ویسکوز و الاستیک تعیین نمود که این کار با استفاده از اندازه گیری های نوسانی به وسیله رئومتر انجام می شود (Rao, 1999).

جنس *Alyssum* دارای حدود ۱۷۰-۱۰۰ گونه از گیاهان گلدار در خانواده Cruciferae می باشد. این گیاه، بومی مصر، عربستان، عراق، ایران و پاکستان است. دانه قدومه شیرازی (*Alyssum homolocarpum*) از عدس کوچک تر، پهن و صورتی کم رنگ، دارای پوشش مشخص موسیلاژی است که در کناره های دانه به صورت باله کوتاه و سفید رنگ مشهود می باشد. طول دانه در حدود ۲/۵-۱/۵ mm می باشد. قدومه شیرازی عمدتاً برای محتوای موسیلاژی آن که به هنگام خیساندن در آب تولید می شود؛ مورد

طبق تعریف، رئولوژی مطالعه علم تغییر شکل و جریان مواد می باشد (Rao, 1999). علم رئولوژی کاربردهای زیادی در زمینه پذیرش مصرف کننده، فرایند و انتقال مواد غذایی دارد (Barbosa-Cánovas et al., 1996). داده های رئولوژیکی در ارزیابی کیفیت محصولات، محاسبات مهندسی و طراحی فرایند مورد نیاز بوده (Sahin et al., 2005) و آزمون های رئولوژیکی ابزار بسیار قدرتمندی برای توصیف ساختمان طبیعی و خواص محصولات غذایی هستند (Barbosa-Cánovas et al., 2002). صمغ ها، کلوئیدهای آبدوست، هیدروکلوئیدها و موسیلاژها، پلیمرهای هیدروفیل با وزن مولکولی بالا هستند که در صنعت جهت بهبود بافت، طعم و زمان ماندگاری مواد غذایی به کار می روند (Glicksman, 1982).

رفتار ویسکوالاستیک به رفتاری گفته می شود که در آن ماده به

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکترا، استاد و دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

(*- نویسنده مسئول : Email: s.razavi@um.ac.ir)

(4°C) به مدت یک شبانه روز حفظ شد تا هیدراسیون کامل مولکول های صمغ صورت گیرد. بعد از تهیه نمونه ها، آزمون های رئولوژیکی دینامیکی بر روی آن ها انجام گردید.

آزمون های رئولوژی دینامیک

اندازه گیری پارامترهای رئولوژیکی نوسانی (دینامیک) با استفاده از رئومتر پارافیزیکا (مدل MCR 301، شرکت Anton paar، کشور آلمان) انجام پذیرفت. این رئومتر مجهز به هندسه دو صفحه موازی با قطر ۵۰ میلی متر و فاصله دو صفحه (Gap میلی متر) می باشد. همچنین از نرم افزار Rheoplus/32, version V3.40 جهت تعیین داده های آزمون و محاسبه پارامترهای رئولوژیکی شامل مدول های الاستیک، ویسکوز، ویسکوزیته کمپلکس و تانژانت زاویه فاز استفاده شد. تمام آزمون ها در سه تکرار انجام شد و میانگین و انحراف معیار استاندارد داده ها با استفاده از نرم افزار میکروسافت اکسل ۲۰۰۷ بدست آمد.

آزمون های کرنش متغیر

در ابتدا به منظور تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی (LVE) محلول های صمغ دانه های قدومه شیرازی، منحنی آزمون های کرنش متغیر با استفاده از تابع دامنه نوسانی کم (تغییر شکل) دستگاه رئومتری بدست آمد تا کرنش لازم برای انجام آزمون های فرکانس متغیر و دما متغیر در ناحیه خطی ویسکوالاستیک نمونه مورد آزمایش مشخص گردد. برای این منظور در آزمون های برشی نوسانی، منحنی های مدول الاستیک (G') یا مدول ویسکوز (G'') برحسب افزایش دامنه نوسان (کرنش یا تنش) به منظور تعیین ناحیه مستقل از کرنش (ویسکوالاستیک خطی) در هر غلظت رسم گردید. دمای صفحه پایینی با بکارگیری سیستم کنترل شد و آزمایشات با تغییر کرنش برشی در محدوده ۰/۰۱ تا ۱۰۰٪ در یک فرکانس زاویه ای ثابت ۱ Hz و در دو دمای ۵ و 85°C انجام گرفت. برای کاهش تبخیر و حفظ یکنواختی دما در حالت فعال در طی آزمون، نمونه ها با یک ژاکت محافظ (هود اختصاصی دستگاه) پوشیده شدند. به منظور جلوگیری از تبخیر نمونه لایه نازکی از روغن سیلیون با ویسکوزیته پایین، در فضای لبه نمونه نیز ریخته شد.

آزمون های فرکانس متغیر

بعد از تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی، در مرحله بعد تعیین طیف مکانیکی و ویژگی های ویسکوالاستیک محلول های صمغ دانه های قدومه شیرازی، با بکارگیری آزمون فرکانس متغیر در محدوده فرکانس زاویه ای ۱۰۰ تا ۰/۰۱ هرترز در ناحیه ویسکوالاستیک خطی صورت گرفت.

آزمون فرکانس متغیر رفتار ویسکوز و الاستیک ماده را با تغییر

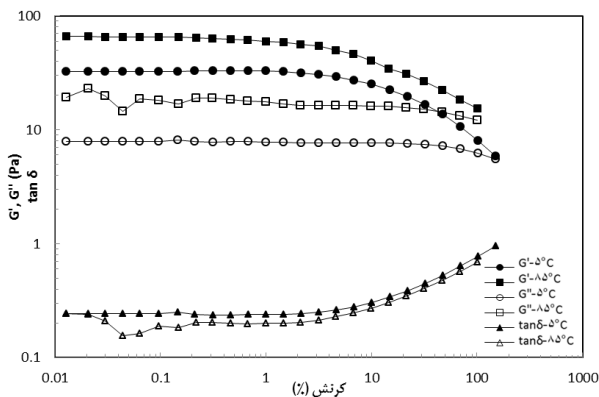
استفاده قرار می گیرد (Koocheki et al., 2010). شرایط بهینه استخراج صمغ از دانه قدومه شیرازی با استفاده از طرح مرکب مرکزی درجه دوم (CCD) یا روش سطح پاسخ (RSM) گزارش شده است (Koocheki et al., 2010). در این تحقیق اثر دما ($25-85^{\circ}\text{C}$)، pH (۴-۱۰) و نسبت آب به دانه (۲۰:۱ تا ۶۰:۱) بر راندمان استخراج، خلوص (مقدار پروتئین)، ویسکوزیته ظاهری، ضریب قوام و شاخص رفتار جریان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که رفتار این صمغ، به صورت شل شونده با برش بوده و بهترین مدل برای توصیف رفتار رئولوژیک آن، مدل چند جمله ای درجه دوم است (Koocheki et al., 2010). تاکنون پژوهش منتشر شده ای پیرامون خواص رئولوژیکی دینامیک این صمغ بومی جدید صورت نگرفته است؛ لذا هدف اصلی این تحقیق، تعیین خواص ویسکوالاستیک صمغ دانه قدومه شیرازی و بررسی وابستگی آن به غلظت، دما و نیز وابستگی تشکیل ژل به سرعت حرارت دهی در غلظت های مختلف این صمغ بوده است.

مواد و روش ها

استخراج صمغ و آماده سازی نمونه ها

دانه های قدومه شیرازی از یک داروخانه گیاهی (عطاری) در شهر مشهد تهیه شد. دانه ها به طور دستی و جهت حذف تمام ذرات خارجی نظیر سنگ ریزه، خار و خاشاک و سایر دانه ها به دقت تمیز شدند. دانه های تمیز شده در کیسه های پلاستیکی بسته بندی شده و تا زمان استخراج صمغ در مکان خشک و خنک نگهداری شدند. استخراج صمغ دانه قدومه شیرازی از دانه کامل و با استفاده از آب مقطر تحت شرایط بهینه استخراج در دمای 36°C ، pH معادل ۴ و نسبت آب به دانه ۱:۴۰ به مدت یک ساعت صورت گرفت (Koocheki et al., 2010). سپس صمغ توسط سه حجم الکل ۹۶ درجه رسوب داده شد. رسوبات بدست آمده از ناخالصی های دیگر جدا شد و پس از آبگیری کامل مجدداً در آب مقطر حل گردید. محلول تهیه شده به مدت یک شبانه روز در یخچال نگهداری شد و پس از آن با استفاده از آن و در دمای 40°C خشک گردید. در انتها صمغ خشک شده آسیاب و پس از عبور از صافی، بسته بندی و در شرایط خشک و خنک نگهداری گردید (Koocheki et al., 2010). از پودر صمغ دانه های قدومه شیرازی جهت تهیه محلول های وزنی-حجمی استفاده شد. محلول های صمغ دانه قدومه شیرازی در ۴ سطح غلظت ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ w/v٪ با استفاده از آب مقطر دیونیزه حاوی ۰/۰۲ درصد سدیم آزاید (به عنوان جلوگیری کننده از رشد میکروبی و نگهدارنده) تهیه شدند. سپس محلول ها به مدت یک شبانه روز بر روی مخلوط کن غلظکی (شیکر) نگه داشته شد تا فرایند جذب آب و انحلال صمغ تکمیل گردد. سپس در یخچال (با دمای

وارد به محصول هنگام حمل و نقل نیز می‌باشد. تنش متناظر با این کرنش را می‌توان به عنوان معیاری از تنش تسلیم (تنشی که منجر به اولین تغییرات غیر خطی در ساختار می‌شود) در نظر گرفت (عالم زاده و همکاران، ۱۳۸۹). در کرنش بحرانی، ساختمان شبکه ای شروع به متلاشی شدن می‌کند، بنابراین کرنش بحرانی به عنوان یک نماد، توانایی تغییر شکل سیستم (یا گذار از رفتار شبه جامد به شبه مایع) را نیز بیان می‌کند. در این آزمون، با افزایش بیشتر کرنش، مدول‌های الاستیک و ویسکوز نقطه تلاقی دارند که این نقطه تلاقی شاخص مناسبتری برای تعیین نقطه تسلیم می‌باشد (Knudsen *et al.*, 2006). از آنجا که با کاهش غلظت ماده، رفتار سیالیت تقویت می‌شود و انجام آزمایشات در این غلظت منجر به نوسانات زیادی در مدول‌های الاستیک و ویسکوز می‌گردد و از سویی برای انجام آزمایشات بعدی، بخصوص آزمون فرکانس متغیر زمان بسیار زیادی مورد نیاز است، لذا مقدار کرنش ۰/۰۲٪ که در محدوده خطی منطقه ویسکوالاستیک ماده قرار دارد، برای آزمون فرکانس متغیر و کرنش ۰/۲٪ برای آزمون دما متغیر انتخاب شد.



شکل ۱- آزمون دامنه نوسانی (CSD) صمغ دانه قدومه شیرازی در غلظت ۳٪ و فرکانس ۱ هرتز، در دو دمای ۵°C و ۸۵°C

علاوه بر استفاده از این منحنی‌ها برای تعیین ناحیه خطی، می‌توان از آنها برای تمایز بین مقاومت مکانیکی نمونه‌ها برای مثال ژل‌های قوی و ضعیف نیز استفاده کرد. ناحیه ویسکوالاستیک خطی، خود می‌تواند به عنوان یک ویژگی ماده مطرح باشد. در آزمون کرنش متغیر، ژل‌های قوی بیشتر از ژل‌های ضعیف در ناحیه خطی باقی می‌مانند (Steff, 1996)، به عبارت دیگر در ژل‌های قوی در دامنه کرنش بالاتری تغییرات مدول‌ها خطی است. همچنین محدوده خطی برای محلول‌های رقیق کمتر از محلول‌های نیمه رقیق و آن هم کمتر از ژل‌هاست. اگر میزان کرنش در ناحیه خطی حداکثر به ۰/۱ برسد، این یک ژل کلئیدی (ضعیف) بوده و کرنش برابر ۱ یا بزرگتر از آن مربوط به ژل بیوپلیمری (قوی) می‌باشد (Clark *et al.*, 1987).

فرکانس مشخص می‌کند. آزمون‌های کرنش متغیر نشان داد که ناحیه ویسکوالاستیک خطی تا کرنش‌های بیش از ۱٪ ادامه دارد، لذا در این مرحله از آزمون‌ها، کرنش ۰/۰۲٪ برای آزمون‌های فرکانس متغیر در تمام غلظت‌های صمغ دانه‌های قدومه شیرازی انتخاب شد. این آزمون‌ها در دو دمای ثابت ۵°C و ۸۵°C تحت کرنش ثابت انجام گرفت و مقادیر مدول‌های الاستیک، ویسکوز و ویسکوزیته کمپلکس و تانژانت زاویه فازی بدست آمد. این منحنی‌ها برای مقایسه مواد مختلف مفید می‌باشند و به جهت اهمیتی که در مطالعه خصوصیات ویسکوالاستیک ماده دارند به اثر انگشت معروف می‌باشند.

آزمون‌های دما متغیر

آزمون دما متغیر در کرنش و فرکانس ثابت به منظور بررسی اثر دما روی تشکیل ژل و بررسی رفتار ژل‌ها صورت می‌گیرد. برای این منظور، روش لی و همکاران (۲۰۰۶) با تغییرات اندکی به ترتیب ذیل مورد استفاده قرار گرفت (Li *et al.*, 2006).

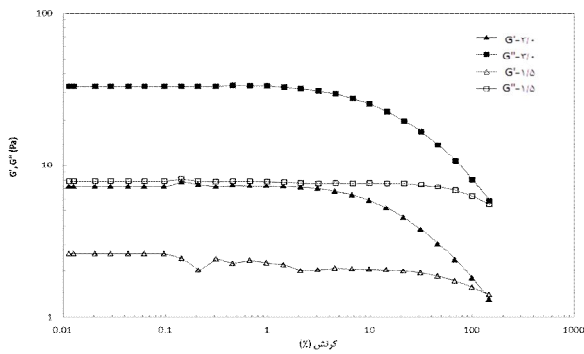
نمونه‌ها در دمای ۵°C به مدت ۱۰ دقیقه قبل از انجام آزمایشات حفظ شدند. آزمون دما متغیر در چهار مرحله شامل: افزایش دما از ۵°C تا ۸۵°C با سرعت‌های ۱، ۵ و ۱۰°C/min، حفظ دما در ۸۵°C به مدت ۲۰ دقیقه و سپس کاهش دما با همان سرعت افزایش دما از ۸۵°C تا ۵°C در نهایت ثابت نگه داشتن دما در ۵°C به مدت ۲۰ دقیقه (تحت فرکانس ثابت ۱ Hz و کرنش ثابت ۰/۲٪) انجام شد و داده‌های مدول‌های الاستیک، ویسکوز و زاویه فازی به عنوان تابعی از تغییرات دما یا زمان استخراج گردید.

نتایج و بحث

آزمون‌های رئولوژیکی دینامیک

آزمون‌های کرنش متغیر

خواص رئولوژیکی محلول صمغ‌ها به عوامل بسیاری مانند غلظت، دما، درجه پراکندگی و انحلال بستگی دارد (Guo *et al.*, 2008; Marcotte *et al.*, 2001a,b; Rao *et al.*, 1982). بنابراین برای تعیین خواص رئولوژیکی صمغ دانه قدومه شیرازی، اثر غلظت و دما مورد بررسی قرار گرفت. پیش از ارزیابی خواص ویسکوالاستیک نمونه‌ها، تعیین ناحیه خطی ویسکوالاستیک (LVE) ضروری می‌باشد. ناحیه خطی ویسکوالاستیک ناحیه ای است که هر سه مقدار مدول‌های الاستیک، ویسکوز و زاویه فازی مستقل از مقدار کرنش باشند، سپس در کرنشی خاص مشهور به کرنش بحرانی به صورت آشکاری شروع به کاهش یافتن می‌کند (شکل ۱). تعیین کرنش متناظر با پایان محدوده خطی ویسکوالاستیک، معیاری از میزان قدرت ساختمانی یا قابلیت حفظ شکل به تنش‌های مکانیکی



شکل ۲- آزمون دامنه نوسانی (CSD) صمغ دانه قدومه شیرازی در غلظت های ۱/۵ و ۳٪ و فرکانس ۱ هر تیز، در دمای ۵°C

آزمون فرکانس متغیر

داده های حاصل از آزمون فرکانس متغیر برای دسته بندی رفتار دیسپرسیون ها بکار می رود. در این آزمون، دیسپرسیون ها به چهار گروه متداول محلول های رقیق، سیستم شبکه به هم پیچیده (محلول های غلیظ)، ژل ضعیف و ژل قوی تقسیم می شوند (Clark *et al.*, 1996; Steff, 1987; *al.*, 1987). در شکل ۳، تغییرات مدول های الاستیک (G') و ویسکوز (G'') صمغ قدومه شیرازی به عنوان تابعی از فرکانس در غلظت های مختلف و دماهای ۵ و ۸۵°C نشان داده شده است. مدول الاستیک مقدار انرژی ذخیره شده در مواد طی هر سیکل تغییر شکل و مدول ویسکوز مقدار انرژی از دست رفته در هر سیکل تغییر شکل را نشان می دهد. نتایج ارائه شده در شکل ۳ نشان می دهند که رفتار ویسکوالاستیک از نوع ژل ضعیف است. ژل های ضعیف G' بالاتر از G'' داشته و هر دو مدول آن به طور موازی با یکدیگر تغییر می کنند (Clark *et al.*, 1987) و هر دو مدول وابستگی کمی به فرکانس دارند. ضمناً مقدار G' در ژل های ضعیف کمتر از ده برابر G'' می باشد. بنابراین صمغ دانه قدومه شیرازی در تمام سطوح غلظت مورد آزمون، به عنوان یک ژل ضعیف عمل می کند. با این حال محلول صمغی در غلظت های کمتر شبکه زلی ضعیف تر از محلول های با غلظت بالاتر تشکیل می دهند؛ که این می تواند به دلیل افزایش تعداد نقاط اتصال شاخه های پلیمر در غلظت های بالا باشد (Simas-Tosin *et al.*, 2010). همچنین در توضیح آن می توان گفت که در کمترین غلظت، تعداد زیادی نقاط بین مولکولی وجود دارد که نمی توانند در اتصالات عرضی غیرکوالانس بین مولکولی شرکت کنند (Murphy, 1995; Ross-Morris, 1995; Rincón *et al.*, 2009). مطابق جدول ۱، وقتی غلظت از ۲/۵ به ۳٪ افزایش می یابد، فقط کمی قدرت ژل افزایش می یابد که مبین این است که حداکثر نقاط اتصال شکل گرفته است. مشابه همین پدیده که با افزایش غلظت صمغ، قدرت ژل افزایش می یابد برای صمغ های کارایا (*Sterculia* sp) و *S. striata* (de Brito *et al.*, 2005)

معمولاً ناحیه خطی ویسکوالاستیک بسیاری از مواد غذایی در محدوده کرنش ۰/۱-۲٪ قرار می گیرد (Heldman *et al.*, 2007). مطابق نتایج بدست آمده (شکل ۱)، مدول الاستیک برای صمغ قدومه شیرازی در مقداری حدود ۱٪ و برای غلظت های بالا در مقادیری بیش از ۱٪ ثابت می ماند؛ که این مقدار با افزایش غلظت صمغ، به کرنش های بیشتر، افزایش می یابد. بنابراین محلول هیدروکلوئیدی صمغ دانه های قدومه شیرازی، به عنوان یک ژل بیوپلیمری نسبتاً ضعیف مطرح می باشند. هرچه G' بزرگتر از G'' باشد، حالت شبه جامد بیشتری از ماده را نشان می دهد که بیانگر الاستیسیته و قابلیت ذخیره انرژی بیشتر ماده می باشد (Rao, 1999). وابستگی G' و G'' به تنش/کرنش و در نتیجه به مقدار تنش/کرنش بحرانی عامل مفید و موثری جهت مطالعه ساختار نمونه های مختلف می باشد (Clark *et al.*, 1987; Gue *et al.*, 2009).

با توجه به اطلاعات بدست آمده از آزمون های کرنش متغیر در دماها و غلظت های مختلف این صمغ دانه قدومه شیرازی می توان دریافت که با افزایش غلظت صمغ، مقدار هر دو مدول الاستیک و ویسکوز افزایش یافته و فاصله بین دو مدول نیز بیشتر می شود، که نشان دهنده افزایش قدرت صمغ و سفت تر شدن شبکه تشکیل شده است (شکل ۲). اثر افزایش دما نیز مانند اثر افزایش غلظت می باشد و با افزایش دما از ۵ به ۸۵°C مقاومت ساختمانی محلول صمغی در غلظت ثابت، افزایش می یابد (شکل ۱).

تأثیر غلظت صمغ دانه قدومه شیرازی روی مدول های الاستیک و ویسکوز در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت صمغ از ۱/۵٪ به ۳٪ مقدار مدول های الاستیک، ویسکوز و ویسکوزیته کمپلکس افزایش نشان دادند. علاوه بر این، مدول الاستیک در تمامی غلظت ها بزرگتر از مدول ویسکوز بود و با افزایش غلظت، هر دو مدول افزایش یافتند. همانطور که در شکل های ۱ و ۲ مشاهده می شود، مدول های الاستیک و ویسکوز با افزایش کرنش به بیش از ۱ درصد، کاهش می یابند و به صفر میل می کنند. پس از تعیین مقدار کرنشی که پایین تر از آن رفتار ماده خطی است، لازم است تا آزمون های فرکانس متغیر در همین ناحیه ویسکوالاستیک خطی انجام گیرد.

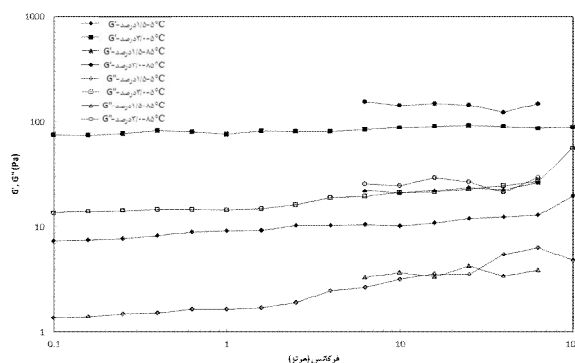
به طور نظری برای انجام آزمون های دینامیک، تغییر شکل های کوچک در فرکانس های کم توصیه می شود تا کمترین آسیب به ساختار شبکه ای ژل وارد آید (Shinya Ikeda *et al.*, 2003). در این پژوهش نیز برای اطمینان از حداقل آسیب در ساختمان شبکه ای محلول صمغ، تمامی آزمون های فرکانس متغیر در کرنش ۰/۰۲ درصد انجام گرفتند. این مقدار مشابه مقدار کرنش ناحیه ویسکوالاستیک خطی هیدروکلوئیدهای دیگر مانند نشاسته ذرت (Alloncle *et al.*, 1991) بود.

دریافت که صمغ دانه قدومه شیرازی رفتار جریان وابسته به تنش برشی نشان داد. اگرچه لگاریتم ویسکوزیته کمپلکس با لگاریتم فرکانس در دامنه ۱۰۰-۰/۱ هرتز رابطه خطی دارد و لگاریتم ویسکوزیته کمپلکس به طور خطی با افزایش لگاریتم فرکانس زاویه ای کاهش می‌یابد. شیب‌های این نمودار برای تمامی غلظت‌ها و در تمام دماهای مورد آزمون با استفاده از نرم افزار رتوپلوس اندازه گیری شد و متوسط مقادیر شیب خط (جدول ۱) بیشتر از ۰/۷۶- مشاهده شده برای پلی ساکاریدهای نامنظم که با حصار توپولوژی برهم کنش می‌کنند، بدست آمده است (Morris, 1990). نتایج مشابهی نیز برای صمغ‌های گزانتان و مواد مشابه که شبکه‌های ژلی ضعیف را با تجمع ضعیف ساختمان‌های مولکولی منظم در محلول تشکیل می‌دهند، گزارش شده است (Haque et al., 1993; Morris, 1990; Robinson et al., 1991; Ross-Murphy et al., 1983). به بیان دیگر، ویسکوزیته دینامیک مرکب (η^*) با افزایش فرکانس، به صورت خطی در مقیاس لگاریتمی- لگاریتمی، با مقدار شیبی برابر ۰/۸۱- (برای ۲٪ در دمای ۵°C) و ۰/۸۵- (برای ۱/۵٪ در دمای ۸۵°C) کاهش یافت (جدول ۱)؛ این مقادیر بسیار نزدیک به مقداری است که Morris (۱۹۹۰) گزارش کرده است. موریس این مقدار را برای توصیف ویژگی‌های ژل ضعیفی بیان کرد که در آن جا ژل مورد نظر از طریق درهم فرورفتن و گره خوردن زنجیره‌های حلقوی بی نظم و منعطف تشکیل شده بود (Morris, 1990). همچنین بر اساس داده‌های جدول ۱ می‌توان دریافت که با افزایش غلظت صمغ، افزایش در مقادیر مدول‌های ذخیره و ویسکوز مشاهده گردید (Medina-Torres et al., 2000).

با افزایش غلظت صمغ دانه قدومه شیرازی از ۱/۵ تا ۳٪، برای مثال در فرکانس ثابت ۱ هرتز در دمای ثابت ۵°C، مدول الاستیک از حدود ۱۲/۶ به ۸۴ پاسکال افزایش یافت. ساختار ژل ضعیف قدومه شیرازی مشابه ژل ضعیف گزانتان بود که توسط اتصالات کم و محکم زنجیره‌های پلی ساکاریدی منظم تشکیل می‌شود. این رفتار با یافته‌های مربوط به سایر هیدروکلوئیدها نیز مطابقت دارد (Alloncle et al., 1991; Kim et al., 2006; Farahnaky et al., 2010; Ge et al., 2009).

یکی از ویژگی‌های ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک توسط تانژانت دلنا توضیح داده می‌شود که به طور مستقیم از نسبت G'/G'' بدست می‌آید. $\tan\delta < 1$ نشان دهنده رفتار الاستیک بیشتر و $\tan\delta > 1$ نشان دهنده رفتار ویسکوز بیشتر می‌باشد. تانژانت اتلاف مستقیماً مرتبط با نسبت انرژی اتلافی در یک مرحله به انرژی ذخیره شده در هر سیکل می‌باشد. بیشینه اختلاف فاز ۹۰° بوده که مربوط به سیالات نیوتنی می‌باشد و کمینه آن مربوط به جامد هوکین است که معادل صفر درجه می‌باشد. برای مواد ویسکوالاستیک مقدار تانژانت اتلاف چیزی بین این دو مقدار می‌باشد.

دیسپرسیون آبی صمغ C.Odorata (Rincón et al., 2009) نیز مشاهده گردیده است.



شکل ۳- نمودار مدول الاستیک (G') و مدول ویسکوز (G'') در برابر فرکانس صمغ قدومه شیرازی (در غلظت‌های ۱/۵ و ۳٪ در کرنش ۰/۰۲ درصد و در دو دمای ۸۵ و ۵°C)

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، مدول الاستیک مقداری افزایش و مدول ویسکوز کاهش می‌یابد و در دامنه فرکانس مورد مطالعه، مدول‌های G' و G'' یکدیگر را قطع نکرده و مقدار مدول الاستیک بیشتر از مدول ویسکوز است و وابستگی به فرکانس کمی نشان می‌دهند. همچنین در تمام دماهای مورد آزمون نیز همواره G' بالاتر از G'' می‌باشد؛ این بدین معنی است که دیسپرسیون‌ها می‌توانند رفتار ژل ضعیف را حتی در دماهای بالا نشان دهند و ساختار آن‌ها نسبت به تغییرات دما حساسیت زیادی ندارد و می‌تواند خود را حفظ نماید. اما با افزایش دما اختلاف دو مدول بیشتر شده و قدرت ژل کمی افزایش می‌یابد. این نوع رفتار توسط سایر پژوهشگران برای صمغ کاپاکاراجینان (Fernandes et al., 2001; Ikeda et al., 1991)، صمغ ژلان (Miyoshi et al., 1994; Rodríguez-Hernández et al., 2003)، مخلوط کاپاکاراجینان/ لوبیای آفاقا (Andrade et al., 2000; Chronakis et al., 1999)، ژل پسیلیوم (Farahnaky et al., 2010) و برای محلول صمغ اسفرزه (Gue et al., 2009) نیز گزارش شده است. این افزایش جزئی مقادیر G' و G'' با فرکانس در حالی که به طور موازی با هم هستند، احتمالاً مربوط به "نقایص شبکه" نظیر آویزان بودن انتهای زنجیره پلیمری، به هم تنیدگی به تله افتاده و وجود حلقه می‌باشد (Ross-Murphy, 1994).

جدول ۱ داده‌های مدول الاستیک (G')، مدول ویسکوز (G'')، ویسکوزیته مرکب (η^*) و تانژانت اتلاف ($\tan\delta$) را در فرکانس ۱ هرتز و در دو دمای ۵ و ۸۵°C و نیز شیب منحنی ویسکوزیته مرکب صمغ قدومه شیرازی نشان می‌دهد. همانطور که می‌دانیم η^* مقدار مقاومت در برابر جریان را نشان می‌دهد. با ملاحظه این جدول می‌توان

جدول ۱- مدول الاستیک (G')، مدول ویسکوز (G'') و ویسکوزیته مرکب (η^*) صمغ قدومه شیرازی به عنوان تابعی از غلظت و دما (در فرکانس ۱ هرتز)

شیب η^*	$\tan\delta$	η^* (Pa.s)	G'' (Pa)	G' (Pa)	غلظت (%w/v)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
0.01 ± 0.0094	0.01 ± 0.0048	0.3 ± 0.140	0.5 ± 0.06	$1.4 \pm 0.12/60$	۱/۵	۵
0.01 ± 0.0081	0.01 ± 0.0033	0.3 ± 0.064	$0.9 \pm 0.07/81$	$3.1 \pm 0.23/50$	۲	
0.01 ± 0.0089	0.01 ± 0.0019	0.4 ± 0.098	$1.1 \pm 0.11/90$	$5.1 \pm 0.16/40$	۲/۵	
0.01 ± 0.0092	0.01 ± 0.0022	0.3 ± 0.14	$1.8 \pm 0.19/20$	8.5 ± 0.84	۳	
0.01 ± 0.0085	0.01 ± 0.0014	0.3 ± 0.052	1.3 ± 0.028	$3.2 \pm 0.21/90$	۱/۵	۸۵
0.01 ± 0.0099	0.01 ± 0.0013	0.3 ± 0.040	$0.9 \pm 0.05/15$	4.8 ± 0.37	۲	
0.01 ± 0.003	0.01 ± 0.0016	0.4 ± 0.055	0.5 ± 0.056	$7.5 \pm 0.53/20$	۲/۵	
0.01 ± 0.0011	0.01 ± 0.0016	$0.6 \pm 0.25/20$	$1.4 \pm 0.25/60$	9.6 ± 1.56	۳	

دمایی مورد مطالعه، $G' > G''$ و نسبت دو مدول (تانژانت اتلاف) بزرگتر از ۰/۱ بود (جدول ۱)، بنابراین ژل بسیار ضعیفی داریم که این مطلب در مورد ژل اسفرزه (Farahnaky et al., 2010) نیز مشاهده گردید. طبق نظریه دینامیک پلیمر، برای یک سیال شبه مایع، وابستگی فرکانس به مدول الاستیک رابطه قانون توان را نشان می‌دهد (Ferry, 1980). بر این اساس، وابستگی بین مدول الاستیک و ویسکوز با فرکانس را می‌توان به صورت معادله قانون توان به صورت ذیل نمایش داد:

$$G' = K' \cdot \omega^n \quad (۱)$$

$$G'' = K'' \cdot \omega^n \quad (۲)$$

که در این معادله، ω فرکانس نوسان (Hz)، k' و k'' عرض از مبدا و n' و n'' شیب منحنی لگاریتم مدول های الاستیک و ویسکوز می‌باشند. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود ضریب همبستگی شاخص های معادله توان برای مدول های الاستیک و ویسکوز بالا می‌باشد. نتایج نشان داده شده بیان می‌کند که دما و غلظت، تغییرات آشکاری بر ویژگی های دینامیک این صمغ دارد.

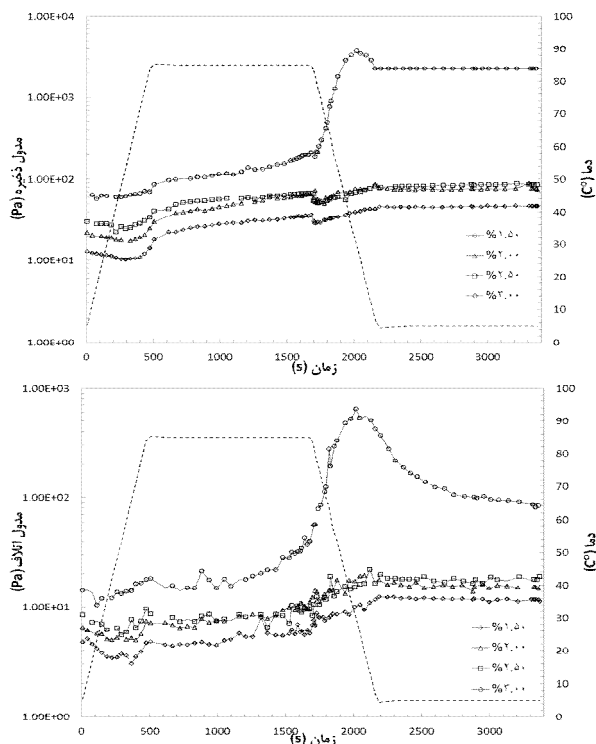
مقادیر تانژانت اتلاف برای سیستم های پلیمری مختلف متفاوت است به طوری که برای محلول های (مایعات) رقیق عددی بسیار بالا بوده، برای پلیمرهای (جامدات) آمورف در حدود ۰/۲ تا ۰/۳، برای پلیمرهای شیشه ای کریستالی و ژل ها بسیار کم و در حدود ۰/۰۱ می‌باشد. ارزش مقداری بالای دلتا در فرکانس های پایین نشان دهنده تمایل بیشتر به رفتار شبه سیال برای محلول های رقیق و یا غلیظ در نسبت های تغییر شکل کم می‌باشد (Steff, 1996).

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، تانژانت اتلاف این صمغ کمتر از یک بوده و نشان می‌دهد که این دیسپرسیون ها دارای رفتار الاستیک بیشتری نسبت به رفتار ویسکوز هستند. این مطلب مشابه نتیجه ای است که برای صمغ هایی چون پسلیوم (Farahnaky et al., 2010) بدست آمده است. با افزایش غلظت صمغ، رفتار الاستیک صمغ غالب تر می‌گردد. همچنین در دمای بالاتر دارای قدرت الاستیسیته بالاتری نسبت به دمای کمتر می‌باشد. همچنین در بررسی مدول های دینامیک صمغ دانه قدومه شیرازی در آزمون فرکانس متغیر، مشخص گردید که چون همواره در تمام دامنه

جدول ۲- مقادیر n' ، n'' ، k' و k'' برای صمغ دانه قدومه شیرازی به عنوان تابعی از دما و غلظت

غلظت (%)	دما ($^{\circ}\text{C}$)	$G' = K' \cdot \omega^n$			$G'' = K'' \cdot \omega^n$		
		n'	K'	R^2	n''	K''	R^2
۱/۵	۵	۰/۰۸	۸/۹۷	۰/۹۷	۰/۲۲	۱/۹۳	۰/۹۱
۲/۰	۵	۰/۱۱	۱۹/۷۸	۰/۹۲	۰/۲۳	۴/۸۶	۰/۹۸
۲/۵	۵	۰/۰۸	۴۸/۹۹	۰/۹۴	۰/۲۲	۹/۲۵	۰/۹۵
۳/۰	۵	۰/۰۳	۷۹/۷۰	۰/۹۲	۰/۱۰	۱۶/۱۱	۰/۹۱
۱/۵	۸۵	۰/۰۷	۱۸/۱۸	۰/۹۳	۰/۱۵	۳/۰۹	۰/۹۷
۲/۰	۸۵	۰/۰۴	۳۹/۶۵	۰/۸۹	۰/۱۱	۵/۲۲	۰/۹۷
۲/۵	۸۵	۰/۰۳	۵۲/۲۳	۰/۹۱	۰/۰۸	۷/۳۲	۰/۸۷
۳/۰	۸۵	۰/۰۴	۱۶۵/۳۲	۰/۹۲	۰/۰۷	۲۵/۰۴	۰/۹۰

اثر دما و زمان روی مدول‌های الاستیک و ویسکوز صمغ دانه قدومه شیرازی در غلظت‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در اولین مرحله از برنامه دمایی گرم کردن، کاهش جزئی در مقدار مدول‌ها مشاهده می‌شود که این پدیده غیرطبیعی می‌تواند به دلیل مقدار جزئی حباب‌های هوا در نمونه باشد. با افزایش دما هر دو مدول ویسکوز و الاستیک ابتدا با افزایش دما کاهش یافتند؛ به این ترتیب G' ، G'' و η^* با افزایش درجه حرارت تا حدود $40-50^{\circ}\text{C}$ کاهش و پس از آن رسیدن به دمای 85°C افزایش می‌یابد. به طور کلی با افزایش دما ویسکوزیته کاهش می‌یابد. کاهش اولیه در مقدار G' را می‌توان به افزایش سیالیت محلول با افزایش درجه حرارت ارتباط داد. با این حال افزایش G' را می‌توان مرتبط با تشکیل مجدد ساختار شبکه سه بعدی و نیز تبدیل فراکسیون سل به ژل دانست. در تمامی غلظت‌های مورد بررسی در مرحله گرم کردن صمغ از ۵ به 85°C بعد از آن کاهش ابتدایی، مقدار مدول‌های الاستیک و ویسکوز به طور ملایمی افزایش یافته است. در دیسپرسیون‌های صمغ قدومه شیرازی، این افزایش G' در طی فرایند گرمایش ممکن است در اثر خاصیت قوام‌دهندگی صمغ باشد که در تحرک سیال محدودیت ایجاد می‌کند.



شکل ۴- تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز در غلظت‌های مختلف صمغ دانه قدومه شیرازی در آزمون دما متغیر در سرعت دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

به طور کلی با افزایش غلظت صمغ، مقادیر n' و n'' کاهش و ضرایب k' و k'' افزایش یافته‌اند. مقادیر n' بدست آمده برای صمغ دانه قدومه شیرازی به مقادیر گزارش شده برای کاپاکاراجینان (Rodd *et al.*, 2000) و صمغ دانه ریحان (رافع، ۱۳۹۱) نزدیک می‌باشد. افزایش دما از ۵ به 85°C سبب کاهش مقادیر ضرایب k' و k'' می‌باشد که این نتایج مبین تشکیل ساختارهای شبکه‌ای قوی طی افزایش دما است. این نتیجه مشابه نتیجه‌ای است که در مطالعه‌ای الاستیسیته مخلوط ژل کاراژینان- کارژین مشاهده شد به این صورت که با افزایش غلظت کاراژینان به صورت خطی افزایش یافت (Trčková *et al.*, 2004).

آزمون‌های دما متغیر

فرایند ژل شدن شامل تبدیل یک محلول مایع از ماکرومولکول‌ها یا ذرات، به شکل جامد الاستیک است (Djabourov *et al.*, 1988). مکانیسم تشکیل ژل برای پلیمرهای غذایی، به دلیل دخالت عوامل مختلفی مانند انتقال ماریچی، باندهای دی سولفیدی و هیدروژنی، به طور قابل ملاحظه‌ای پیچیده تر از یک پلیمر مصنوعی است (Kumagai *et al.*, 1993). دمای ذوب بیوپلیمرها به عنوان درجه حرارتی که در آن مدول الاستیک برابر مدول ویسکوز است، (تبدیل ژل- سل) تعریف شده است (Djabourov *et al.*, 1988). این نقطه به آسانی می‌تواند توسط دستگاه رئومتر کنترل تنش در حالت نوسانی اندازه‌گیری شود. آزمون‌های دما متغیر در تمامی غلظت‌های ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ درصد وزنی/حجمی در کرنش ثابت ۲/۰٪ و در فرکانس ثابت ۱ هرتز و در سه تکرار انجام شد. محلول‌های آماده شده در غلظت‌های مشخص، بعد از گذراندن مراحل آماده‌سازی و حداکثر جذب آب در دمای 4°C (یخچال) مورد آزمون‌های دما متغیر قرار گرفتند. ابتدا نمونه‌ها در دمای 5°C تعدیل شدند و سپس به منظور بررسی اثر سرعت گرم کردن و سرد کردن روی خصوصیات رئولوژیکی محلول‌ها، در سرعت‌های مختلف مورد آزمون قرار گرفتند. دما با سرعت‌های مختلف ۱، ۵ و $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از ۵ تا 85°C افزایش یافت و نمونه‌ها در این دما به مدت ۲۰ دقیقه ثابت نگه داشته شدند. این مرحله نمادی از مرحله گرم کردن در فرایندهایی است که ممکن است در مورد این محلول‌های صمغ قدومه شیرازی در صنعت مورد استفاده قرار گیرد. در مرحله بعد که در دمای 85°C نگه داشته می‌شوند را به عنوان نمادی از مرحله پخت در فرایندهای غذایی در نظر گرفته شد. در مرحله بعد کاهش دما به 5°C با همان سرعت افزایش دما صورت گرفت و نمادی از مرحله سرد کردن در فرایندهای صنعتی می‌باشد. در مرحله پایانی، محلول‌های صمغی در همین دما به مدت ۲۰ دقیقه ثابت نگه داشته شدند و به عنوان معیاری از ذخیره‌سازی در یخچال بود.

در مرحله حفظ دما در دمای 85°C نیز میزان افزایش مدول ها در غلظت های کمتر، تقریباً از روند یکنواختی برخوردار است. اما در غلظت های $2/5\%$ و بیشتر، شاهد افزایش ناگهانی و شدید مدول های ویسکوالاستیک بودیم که نشان از تشکیل شبکه ژل مانند در این غلظت ها دارد (شکل های ۴ و ۵). بنابراین احتمالاً غلظت $2/5\%$ غلظت بحرانی محلول های صمغی دانه قدومه شیرازی می باشد، زیرا در غلظت های بالاتر از این مقدار بود که تشکیل ژل در مدول های ویسکوالاستیک در آزمون دما متغیر مشاهده شد. بنابراین تشکیل ژل محلول های صمغ قدومه شیرازی فقط در غلظت های بالای مورد بررسی، اتفاق افتاده است. مدول ذخیره (G') با افزایش غلظت صمغ افزایش یافته است، چرا که محلول ها در غلظت های بالاتر، به مقدار بیشتری دارای قوام دهندگی هستند.

در نقطه تشکیل ژل، برای ژل های شیمیایی برگشت ناپذیر و همچنین برای ژل فیزیکی بیوپلیمرها، $G' < G''$ می باشد (Adolf et al., 1990; Hodgson et al., 1991; Lairez et al., 1992; Michon et al., 1993) در حالی که برای ژل های فیزیکی قابل برگشت مشاهده شده است که $G' > G''$ می باشد (Clark et al., 1995; Hossain et al., 2001; Nyström et al., 1987). در پژوهش پیش رو، برای غلظت های مختلف صمغ دانه قدومه شیرازی نشان داده شده است که در تمام طیف وسیع درجه حرارت مورد بررسی، مدول الاستیک بزرگتر از مدول ویسکوز می باشد. نتایج متناقضی برای غلظت های کم HPMC، پکتین با درجه استری بالا و بتاگلوکان ها مشاهده شده که در آن ها افت مدول با افزایش دما (ذوب) رخ داده است (Hussian et al., 2002; Lairez et al., 1992; Tsoga et al., 2004; Vaikousi et al., 2004).

با شروع فرآیند سرد کردن با کاهش دما در ابتدا مقدار مدول ها در غلظت های بالاتر از $2/5\%$ با شیب تندتری افزایش یافت، اما در سایر غلظت ها مشابه روند گرم کردن، با شیب کمی افزایش یافتند. به نظر می رسد این افزایش مقدار G' در محلول های صمغی ناشی از برقراری پیوندهای هیدروژنی جدید بین مولکول های صمغ می باشد که نشان می دهد با انجام فرآیند سرد کردن، ژل حاصل شده از استحکام بیشتری برخوردار است. پس از این افزایش، مدول ها مجدداً از روند افزایشی تقریباً ثابتی برخوردار بودند؛ این نتیجه مشابه نتیجه ای است که اولد ایلا و ترگئون ۲۰۰۰ و ۲۰۰۶ برای ژل پروتئین آب پنیر گرفتند) که نشان می دهد که استحکام محلول صمغ (ژل ضعیف) با سرد کردن بهبود می یابد (Ould Eleya et al., 2000, 2006). این روند افزایش مدول ها با کاهش دما به کاهش آنتروپی نسبت داده می شود که نیروهای جاذبه (پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی) بین ذرات صمغ در ساختمان محلول صمغی را محکم می کند. این پدیده برای ژل های پروتئینی آب پنیر و سویا نیز مشاهده شده است (Chronakis et al., 1993; Cooney et al., 1993).

افزایش مقدار مدول ها در مرحله سرد کردن در غلظت های بالا همچنین نشان می دهد که فرآیند تشکیل ژل، به صورت کامل انجام نشده است که در مورد محلول های صمغ دانه ریحان نیز مشاهده شد. به علاوه نشان می دهد که ژل صمغ دانه قدومه شیرازی، احتمالاً یک ژل سینرژیستی است که این ویژگی به دلیل خاصیت سینرژیستی اجزای آن می باشد (Rafe et al., 2012).

از طرف دیگر اثر سرد کردن نشان می دهد که فرآیند تشکیل شبکه ژلی نسبت به دما، برگشت ناپذیر است. در مرحله سرد کردن، مدول های ویسکوز و الاستیک دیسپرسیون صمغ قدومه شیرازی بالاتر از مقادیر مربوط به مرحله اول بود که نشان می دهد الاستیسیته سیستم پس از مرحله گرمایش، کاهش یافته است (شکل ۴). نتایج به دست آمده در غلظت های کم، روندهای مشابه فرآیند گرمایش را نشان می دهند. علاوه بر این G' و G'' در فرآیند سرد کردن بزرگتر از آن مقادیر به دست آمده در فرآیند گرمایش بود و آن ها هنگامی که درجه حرارت افزایش می یابد، به یکدیگر نزدیک می شوند که این امر به نظر می رسد به دلیل تغییرات ساختاری ایجاد شده در سیستم، باشد. چنین رفتاری در مورد صمغ گزانتان (Fujiwara et al., 2000) نیز نشان داده شد. این نتایج نشان می دهد که خواص الاستیک صمغ قدومه شیرازی در مرحله سرد کردن بیش از خواص ویسکوز آن در مقایسه با مرحله گرمایش می باشد. بنابراین، این بیشتر بودن مدول الاستیک در مرحله سرما در مقایسه با مرحله گرمایش می تواند به دلیل تشکیل ساختار شبکه ای سه بعدی دیسپرسیون های صمغ قدومه شیرازی به دلیل ایجاد تقابل های قوی بین مولکول ها باشد.

به طور کلی افزایش G' در طی مراحل گرم کردن سرد کردن نشان دهنده بر هم کنش های هیدروفوبی بین مولکول ها می باشد که به سفتی و افزایش مقاومت محلول صمغی کمک می کند. همچنین مشاهده شده که با افزایش غلظت صمغ، هیسترسیس مشاهده شده بین مدول های الاستیک در مرحله سرد کردن و گرم کردن افزایش می یابد. به طوری که در غلظت $1/5\%$ این مدول ها فاصله بسیار کمی از هم داشتند و تقریباً در برخی دامنه های دمایی بر هم منطبق بودند. در تمام غلظت ها در مرحله نگه داشتن در دمای 5°C ، مدول ها افزایش چندانی نشان ندادند و به طور ثابت باقی ماندند و بنابراین در هیچ غلظتی، افزایش مقاومت در سیستم های محلول صمغ نداشتیم. این نشان می دهد ساختار سیستم تشکیل شده دارای پایداری نسبی در مرحله ذخیره سازی سرد خواهد بود.

برای دیسپرسیون های صمغ دانه قدومه شیرازی در سرعت های حرارت دهی مختلف، نقاط کاهش مدول ها در مرحله گرمایش تغییر می کنند. با افزایش سرعت گرمایش، نقطه ای که در ابتدا مدول های ویسکوالاستیک در منحنی گرمایش کاهش یافتند، به درجات حرارتی کمتر کاهش می یابند. این نقاط کاهش، در غلظت های مختلف در محدوده $40-50^{\circ}\text{C}$ هستند. هرچه این دما کمتر باشد نشان می دهد

در مرحله حفظ دما در دمای 85°C نیز میزان افزایش مدول ها در غلظت های کمتر، تقریباً از روند یکنواختی برخوردار است. اما در غلظت های $2/5\%$ و بیشتر، شاهد افزایش ناگهانی و شدید مدول های ویسکوالاستیک بودیم که نشان از تشکیل شبکه ژل مانند در این غلظت ها دارد (شکل های ۴ و ۵). بنابراین احتمالاً غلظت $2/5\%$ غلظت بحرانی محلول های صمغی دانه قدومه شیرازی می باشد، زیرا در غلظت های بالاتر از این مقدار بود که تشکیل ژل در مدول های ویسکوالاستیک در آزمون دما متغیر مشاهده شد. بنابراین تشکیل ژل محلول های صمغ قدومه شیرازی فقط در غلظت های بالای مورد بررسی، اتفاق افتاده است. مدول ذخیره (G') با افزایش غلظت صمغ افزایش یافته است، چرا که محلول ها در غلظت های بالاتر، به مقدار بیشتری دارای قوام دهندگی هستند.

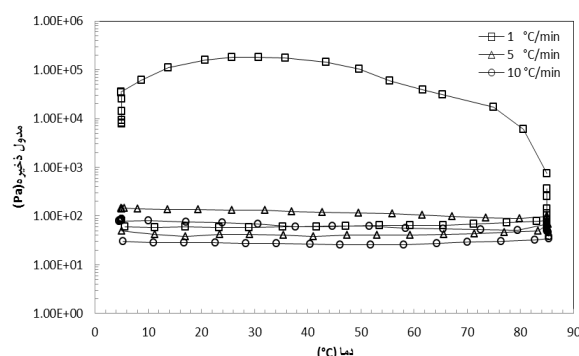
در نقطه تشکیل ژل، برای ژل های شیمیایی برگشت ناپذیر و همچنین برای ژل فیزیکی بیوپلیمرها، $G' < G''$ می باشد (Adolf et al., 1990; Hodgson et al., 1991; Lairez et al., 1992; Michon et al., 1993) در حالی که برای ژل های فیزیکی قابل برگشت مشاهده شده است که $G' > G''$ می باشد (Clark et al., 1995; Hossain et al., 2001; Nyström et al., 1987). در پژوهش پیش رو، برای غلظت های مختلف صمغ دانه قدومه شیرازی نشان داده شده است که در تمام طیف وسیع درجه حرارت مورد بررسی، مدول الاستیک بزرگتر از مدول ویسکوز می باشد. نتایج متناقضی برای غلظت های کم HPMC، پکتین با درجه استری بالا و بتاگلوکان ها مشاهده شده که در آن ها افت مدول با افزایش دما (ذوب) رخ داده است (Hussian et al., 2002; Lairez et al., 1992; Tsoga et al., 2004; Vaikousi et al., 2004).

با شروع فرآیند سرد کردن با کاهش دما در ابتدا مقدار مدول ها در غلظت های بالاتر از $2/5\%$ با شیب تندتری افزایش یافت، اما در سایر غلظت ها مشابه روند گرم کردن، با شیب کمی افزایش یافتند. به نظر می رسد این افزایش مقدار G' در محلول های صمغی ناشی از برقراری پیوندهای هیدروژنی جدید بین مولکول های صمغ می باشد که نشان می دهد با انجام فرآیند سرد کردن، ژل حاصل شده از استحکام بیشتری برخوردار است. پس از این افزایش، مدول ها مجدداً از روند افزایشی تقریباً ثابتی برخوردار بودند؛ این نتیجه مشابه نتیجه ای است که اولد ایلا و ترگئون ۲۰۰۰ و ۲۰۰۶ برای ژل پروتئین آب پنیر گرفتند) که نشان می دهد که استحکام محلول صمغ (ژل ضعیف) با سرد کردن بهبود می یابد (Ould Eleya et al., 2000, 2006). این روند افزایش مدول ها با کاهش دما به کاهش آنتروپی نسبت داده می شود که نیروهای جاذبه (پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی) بین ذرات صمغ در ساختمان محلول صمغی را محکم می کند. این پدیده برای ژل های پروتئینی آب پنیر و سویا نیز مشاهده شده است (Chronakis et al., 1993; Cooney et al., 1993).

که زمان‌های کوتاه‌تری نیاز است تا در شرایط یکسان، سیستم دچار شکست شود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص ویسکوالاستیک و تشکیل ژل هیدروکلوئید استخراج شده از دانه‌های قدومه شیرازی با استفاده از اندازه‌گیری‌های دینامیک بررسی شدند. آزمون کرنش متغیر نشان داد که دیسپرسیون‌های آبی این صمغ در غلظت‌های مختلف (۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ درصد) در دو دمای ۵ و ۸۵°C رفتار ویسکوالاستیک مشابه ژل ضعیف را نشان دادند. با افزایش غلظت و یا افزایش دما، اختلاف دو مدول الاستیک و ویسکوز افزایش و در نتیجه قدرت ژل افزایش یافت. آزمون فرکانس متغیر نیز نشان داد که، مدول‌های الاستیک و ویسکوز موازی و وابستگی کمی به فرکانس دارند که تایید کننده رفتار ژل ضعیف برای محلول‌های صمغ قدومه شیرازی است. نتایج آزمون دما متغیر نشان داد محلول صمغ دانه قدومه شیرازی در غلظت‌های بالاتر از ۲/۵٪ قادر به تشکیل ژل بود که این عمل نیز در مرحله گرم کردن رخ نمی‌دهد و در مرحله نگهداری در دمای ۸۵°C اتفاق می‌افتد. پژوهش‌های بیشتری جهت بررسی ساختار و مکانیسم دقیق تشکیل ژل و تأثیر نمک‌ها و pH بر این فرایند در صمغ دانه قدومه شیرازی مورد نیاز است تا بتوان توانایی جایگزین کردن این صمغ را به جای برخی هیدروکلوئیدهای گیاهی و تجاری در تولید محصولات غذایی بررسی و پیش‌بینی نمود.



شکل ۵- تغییرات مدول الاستیک محلول ۲/۵ درصد صمغ دانه قدومه شیرازی در سرعت‌های مختلف دمایی

در سرعت‌های حرارت دهی کمتر فرصت کافی برای تشکیل ساختار محکم و تشکیل شبکه سه بعدی ژل وجود دارد، به همین دلیل در غلظت ۲/۵ درصد در سرعت‌های ۵ و ۱۰°C/min شاهد تشکیل ژل نبودیم، در صورتی که در سرعت حرارت دهی کم (۱°C/min) دیسپرسیون صمغ قدومه شیرازی تشکیل ژل داد (شکل ۵). در غلظت ۳ درصد نیز در تمام سرعت‌های حرارت دهی صمغ دانه قدومه شیرازی تشکیل شبکه قوی ژلی داد.

منابع

- Adolf, D., Martin, J.E., Wilcoxon, J.P. 1990. Evolution of structure and viscoelasticity in an epoxy near the sol-gel transition. *Macromolecules* 23, 527-531.
- Alemzadeh, T., Mohammadifar, M.A., Azizi, M.H., & Ghanati, K. (2010). Effect of two different species of Iranian gum tragacanth on the rheological properties of mayonnaise sauce. *Journal of Food Science and Technology (JFST)*, 7, 127-141 (abstract in english).
- Alloncle, M., Doublier, J. L. 1991. Viscoelastic properties of maize starch/ hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocolloids*, 5, 455-467.
- Andrade, C.T., Azero, E.G., Luciano, L., Goncalves, M.P. 2000. Rheological properties of mixtures of κ -carrageenan from *Hypnea musciformis* and galactomannan from *Cassia javanica*. *International Journal of Biological Macromolecules* 27, 349-353.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Kokini, J. L., Ma, L., Ibarz, A. 1996. The rheology of semiliquid foods. *Advances in Food and Nutrition Research*, 39, 1-69.
- Barbosa-Cánovas, G. V., A. Gaspar-Rosas. 2002. *Engineering and Food for the 21st Century. Rheological Properties of Food Materials under Standard and High Pressure and Temperature Conditions*, 26.
- Chronakis, I.S., Borgström, J., Piculell, L. 1999. Conformation and association of κ -carrageenan in the presence of locust bean gum in mixed NaI/CsI solutions from rheology and cryo-TEM. *International Journal of Biological Macromolecules* 25, 317-328.
- Chronakis, I.S., Kasapis, S. 1993. Structural properties of single and mixed milk/soya protein systems. *Food Hydrocolloids*, 7, 459-478.
- Clark, A.H., and Ross-Murphy, S.B. 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Advances in*

- Polymer Science, 83: 57-192.
- Cooney, M.J., Rosenberg, M., Shoemaker, C.F. 1993. Rheological properties of whey protein concentrate gels. *Journal of Texture Studies*, 24, 325-334.
- de Brito, A. C. F., Sierakowski, M. R., Reicher, F., Feitosa, J. P. A., & de Paula, R. C. M. 2005. Dynamic rheological study of *Sterculia striata* and karaya polysaccharides in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, 19(5), 861-867.
- Djabourov, M., Leblond, J., Papon, P., 1988. Gelation of aqueous gelatin solutions. I. Structural investigation. *Journal of Physics of France* 49, 319-332.
- Farahnaky, A., Askari, H., Majzoubi, M., Mesbahi, Gh. 2010. The impact of concentration, temperature and pH on dynamic rheology of psyllium gels. *Journal of Food Engineering*, 100, 294-301.
- Fernandes, P.B., Goncalves, M.P., Doublier, J.L. 1991. A rheological characterization of kappa-carrageenan/galactomannan mixed gels: a comparison of locust bean gum samples. *Carbohydrate Polymers* 16, 253-274.
- Filippove, M. P., 1992. Practical infrared spectroscopy of pectic substances. *Food Hydrocolloids*, 6, 115-142.
- Ferry, J.D. 1980. *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Fujiwara, J., Iwanami, T., Takahashi, M., Tanaka, R., Hatakeyama, T., & Hatakeyama, H. 2000. Structural change of xanthan gum association in aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 352-353, 241-246.
- Glicksman, M. 1982. *Food hydrocolloids*. Vol. 1-3, CRC press, Florida.
- Gue, Q., Cui, S.W., Wang, Q., Goff, H.D., Smith, A., 2009. Microstructural and rheological properties of psyllium polysaccharide gel. *Food Hydrocolloids* 23, 1542-1547.
- Guo, Q., Cui, S.W., Wang, Q., Young, J., 2008. Fractionation and physicochemical characterization of psyllium gum. *Carbohydrate Polymers* 73 (1), 35-43.
- Haque, A., Richardson, R.K., Morris, E.R. & Dea, I.C.M. 1993. Xanthan-like 'weak gel' rheology from dispersions of ispaghula seed husk. *Carbohydrate Polymers* 22, 223-232.
- Heldman, D.R., and Lund, D.B. 2007. *Hand book of food engineering*, second edition. CRC press.
- Hodgson, D.F., Amis, E.J., 1991. Dynamic viscoelasticity during sol-gel reactions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133, 913-920
- Hossain, K.S., Miyayaga, K., Maeda, H., Nemoto, N., 2001. Sol-gel transition behavior of pure i-carrageenan in both salt-free and added salt states. *Biomacromolecules* 2, 442-449.
- Hussian, S., Keary, C., Craig, D.Q.M., 2002. A thermorheological investigation into the gelation and phase separation of hydroxypropyl methylcellulose aqueous systems. *Polymer* 43, 5623-5628.
- Ikeda, S., Nishinari, K. 2001. On solid-like rheological behaviors of globular protein solutions. *Food Hydrocolloids* 15, 401-406.
- Kim, C., Yoo, B. 2006. Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures. *Journal of Food Engineering*, 75, 120-128.
- Koocheki, A., Taherian, A. R., Razavi, S. M. A., Bostan, A. 2009. Response surface methodology for optimization of extraction yield, viscosity, hue and emulsion stability of mucilage extracted from *Lepidium perfoliatum* seeds. *Food Hydrocolloids* 23, 2369-2379.
- Koocheki, A., Mortazavi, S. A., Shahidi, F., Razavi, S. M. A., Kadkhodae, R. and Milani, J. M. 2010, Optimization of mucilage extraction from Qodume Shirazi seed (*Alyssum homolocarpum*) using response surface methodology. *Journal of Food Process Engineering*, 33: 861-882 .
- Knudsen, J.C., Karlsson, A.O., Ipsen, R., & Skibsted, L.H. 2006. Rheology of stirred acidified skim milk gels with different particle interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274, 56-61.
- Kumagai, H., Fujii, T., Inukai, T., Yano, T., 1993. Concentration dependence of mechanical properties of gelatin near the sol-gel transition point. *Bioscience Biotechnology Biochemistry* 57, 532-535.
- Lairez, D., Adam, M., Emery, J.R., Durand, D., 1992. Rheological behavior of an epoxy/ amine system near the gel point. *Macromolecules* 25, 286-289.
- Li, J., Ould Eleya, M.M., & Gunasekaran, S. 2006. Gelation of whey protein and xanthan mixture: Effect of heating rate on rheological properties. *Food Hydrocolloids* 20, 678-686.

- Ma, X. & Pawlik, M. 2007. Intrinsic viscosities and Huggins constants of guar gum in alkali metal chloride solutions. *Carbohydrate polymers*, 70, 15-24.
- Manoj, P., Kasapis, S., & Hember, M.W.N. 1997. Sequence-dependent kinetic trapping of biphasic structures in maltodextrin-whey protein gels. *Carbohydrate Polymers*, 32, 141-153.
- Marcottea, M., Taherian A. R., and Ramaswamy, H. S., 2001a. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34, 695–704.
- Marcottea, M., Taherian, A.R., Ramaswamy, H.S., 2001b. Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. *Journal of Food Engineering* 48, 157–167.
- Medina-Torres, L., Brito-De La Fuente, E. 2000. Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus-indica*). *Food Hydrocolloids* 14, 417–424.
- Michon, C., Cuvelier, G., Launay, B., 1993. Concentration dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point. *Rheologica Acta* 32, 94–103.
- Miyoshi, E., Takaya, T., Nishinari, K. 1994. Gel–sol transition in gellan gum solutions. II. DSC studies on the effects of salts. *Food Hydrocolloids* 8, 529–542.
- Morris, E.R., 1990. Shear-thinning of ‘random coil’ polysaccharides: characterization by two parameters from a simple linear plot. *Carbohydrate Polymers* 13(1), 85–96.
- Morris, E. R. 1995. Polysaccharide rheology and in-mouth perception. In A. M. Stephen (Ed.), *Food polysaccharides and their applications* (pp. 517–546). New York: Marcel-Dekker.
- Nyström, B., Walderhaug, H., Hansen, F.K., 1995. Rheological behavior during thermoreversible gelation of aqueous mixtures of ethyl (hydroxyethyl) cellulose and surfactants. *Langmuir* 11, 750–757.
- Ould Eleya, M.M., & Turgeon, S.L. 2000. Rheology of k-carrageenan and b-lactoglobulin mixed gels. *Food Hydrocolloids*, 16, 477-488.
- Ould Eleya, M.M., & Gunasekaran, S. 2006. Gelation of whey protein and xanthan mixture: Effect of heating rate on rheological properties. *Food Hydrocolloids* 20, 678-686.
- Rafe, A., Rzavi, S.M.A. 2012. Dynamic viscoelastic study on the gelation of basil seed gum. *International Journal of Food Science and Technology*. doi:10.1111/j.1365-2621.2012.03221.x.
- Rafe, A. (2012). Rheological, thermal and structural properties of β -Lactoglobulin-Basil seed hydrocolloid mixture in a model system [dissertation]. Mashhad: Ferdowsi University of Mashhad, Faculty of Agriculture, Food Science and Technology Department; [in Persian].
- Rao, M.A., Anantheswaran, R.C., 1982. Rheology of fluids in food processing. *Food Technology* 36, 116–126.
- Rao, M.A., 1999. *Rheology of Fluids and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Aspen Publishers. Gaithersburg. MD. USA, pp. 1-24.
- Rincón, F., Muñoz, J., León de Pinto, G., Alfaro, M. C., & Calero, N. 2009. Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 1031–1037.
- Robinson, G., Manning, C.E. & Morris, E.R. 1991. In *Food Polymers, Gels and Colloids*, ed. E. Dickinson. Special Publication No. 82, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 22-23.
- Rodd, A.B., Davis, C.R., Dunstan, D.E., Forrest, B.A. & Boger, D.V. 2000. Rheological characterization of ‘weak gel’ carrageenan stabilized milks, *Food Hydrocolloids*, 14, 445-454.
- Rodríguez-Hernández, A.I., Durand, S., Garnier, C., Tecante, A., Doublier, J.L. 2003. Rheology structure properties of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentrations. *Food Hydrocolloids* 17, 621–628.
- Ross-Murphy, S.B. 1994. Rheological Methods. In *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers* (S.B. Ross-Murphy, ed.) pp. 343-392. Blackie Academic & Professional, Glasgow, U.K.
- Ross-Murphy, S. B. 1995. Structure property relationships in food biopolymer gels and solutions. *Journal of Rheology*, 39(6), 1451–1463.
- Ross-Murphy, S.B., Morris, V.J. & Morris, E.R. 1983. Faraday Syrup. *Chem. Soc.*, 18, 115-129.
- Sahin, S., S. G. Sumnu. 2005. *Physical Properties of Foods*. 39
- Shinya Ikeda and E. Allen Foegeding. 2003. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, H3.2.1-H3.2.9: Viscoelasticity of Suspensions and Gels. John Wiley & Sons, Inc.

- Simas-Tosin, F.F., Barraza, R.R., Petkowicz, C.L.O., Silveira, J.L.M., Sasaki, G.L., Gorin, P.A.J., Iacomini, M. 2010. Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudate. *Food Hydrocolloids* 24, 486–493.
- Steff, J. F. 1996. *Rheological Methods in food process engineering*. Freeman Press, USA.
- Synitsya, A., Copikova, J., Matejka, P. & Machovic, V. 2003. Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins. *Carbohydrate polymers*, 54, 97-106.
- Trčková, J., Štetina, J., Kánský, J. 2004. Influence of protein concentration on rheological properties of carrageenan gels in milk. *International Dairy Journal*, 14 (4), 337-343.
- Tsoga, A., Richardson, R.K., Morris, E.R., 2004. Role of cosolutes in gelation of highmethoxy pectin. Part 1. Comparison of sugars and polyols. *Food Hydrocolloids* 18, 907–919.
- Vaikousi, H., Biliaderis, C.G., Izydorczyk, M.S., 2004. Solution flow behavior and gelling properties of water-soluble barley (1–3, 1–4)- β -glucans varying in molecular size. *Journal of Cereal Science* 39, 119–137.
- Wang, Q., Ellis, P.R. & Ross-Murphy, S.B. 2003. Dissolution kinetics of guar gum powders-II. Effects of concentration and molecular weight. *Carbohydrate polymers*, 53, 75-83.



The viscoelastic and thermal properties of Qodume shirazi seed gum (*Alyssum homolocarpum*)

M.A. Hesarinejad¹ - S.M.A. Razavi^{2*} - A. Koocheki³

Received: 06-11-2012

Accepted: 22-04-2013

Abstract

In this study, dynamic rheological, structural and thermal properties of *Alyssum homolocarpum* seed gum (AHSG) were investigated as a function of concentration (1.5, 2, 2.5 and 3% w/v) and temperature (5–85 °C). The effects of heating/cooling rate on the rheology of AHSGs were studied using small amplitude dynamic oscillatory shear (SAOS). The LVE of this gum were observed at more than 1% strain. The elastic component was always higher than the viscous one. Mechanical spectra of these gum solutions were obtained by frequency sweep measurement classified into that of weak gels because G' was larger than G'' throughout the tested frequency range. The complex modulus showed linear relationship with the frequency. The gums showed dependency behaviour as a function of temperature in the range of 5-85°C. The moduli were dependent on gum concentration. It was shown that strength of AHSG at cooling step is more than heating step. AHSG at concentrations above 2.5% was formed gel and its gel was irreversible. Gel formation temperature increased with increasing concentration. FT-IR spectra to understanding their functional groups were recorded in the transmittance mode.

Keywords: *Alyssum homolocarpum* seed gum, Dynamic rheological, Gel, Viscoelastic

1, 2 and 3- PhD student, Professor and Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran
(*-Corresponding Author Email: s.razavi@um.ac.ir)