

تأثیر میزان صمغ فارسی، روغن، پروتئین و پ هاش بر پایداری امولسیون تهیه شده با فراصوت

فاطمه یوسفی^۱، سلیمان عباسی^{۲*}، حمید عزت پناه^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول (sabbasifood@modares.ac)

۳- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران

چکیده

تاریخ دریافت: ۹۰/۰۸/۰۷

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۸

واژه‌های کلیدی

امولسیون

صمغ فارسی

فلوکولاسیون تخلیه‌ای

ناسازگاری ترمودینامیکی

در این مطالعه اثر غلظت فاز محلول صمغ فارسی (۰/۲۵-۱۰ درصد)، حجم فاز روغنی (۵-۱۵ درصد)، حضور و عدم حضور پروتئین‌های محلول شیر تغلیظ شده (صفر و ۱ درصد)، پ هاش (۳/۵-۸) و زمان نگهداری (۲، ۷ و ۲۰ روز نگهداری در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد) بر پایداری، ویژگی‌های میکروسکوپی، رئولوژیکی و توزیع اندازه قطرات امولسیون تهیه شده با فرآیند فراصوت بررسی شد. مطابق نتایج در امولسیون‌های فاقد پروتئین، فاز محلول صمغ فارسی توانایی کاهش کشش سطحی را نداشت و فقط در غلظت‌های بیش از ۰/۵ درصد، احتمالاً از طریق افزایش گرانروی، به پایداری امولسیون کمک کرد. در پ- هاش ۸، پایداری این امولسیون به شدت افزایش یافت در حالیکه با کاهش پ هاش (۳/۵)، سرعت جداسازی فاز افزایش یافت. در ضمن، در پ هاش ۷ پایداری امولسیون‌های فاقد فاز محلول صمغ فارسی و حاوی پروتئین‌های محلول شیر قابل توجه بود، در حالی که در نمونه‌های دارای صمغ (۰/۵-۱)، احتمالاً به دلیل ناسازگاری ترمودینامیکی^۱ بین دو بیوپلیمر و فلوکولاسیون تخلیه‌ای^۲، فازها از یکدیگر جدا شدند، همچنین در این امولسیون در پ هاش‌های ۳/۵ و ۵، فرآیند خامه‌ای شدن^۳ با سرعت بیشتری صورت گرفت. این صمغ در پ هاش محدوده خنثی با پروتئین‌های جذب شده بر سطوح قطرات ناسازگار بوده و این امر منجر به جداسازی فازها شد.

مقدمه

ضمن، سیستم‌های امولسیونی معمولاً به طور ترمودینامیکی ناپایدار هستند از این رو برای ایجاد امولسیون با پایداری بلند مدت نیاز به استفاده از عوامل امولسیون کننده و پایدار کننده می‌باشد (Dickinson, 2003). به همین دلیل، اغلب در

امولسیون سیستمی است شامل دو فاز غیر قابل امتزاج به طوری که یکی از فازها در دیگری پراکنده می‌شود (Dickinson, 1992; Dalgleish, 2006). در

- 1-Thermodynamic incompatibility
- 2- Depletion flocculation
- 3- Creaming

(Ercelebi and Ibanuglo, 2007)، صمغ تخم کتان (Khalloufi et al., 2008)، صمغ حاصل از دانه آلیزووم (Koochaki et al., 2009)، بررسی شده اما تا کنون اثر صمغ فارسی در این سامانه‌ها، مورد بررسی قرار نگرفته است.

صمغ فارسی پلی ساکاریدی محلول در آب با قدرت بالای جذب آب می‌باشد که از تنه بادام کوهی از خانواده گلسرخیان ترشح می‌شود. این درخت در شهرهای مختلف کشور یافت می‌شود. گرچه این صمغ دارای برخی کاربردهای دارویی، غذایی و صنعتی می‌باشد ولی ساختار و ترکیب شیمیایی این نوع صمغ هنوز ناشناخته است (عباسی و رحیمی، ۱۳۸۷). از سوی دیگر در رابطه با ویژگی‌های کاری این صمغ تاکنون مطالعات چندانی انجام نشده است و از معدود کارهای گزارش شده می‌توان به تأثیر فاز محلول این صمغ در پایداری سازی مخلوط شیر- آب پرتقال (محمدی، ۱۳۸۸؛ محمدی و همکاران، ۱۳۸۹) و امکان استفاده از فاز نامحلول آن برای تهیه پاستیل اشاره کرد (عباسی و همکاران، ۱۳۹۰). از این رو، هدف این پژوهش بررسی خواص کاری صمغ فارسی به عنوان منبع جدید صمغ در ایجاد و پایداری امولسیون روغن در آب تحت تأثیر عوامل مختلف از جمله غلظت صمغ، پ هاش، میزان فاز روغنی، اعمال فرایند فراصوت در حضور و عدم حضور تغلیظ شده پروتئین‌های محلول شیر می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تهیه محلول صمغ فارسی

گرانول صمغ فارسی از عطاری سنتی در شیراز تهیه شد، پس از جداسازی ناخالصی‌ها، بوسیله آسیاب (Werke, SP400 Model, Germany) به صورت پودر درآمده و از الک آزمایشگاهی (No. 60, Babak-Pars) عبور داده شد. سپس از پودر تهیه شده جهت تهیه محلول صمغ با غلظت ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی/حجمی استفاده شد. بدین منظور ابتدا پ هاش آب مقطر با استفاده از محلول فسفات بافری ۵ میلی

فرمولاسیون سیستم‌های امولسیون این دو ترکیب وجود دارند (Dickinson, 2008) و اکثر فرآورده‌های غذایی حاوی درشت مولکول‌هایی از جمله پروتئین‌ها و پلی ساکاریدها می‌باشند که برهمکنش بین آن‌ها نقش مهمی را در سیستم‌های غذایی بازی می‌کنند (Tolstoguzov, 1991; Benichou et al., 2007) طوری که این برهمکنش‌ها در محلول‌ها و در سطوح مشترک بر پایداری دیسپرسیون‌های غذایی نقش مهمی دارند (Shcmit et al., 1999) از جمله مواد پروتئینی، پروتئین‌های محلول شیر را می‌توان نام برد که از دو جنبه تغذیه‌ای و عملکردی (پایداری سازی قطرات روغن در سیستم‌های امولسیون) در فرمولاسیون‌های غذایی دارای اهمیت هستند (Damodaran, 2005). مواد پلی ساکاریدی نیز مولکول‌های آبدوست با وزن مولکولی بالا هستند که اغلب علی‌رغم دارا نبودن فعالیت سطحی به علت قابلیت پایدار نمودن امولسیون‌ها و حفظ آن‌ها در برابر تجمع^۱، بهم آمیختگی^۲ تغییر بافت، تغییر ویژگی رئولوژیکی و ظاهری، امکان نگهداری امولسیون‌های غذایی را فراهم می‌آورند (Huang et al., 2001; Dickinson, 2008)

با توجه به توانایی فرآیند فراصوت^۳ جهت کوچک کردن اندازه قطرات فاز پراکنده امولسیون‌ها و تأثیر قابل توجه اندازه قطرات روغن بر پایداری امولسیون‌ها و ممانعت از پدیده‌هایی مانند تجمع و خامه‌ای شدن، حفظ رنگ، ظاهر، بافت و ویژگی‌های مطلوب رئولوژیکی (Jafari et al., 2008)، در این پژوهش از این نوع هموزنایزر جهت تهیه امولسیون روغن در آب استفاده شد.

اگرچه اثر پلی ساکاریدهای باردار در سامانه‌های امولسیونی در حضور و عدم حضور پروتئین‌های محلول شیر مانند تأثیر اگزوپلی ساکاریدها (De Kruif and Tuinier, 1999)، آلژینات (Pongsawatnanit et al., 2006)، زانتان (Laneuvill et al., 2000)، پکتین (Guzey et al., 2004)، کاراگینان (Gu et al., 2005)، زانتان (Sun et al., 2007)، گوار و کاراگینان

- 1- Flocculation
- 2- Coalescence
- 3- Ultrasound

آماده سازی امولسیون

پس از تهیه محلول صمغ، امولسیون در غلظت‌های (۰/۵-۰/۱) صمغ (جدول ۱، نمونه‌های ۱ تا ۳) که در اغلب موارد ۰/۱۰٪ فاز روغنی به استثنای نمونه‌های ۴ و ۵ استفاده شد. در ضمن، در برخی موارد برای تهیه نمونه‌های امولسیون مخلوط صمغ (PG) و پروتئین (WPC)، از صمغ در غلظت‌های ۰/۲۵ تا ۰/۱٪ به همراه ۰/۱٪ پروتئین استفاده شد (جدول ۱، نمونه‌های ۹ تا ۱۴). به این ترتیب که فاز محلول و فاز روغن با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه مخلوط شدند سپس برای دستیابی به قطرات ریز امولسیون با استفاده از هم‌زنایزر فراصوت (Misonix sonicator، مدل ۴۰۰۰، ساخت آمریکا) که در اغلب موارد به جزء نمونه شماره ۶ تا ۹ از شرایط ثابت شدت ۰/۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ دقیقه استفاده شد. دستگاه فراصوت دارای توان اسمی ۶۰۰ وات و بسامد ۳۶ کیلوهرتز بوده که مورد اخیر قابل تغییر نمی‌باشد. شدت امواج بین ۰ تا ۱۰۰ درصد قابل تغییر است. در ضمن پروب مورد استفاده از نوع High gain horns با ضخامت ۱۹ میلی‌متر بود. از آنجائی که در طی اعمال امواج فراصوت دمای مخلوط به دلیل تولید انرژی افزایش می‌یابد لذا به منظور کنترل و تثبیت دمای مخلوط از مخلوط آب-یخ استفاده شد. همچنین به منظور کاهش دما در طول فرآیند فراصوت از یخ استفاده شد. در نهایت پ هاش تمام تیمارها با استفاده از اسید کلریدریک ۱ نرمال و هیدروکسید سدیم ۰/۵ نرمال در پ هاش مورد نظر تنظیم شد. همچنین نمونه‌های امولسیون قبل از آنالیز به مدت ۲۴ ساعت در دمای یخچال نگهداری شدند.

بررسی پایداری امولسیون

پایداری نمونه‌های امولسیون از طریق مشاهده ظاهری آن‌ها اندازه‌گیری شد، بدین ترتیب پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها در داخل لوله آزمایش ریخته شده و پس از بستن درب آن‌ها در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. این شاخص برای نمونه‌های حاوی صمغ فارسی به تنهایی پس از ۲، ۷ و ۲۰ روز بر اساس فرمول ۱، اندازه‌گیری شد. نکته قابل توجه این است که در طول نگهداری برخی از نمونه‌ها

مولار حاوی ۰/۲٪ وزنی سدیم آزید (به عنوان ترکیب ضد میکروبی) در حدود ۶/۵ تا ۷ تنظیم شد. مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سپس پودر صمغ به آن اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق بوسیله همزن مغناطیسی مخلوط گردید. آنگاه محلول تهیه شده جهت هیدراته شدن کامل تر صمغ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. سپس فازهای محلول و نامحلول با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ (Eppendorf Centrifuge, 5810R Model, Germany) جداسازی شدند (محمدی، ۱۳۸۸). از آن جایی که در این پژوهش صرفاً از فاز محلول صمغ فارسی استفاده شد از این رو، محلول‌های صمغ با غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد جهت انجام مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه محلول پروتئینی

پودر تغلیظ شده پروتئین‌های محلول شیر از شرکت مولر آلمان با مشخصات (پروتئین بیش از ۸۱٪، لاکتوز کمتر از ۲/۵٪، چربی کمتر از ۷/۵٪ و خاکستر کمتر از ۲/۵٪) تهیه شد. برای تهیه محلول، مقدار ۱ گرم از این پودر به ۹۰ میلی‌لیتر محلول فسفات بافری حاوی ۰/۲٪ وزنی سدیم آزید اضافه شد سپس به مدت ۳۰ دقیقه با همزن در دمای اتاق مخلوط گردید. برای اطمینان از هیدراسیون، محلول پروتئینی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. در ضمن، برای آماده سازی مخلوط پروتئین آب پنیر (۰/۱٪) و صمغ فارسی (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱)، درصد‌های مشخص شده از پودرهای هر کدام مطابق روش‌های پیش گفته شده به محلول بافری اضافه شده و در رابطه با روش تهیه مخلوط آن‌ها نیز، محلول صمغ در غلظت‌های اشاره شده را به محلول پروتئین با غلظت‌های متفاوت و در نسبت‌های مختلف پروتئین: صمغ (۵۰:۵۰، ۷۳:۱۷، ۹۱:۹) اضافه کرده و عمل هم زدن به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی انجام شد. همچنین در تهیه نمونه‌های امولسیون از روغن آفتابگردان (صافولا، بهشهر-ایران) استفاده شد.

نمونه‌ها در حضور پروتئین سرمی بر اساس فاز سرمی جدا شده پس از ۲ و ۷ روز نگهداری در دمای یخچال بر اساس فرمول شماره ۲ محاسبه شد (Huang et al., 2001).

به چندین فاز جدا شدند: فاز خامه‌ای در بالای لوله آزمایش که کدرتر از امولسیون اولیه است، فاز امولسیون در وسط، مشابه امولسیون اولیه بوده و فاز سرمی در پایین که حاوی دیسپرسیون آب و صمغ می‌باشد. همچنین تعیین شاخص خامه‌ای شدن

$$\text{فرمول (۱)} \quad 100 \times \frac{\text{ارتفاع امولسیون باقی مانده}}{\text{ارتفاع امولسیون اولیه}} = \text{پایداری امولسیون}$$

$$\text{فرمول (۲)} \quad 100 \times \frac{\text{ارتفاع لایه سرمی}}{\text{ارتفاع کل امولسیون}} = \text{شاخص خامه ای شدن}$$

جدول ۱- فرمولاسیون امولسیون های حاوی صمغ فارسی تحت تاثیر تیمارهای مختلف

پ هاش	زمان	دما	شدت (%)	حجم روغن	غلظت (%)WPC	غلظت PG(%)	نمونه شماره
۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	-	۱	۱
۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	-	۰/۷۵	۲
۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	-	۰/۵	۳
۶	۲	۳۰	۷۰	۵	-	۰/۵	۴
۶	۲	۳۰	۷۰	۱۵	-	۰/۵	۵
۳/۵	۲	۳۰	۷۰	۱۰	-	۰/۵	۶
۸	۲	۳۰	۷۰	۱۰	-	۰/۵	۷
۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۰	۸
۶/۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۰/۵	۹
۶/۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۰/۷۵	۱۰
۶/۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۱	۱۱
۶/۶	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۱/۲۵	۱۲
۵	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۰/۵	۱۳
۳/۵	۲	۳۰	۷۰	۱۰	۱	۰/۵	۱۴

پس از آماده سازی حرارت داده شدند (آب با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه) و پس از سرد شدن سانتریفوژ شدند (۳۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۱۰ دقیقه)، در نهایت بر اساس فرمول ۴ پایداری امولسیون کنندگی محاسبه شد (Sciarini et al., 2008).

اندازه گیری توانایی امولسیون کنندگی

برای این منظور، نمونه‌ها پس از آماده سازی، سانتریفوژ (۳۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۱۰ دقیقه) شدند سپس براساس حجم فازهای جدا شده، شاخص ویژگی امولسیون کنندگی اندازه گیری شد (فرمول ۳). برای تعیین پایداری حرارتی امولسیون، نمونه‌ها

$$\text{فرمول (۳)} \quad 100 \times \frac{\text{حجم امولسیون}}{\text{حجم کل نمونه}} = \text{ویژگی امولسیون کنندگی}$$

$$\text{فرمول (۴)} \quad 100 \times \frac{\text{حجم اولیه امولسیون}}{\text{حجم نهایی امولسیون}} = \text{پایداری امولسیون کنندگی}$$

اندازه گیری توزیع اندازه قطرات

پراکندگی اندازه قطرات امولسیون ۲۴ ساعت بعد از آماده سازی نمونه‌ها بر اساس تفکیک تفرق نور انجام شد. بدین ترتیب که اندازه‌گیری محدوده قطر قطرات، مساحت سطح مخصوص، متوسط قطر حجمی (d_{43}) و متوسط قطر سطحی (d_{32}) با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذرات (Mastersizer 2000S, Malvern, UK) انجام شد. با ذکر این نکته که قبل از تزریق به دستگاه نمونه کاملاً همگن و اندازه‌گیری در دمای محیط انجام شد (Gu et al., 2005).

اندازه گیری ویژگی های رئولوژیکی

ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون‌ها با استفاده از ویسکومتر چرخشی (Model RVD - II, Brookfield Engineering, Inc., USA) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط دوک شماره ۳ اندازه‌گیری شد. بدین ترتیب که ۶۰۰ میلی‌لیتر از نمونه امولسیون داخل بشر ریخته شد و دوک را در داخل آن غوطه ور کرده، پس از تنظیم دور چرخشی (۳ تا ۲۰۰ دور بر دقیقه)، میزان گرانیوی ظاهری و گشتاور ثبت شد، سپس بر اساس داده‌های بدست آمده و به کمک فرمول‌ها و روابط خاص رابطه بین تنش برشی-ویسکوزیته محاسبه شد (Mitschka, 1982).

بررسی ریزساختاری

بررسی ریزساختار امولسیون‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری (Nikon microscope Eclipse E400, Nikon Corporation, Japan) مجهز به دوربین دیجیتال صورت گرفت. برای این منظور یک قطره از نمونه همگن شده روی لام قرار داده شد و پس از لامل گذاری، تصاویر ریزساختاری نمونه‌ها در بزرگمایی ۴۰ مشاهده شد با ذکر این نکته که باید از همگن بودن نمونه قبل از آنالیز اطمینان داشت.

نتایج و بحث

نتایج پایداری امولسیون‌های حاوی مقادیر مختلفی از صمغ فارسی، فاز روغنی، شرایط فراصوت (شدت، دما، زمان) و پ هاش در جدول ۲، نشان داده شده است. مقایسه پایداری امولسیون‌ها (جدول ۲، ردیف ۱-۳) نشان داد که با افزایش غلظت صمغ از ۰/۵ به ۱ درصد، پایداری امولسیون به ویژه بعد از ۲۰ روز نگهداری افزایش و سرعت خامه‌ای شدن کاهش یافت (شکل ۲A). علت ناپایداری امولسیون در غلظت پایین صمغ را می‌توان به حرکت آزادانه قطرات روغن در سیستم نسبت داد به گونه‌ای که در این غلظت از صمغ، نیروهای ضعیف ویسکوز در فاز آبی برای جلوگیری از برخورد قطرات روغن کافی نبوده و در اثر برخورد با یکدیگر منجر به تجمع قطرات می‌شود (۲۵ و ۳۸) که البته با گذشت زمان نیز در اثر افزایش برخورد قطره-قطره، فلوکه-قطره و فلوکه-فلوکه، و حرکات براونی (Chanamai, and McClements, 2002) میزان قطرات فلوکه شده افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به افزایش اندازه شعاع قطرات فلوکه شده نسبت به قطرات فلوکه نشده در امولسیون، بر اساس قانون استوکس، خامه‌ای شدن تسریع می‌شود (McClements, 2004). نتایج این آزمون پس از ۲۰ روز از بررسی مجدد، نشانگر این موضوع می‌باشد. در ضمن، معمولاً پدیده تجمع در حضور صمغ‌های غیرجاذب از نوع تجمع سازی تخلیه‌ای می‌باشد (De Kruif, and Tuinier, 1999) که علاوه بر فاز خامه‌ای منجر به جداسازی فاز سرمی هم می‌شود (شکل ۲). همچنین، وقوع فلوکولاسیون تخلیه‌ای در فاز پیوسته امولسیون علاوه بر افزایش نیروی جاذب بین قطرات، به علت ایجاد فشار اسمزی در بین قطرات، باعث نزدیک شدن قطرات به یکدیگر و بوجود آمدن این نوع فلوکولاسیون می‌شوند (Chanamai and McClement., 2002; McClement, 2004; Nor Hayati et al., 2009).

جدول ۲- تاثیر غلظت های مختلف فاز محلول صمغ فارسی، روغن، تیمارهای فراصوت، پ هاش و زمان نگهداری در یخچال بر پایداری امولسیون ها (درصد جداسازی فاز)

زمان نگهداری (روز)			ترکیب امولسیون *
۲۰	۷	۲	۱
۹۵	۹۹	۱۰۰	۲
۹۱	۹۷/۵	۱۰۰	۳
۶۳	۹۵	۱۰۰	۴
۷۶	۹۹	۱۰۰	۵
۴۵	۸۵	۹۴	۶
۴۵	۷۸	۱۰۰	۷
۹۶	۱۰۰	۱۰۰	

* ترکیب امولسیون ها در جدول شماره ۱ توضیح داده شده است.

برای این نوع سیال ها $n > 1$ نشان دهنده رفتار دایلاتانت (غلیظ شوندگی) می باشد. به عبارت دیگر، همه امولسیون های مورد مطالعه در حضور صمغ فارسی در محدوده سرعت برشی بررسی شده، دارای رفتار دایلاتانت بودند. با توجه به این نکته که در سیستم های امولسیونی گرانروی با غلظت پلی ساکارید و اندازه قطرات تغییر می یابد و رفتار جریان امولسیون ها با طبیعت کلئیدی فاز پیوسته، اندازه متوسط قطرات و پراکندگی قطرات مرتبط می باشد، بنابراین هر نوع تغییری در بار الکتریکی سطح ذرات (تغییر پ هاش)، غلظت الکترولیت، حضور ترکیبات پلیمری منجر به تغییراتی در ویژگی رئولوژیکی سیستم خواهد شد. بنابراین به نظر می رسد که حضور تعداد زیاد مولکول های با وزن مولکولی بالا مقاومت به جریان را افزایش داده که خود عامل مؤثری بر افزایش گرانروی ظاهری امولسیون می باشد (McClement, 2004) که به وسیله حرکت کند گرانروی با افزایش سرعت برشی نشان داده شد. نتایج مشابهی با مطالعه اثر صمغ آنیونی آلزوروم بر پایداری امولسیون گزارش شده است (Kooceki et al., 2008).

همچنین به نظر می رسد علت افزایش پایداری امولسیون با افزایش غلظت صمغ، مربوط به افزایش گرانروی باشد. چرا که هیدروکلئیدها اصولاً مولکول های آبدوست هستند که با حضورشان از طریق افزایش فضای آبی پیوسته اطراف قطرات فاز پراکنده و تثبیت آن ها در شبکه ژل مانند با ایجاد ممانعت فضایی، سرعت خامه ای شدن را کاهش و در نتیجه پایداری امولسیون را افزایش می دهند (Huang et al., 2001). در واقع این ترکیبات با تغییر رفتار رئولوژیکی در نواحی بین قطرات روغن، سرعت جداسازی فاز را کنترل می کنند (Dickinson, 2008).

بر این اساس، احتمالاً دلیل اصلی پایداری امولسیون های تهیه شده در این بررسی، افزایش گرانروی می باشد که نتایج حاصل از اندازه گیری گرانروی ظاهری بیانگر این موضوع می باشد (جدول ۳). همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت صمغ فارسی، گرانروی ظاهری و اندیس قوام افزایش و اندیس جریان کاهش یافتند. نمودار جریان امولسیون نیز (شکل ۵) همین موضوع را تأیید کرد. در ضمن، به نظر می رسد که رفتار جریان این امولسیون ها از قانون توان تبعیت می کند که در رابطه ریاضی مورد استفاده

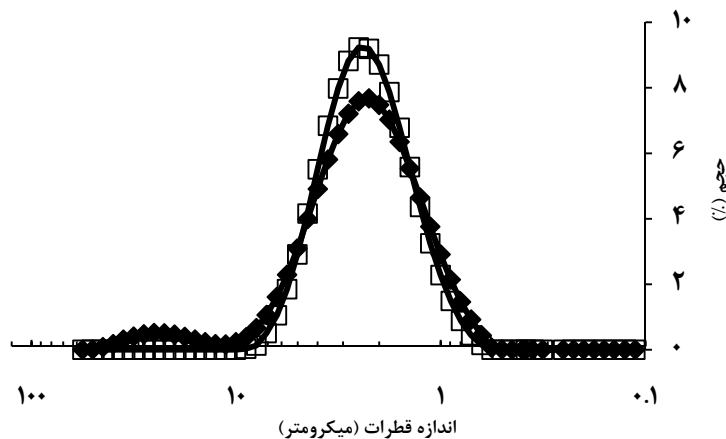
جدول ۳- تأثیر مقادیر مختلف فاز محلول صمغ فارسی و پ هاش بر شاخص‌های رئولوژیکی امولسیون در سرعت برشی ثابت (۳۲/۵ بر ثانیه)

ترکیب امولسیون	گرانروی (mPa.s)	شاخص رفتار جریان	اندیس قوام (mPa.s ⁿ)
A	۶۵/۱۵ ± ۰/۲۱۲	۱/۶۱۱	۰/۰۰۶۴۸
B	۶۹/۴ ± ۰/۵۶۵	۱/۵۶	۰/۰۰۹۹۶
C	۷۵/۰۵ ± ۰/۷۰۷	۱/۵۲۱	۰/۰۱۰۴۹
D	۲۰۷/۵ ± ۰/۷۰۷	۱/۲۶۶	۰/۰۷۰۵

* نمونه امولسیون حاوی ۰/۵ درصد صمغ، پ هاش (A) ۳/۵ (B) ۶ (C) ۸ (D) ۱ درصد صمغ، پ هاش ۶

روغن می‌باشد، در این ارتباط گزارش شده که در دانسیته انرژی ثابت استفاده از پایدار کننده تخریب قطرات را بهبود می‌بخشد (Behrend et al., 2000). نکته دیگر این که با افزایش غلظت صمغ از ۰/۵ به ۰/۷۵ درصد، فاکتور $d[3,2]$ که نشان دهنده اندازه کوچک قطرات است با تفاوت ناچیزی، افزایش یافته که به نظر می‌رسد در غلظت‌های بالاتر صمغ (بیش از ۰/۷۵ درصد) این تفاوت قابل توجه تر باشد. دلیل این تفاوت احتمالاً تأثیر گرانروی بالای محیط بر کارایی فرآیند فراصوت می‌باشد. در واقع افزایش این عامل، موجب کاهش قابل توجهی در تشکیل تعداد زیادتر حباب‌های فعال طی فرآیند پدیده حفرگی شده، از این رو منجر به هدر رفتن انرژی در محیط و کاهش فروپاشی حباب‌های مؤثر بر کاهش اندازه قطرات روغن می‌شود و این دلیل روشنی بر عدم استفاده از غلظت‌های بالاتر صمغ برای پایداری امولسیون می‌باشد (Koochaki et al., 2009).

دلایل دیگری که می‌تواند بر پایداری امولسیون با افزایش غلظت صمغ مؤثر باشد، اندازه کوچک و یکنواخت تر قطرات روغن می‌باشد. در این ارتباط نتایج حاصل از توزیع اندازه قطرات نشان داد که پیک پراکندگی قطرات امولسیون (۲/۲۴۴ میکرومتر) با افزایش غلظت صمغ از ۰/۵ به ۰/۷۵ درصد، از ۷/۶۷ به ۹/۱۹ درصد افزایش پیدا می‌کند (شکل ۱) که نشان دهنده توزیع مناسب قطرات روغن در امولسیون می‌باشد. همچنین میزان عدد span (نشان دهنده دیسپرسیته قطرات) با افزایش غلظت صمغ کاهش نشان داد. به علاوه با افزایش غلظت صمغ از ۰/۵ به ۰/۷۵٪ اندازه قطرات کوچک (۱/۲۵ - ۰/۴۷۷ میکرومتر) افزایش در حالی که اندازه قطرات بزرگ (۷/۰۹۶ - ۴/۷۷ میکرومتر) کاهش پیدا کرد به طوری که داده‌های $d(0.5)$ و $d(0.9)$ بیانگر این موضوع می‌باشند (جدول ۳). به نظر می‌رسد علت حضور قطرات کوچک و یکنواخت تر در غلظت بالاتر صمغ، تأثیر گرانروی فاز پیوسته در تخریب مؤثرتر قطرات



شکل ۱- تأثیر مقادیر مختلف صمغ فارسی (۰/۵ و ۰/۷۵ درصد) بر توزیع اندازه قطرات امولسیون (۱۰ درصد روغن، پ هاش ۶/۶، تهیه شده با فراصوت به مدت ۲ دقیقه، دما ۳۰ درجه سانتی گراد، شدت ۷۰ درصد)

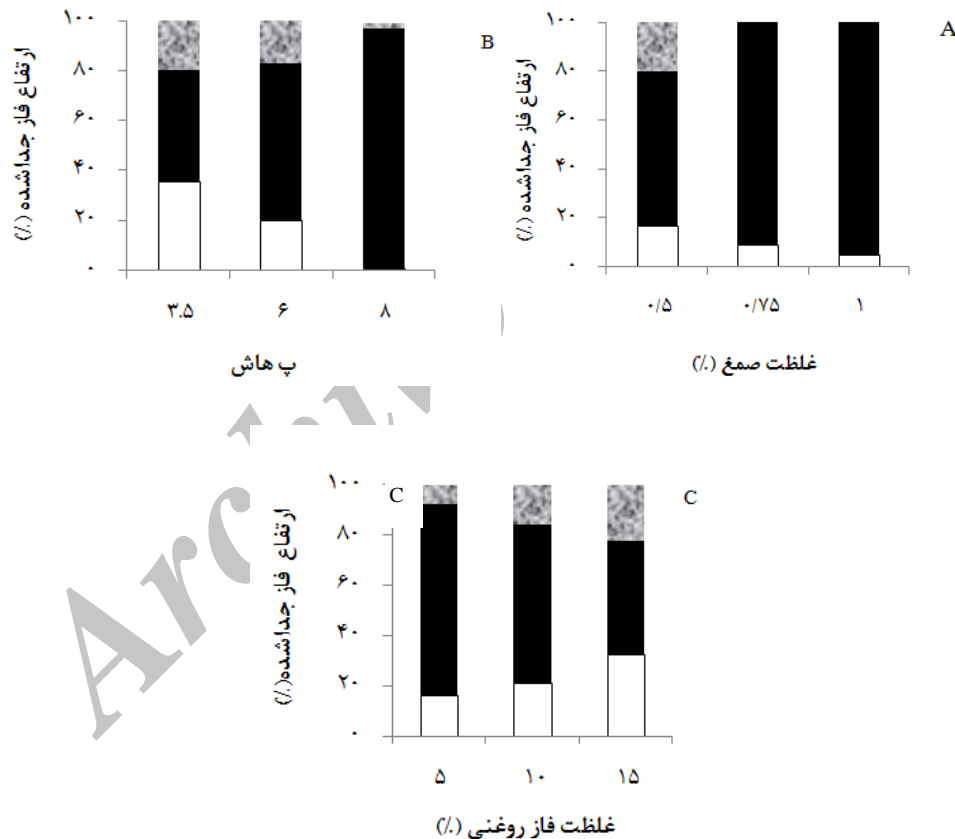
دادن مقدار زیادی از قطرات کوچک از بین می رود در حالی که در غلظت های پایین، صمغ موجود به دلیل عدم تشکیل شبکه های فوق الذکر سطوح بیشتری از قطرات را پوشش می دهد (بهشتی، ۱۳۸۸).

در ضمن، مساحت سطح مخصوص قطرات نیز با افزایش غلظت صمغ افزایش پیدا کرد (جدول ۴) زیرا در غلظت های بالاتر صمغ به علت اتصال بیوپلیمرها با یکدیگر و تشکیل شبکه های بزرگ، توانایی پوشش

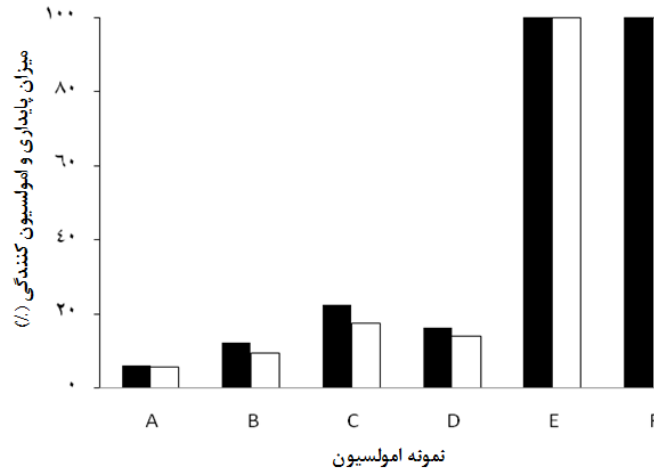
جدول ۴- تاثیر غلظت صمغ فارسی و پ هاش روی برخی شاخص های توزیع اندازه قطرات امولسیون تهیه شده با فراصوت (شدت ۷۰٪، دما ۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲ دقیقه)

d(0.5)	d(0.9)	d[4,3]	d [3,2]	Span	* ترکیب امولسیون
۲/۲۳۰	۵/۱۱۱	۳/۳۵۵	۱/۹۴۸	۱/۸۱۱	A
۲/۲۱۷	۴/۰۵۳	۲/۴۵۲	۱/۹۶۵	۱/۱۲۹	B
۲/۸۹۶	۶/۳۴۹	۳/۳۹۹	۲/۳۰۰	۱/۷۸۲	C
۱/۹۶۸	۵/۱۱۸	۲/۷۰۲	۱/۶۶۵	۲/۱۹۳	D

* نمونه امولسیون حاوی ۰/۵ درصد صمغ، پ هاش (A) ۳/۵، (B) ۶، (C) ۸ (D)



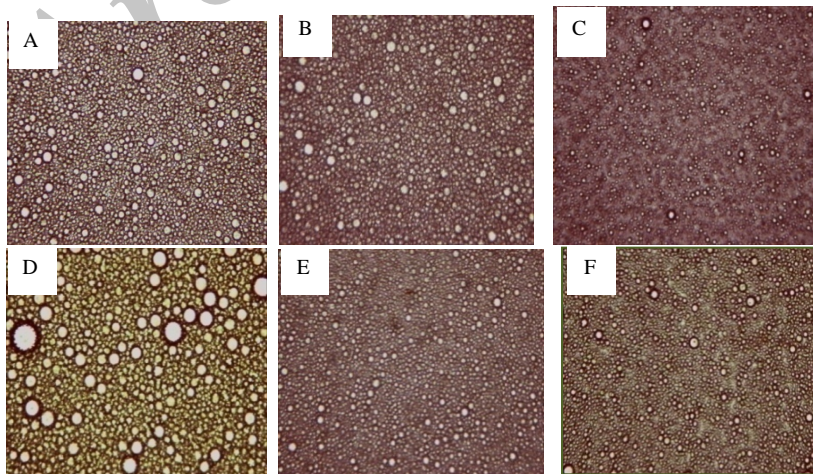
شکل ۲- تاثیر الف) غلظت صمغ (پ هاش ۶/۶، ۱۰٪ روغن)، ب) میزان روغن (۵٪ صمغ، پ هاش ۶/۶، ج) پ هاش (۰/۵٪ صمغ، ۱۰٪ روغن) بر میزان جداسازی فازی □ فاز سرمی، ■ فاز امولسیون، □ فاز روغنی امولسیون تهیه شده با فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲ دقیقه) بعد از ۲۰ روز نگهداری در دمای یخچال



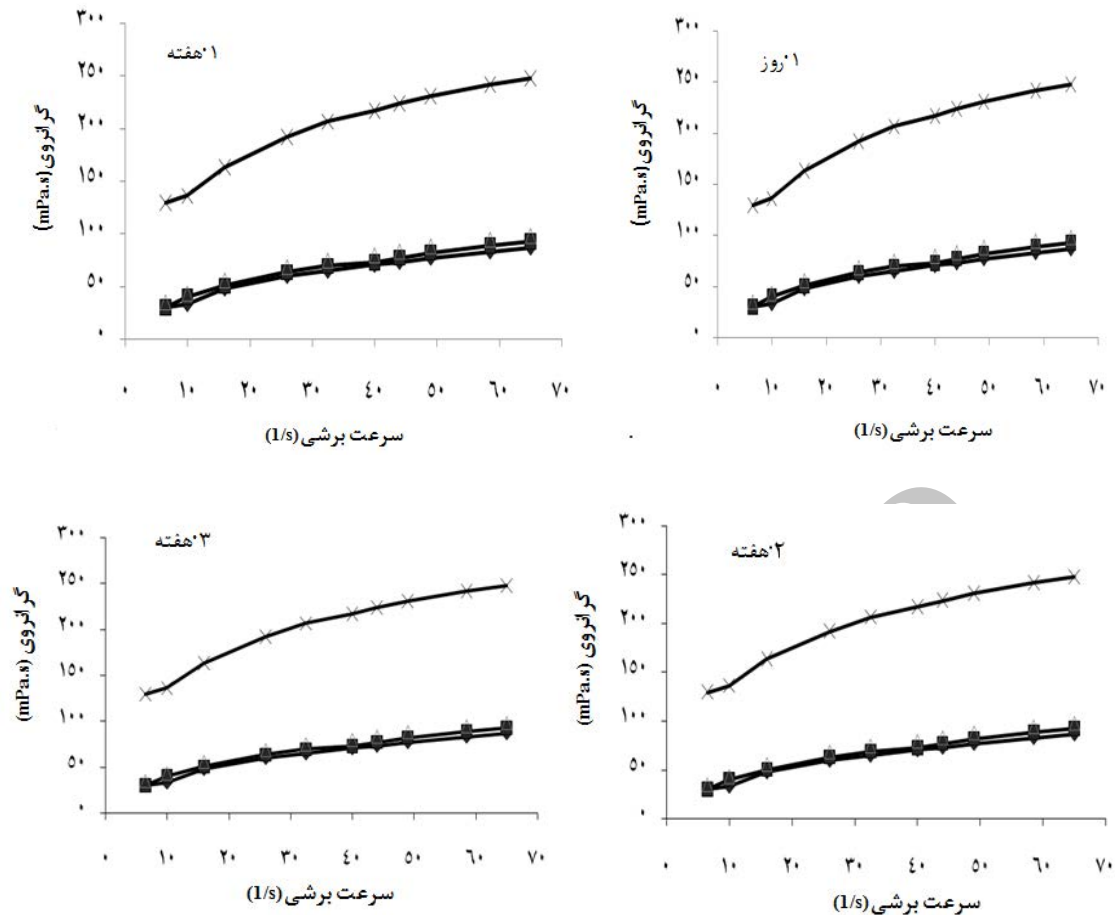
شکل ۳- میزان امولسیون کنندگی (EC □) و پایداری حرارتی (ES ■) امولسیون های حاوی مقادیر مختلف صمغ فارسی (A) ۰/۵٪ (B) ۰/۷۵٪ (C) ۱٪ (پ هاش ۶، روغن ۱۰٪) (D) مختلف (E) ۳/۵، ۸ (صمغ فارسی ۱ درصد، روغن ۱۰٪) و (F) روغن ۲۰٪ (صمغ فارسی ۱ درصد، پ هاش ۸) تهیه شده با فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲ دقیقه)

جلوگیری از وقوع پدیده تجمع در مدت زمان طولانی- تر، موثرتر بود. از سوی دیگر، در میان غلظت های مختلف صمغ، گرانروی امولسیون با غلظت پایین تر صمغ بعد از ۲ و ۳ هفته افزایش یافت (شکل ۵) که نشان دهنده وجود قطرات فلوکه شده امولسیون می- باشد به این دلیل که قطرات فلوکه شده نسبت به قطرات فلوکه نشده (به طور جدا) به علت فاز آبی به تله افتاده گرانروی بالاتری را نشان می دهد (Koocheki et al., 2009)، در حالی که در غلظت بالاتر صمغ تفاوت چندانی در میزان گرانروی ظاهری مشاهده نشد.

در ارتباط با اثر غلظت صمغ بعد از ۲۴ ساعت روی ریزساختار امولسیون ها، تفاوت چندانی در اندازه قطرات مشاهده نشد (شکل ۴ A و B) اما با توجه به نتایج اندازه قطرات، به نظر می رسد قطرات ریز و یکنواخت بیشتری در امولسیون با غلظت ۰/۷۵٪ مشاهده می شود. همچنین پس از ۱۵ روز، نمونه حاوی ۰/۵٪ صمغ دارای قطرات روغن بزرگ تری بود که نشان دهنده وقوع پدیده تجمع و بهم آمیختگی بود، در حالی که در نمونه حاوی ۰/۷۵٪ صمغ، قطرات بزرگی مشاهده نشد که بیانگر دلایل اشاره شده می- باشد (شکل ۷). بنابراین، تاثیر غلظت بالاتر صمغ در



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی امولسیون های حاوی مقادیر مختلف صمغ (A) ۰/۵٪ (B) ۰/۷۵٪، ۱۰٪ روغن، پ هاش ۶، تاثیر مقادیر مختلف روغن (C) ۵٪ (D) ۱۵٪، ۱۰٪ صمغ، پ هاش ۶، تاثیر پ هاش ۸ (E) ۳/۵، ۱۰٪ صمغ، ۱۰٪ روغن، (شرایط فرایند: شدت ۷۰٪، ۳۰ درجه سانتی گراد، ۲ دقیقه) بعد از ۲۴ ساعت نگهداری در یخچال (بزرگنمایی ۴۰)



شکل ۵- اثر پ هاش (◆، ۳/۵؛ ■، ۶؛ △، ۸) در حضور غلظت ۰/۵ درصد صمغ و ۱۰ درصد روغن) و غلظت صمغ (X) (۷۵٪) در پ هاش ۶ و ۱۰ درصد روغن) و زمان نگهداری (۱ روز تا ۳ هفته) بر رفتار جریانی امولسیون های تهیه شده با فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲ دقیقه)

در (Sun et al., 2007). به نظر می رسد عامل مهم در افزایش سرعت جداسازی فاز در غلظت ۱۵٪، اندازه بزرگ قطرات روغن باشد، به طوری که نتایج حاصل از ریزساختار نشانگر این موضوع می باشد (شکل ۴ D). در این ارتباط اشاره شده که در فرآیند امولسیفیکاسیون با سیستم فراصوت، افزایش گرانیوی فاز پراکنده از طریق اشکال در تخریب و شکستن قطرات روغن موجب افزایش اندازه قطرات می شود (Jafari et al., 2008). از این رو بر اساس قانون استوکس قطرات بزرگ سریع تر از قطرات کوچک به سمت بالا حرکت کرده و فرآیند خامه ای شدن با سرعت بالاتری اتفاق می افتد (Dickinson, 2003). از طرفی در غلظت های بالای فاز روغنی، احتمالاً میزان صمغ برای جدا نگه داشتن قطرات روغن کافی نبوده از این رو نمی تواند قطرات روغن را به طور جداگانه

در ارتباط با تاثیر میزان روغن بر پایداری امولسیون همان طور که در جدول ۲ (ردیف ۱، ۴، ۵) نشان داده شد، با افزایش حجم فاز روغنی از ۵ به ۱۵٪، پایداری امولسیون کاهش یافت به طوری که در غلظت ۱۵٪، فرآیند خامه ای شدن با سرعت بیشتری صورت گرفت که نشان دهنده غالب بودن تاثیر حجم فاز روغنی بر فرآیند خامه ای شدن امولسیون می- باشد (Sun et al., 2009). به عبارت دیگر، پایداری سیستم با کاهش میزان فاز روغنی بهبود یافته است. اما بعد از گذشت زمان، در هر سه نمونه با غلظت های مختلف روغن، جداسازی فاز به علت تاثیر فلوکولاسیون تخلیه ای در غلظت کم صمغ مشاهده شد (شکل ۲ ب) بدین گونه که در غلظت پایین صمغ با تشکیل شبکه ضعیفی تحت تاثیر نیروی وزن خود نشست کرده و منجر به جداسازی فاز سرمی می شود

یافته و افزایش دافعه (بین بارهای منفی) نسبت به برهمکنش جاذب موجب کاهش تجمع و فلوکولاسیون قطرات امولسیون می شود. اما همان طور که مشاهده شد امولسیون با پ هاش ۳/۵ دارای کمترین پایداری بود، به گونه ای که بعد از ۲۰ روز علاوه بر فاز خامه ای، فاز سرمی زیادی مشاهده شد (شکل ۲ C) اما در امولسیون با پ هاش ۸، پس از ۷ و بخصوص ۲۰ روز جداسازی فاز قابل توجه نبود. احتمالاً دلیل ناپایداری این امولسیون را می توان به کاهش بار منفی از طریق خنثی شدن گروه های کربوکسیل در ساختار صمغ نسبت داد (Chanamai & McClement, 2002). چرا که PK_a اکثر پلی ساکاریدها در محدود اسیدی بوده، از این رو در این محدوده از پ هاش، مولکول های پلی ساکارید دارای بار خالص کم می باشند. از طرف دیگر بر اساس نتایج حاصل از اندازه گیری ویژگی رئولوژیکی، گرانیوی ظاهری نمونه امولسیون با پ هاش ۳/۵ بعد از ۲ و ۳ هفته نگهداری کاهش یافت که خود عامل دیگری در افزایش سرعت خامه ای شدن به شمار می رود. از طرفی با توجه به نتایج حاصل از توزیع اندازه قطرات امولسیون با پ هاش ۸، پیک پراکندگی قطرات با اندازه ۲ میکرومتر، ۶/۷۸٪ بود در حالی که برای نمونه امولسیون با پ هاش ۳/۵، پیک توزیع قطرات با اندازه ۳/۵۵۷ میکرومتر، ۶/۵ درصد بود (شکل ۴)، و این بدان معنی است که امولسیون با پ هاش ۸ دارای اندازه قطرات کوچک بیشتری بود و با کاهش پ هاش تعداد قطرات بزرگ افزایش یافت به گونه ای که دو فاکتور $d(0.1)$ و $d(0.5)$ تایید کننده این تفسیر می باشند. از طرفی کاهش دو فاکتور d_{32} و d_{43} با افزایش پ هاش امولسیون و اختلاف کم بین این دو فاکتور نشانگر علت ذکر شده و وجود تعداد قطرات ریز بیشتر می باشد. همچنین مطابق نتایج دیگر داده های این آزمایش ناحیه سطح مخصوص در امولسیون از پ هاش ۳/۵ به ۸، افزایش یافت. همچنین در تایید این موضوع می توان به نتایج حاصل از تصاویر ریزساختار اشاره کرد. این طور به نظر می رسد که قطرات روغن در امولسیون با پ هاش ۳/۵، به صورت غیر متراکم و با فاصله بیشتری از هم قرار گرفته که احتمالاً نشانگر تاثیر پ هاش بر تغییر ساختار و رفتار صمغ در سیستم می باشد، اما

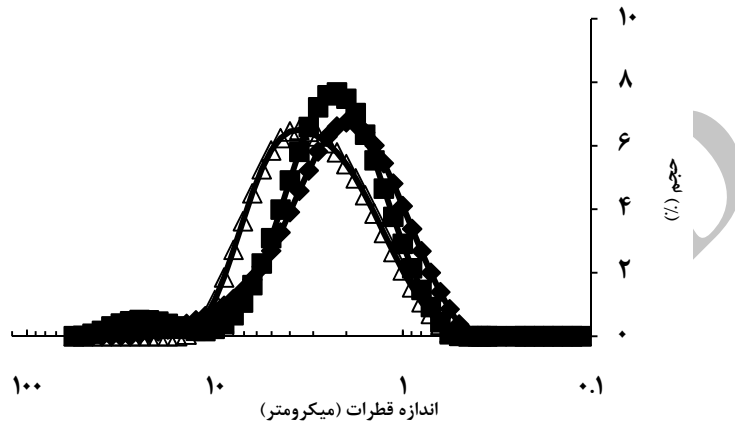
نگه دارد (Sun et al., 2009). بنابراین طی مدت زمان کوتاهی فازها جدا می شوند. در توجیه این مسئله می توان گفت که اگر فاصله بین قطرات کمتر از دو برابر شعاع قطرات امولسیون باشد نیروی جاذب به حد ماکزیمم رسیده (McClement, 2004) که به دنبال آن بهم پیوستگی قطرات اتفاق می افتد. تفسیر دیگر در این ارتباط احتمالاً زیاد بودن نیروی جاذب بین قطرات در غلظت بالاتر روغن می باشد به گونه ای که این امر موجب افزایش تعداد برخورد بین قطرات و نزدیک شدن آنها به هم شده (Sun et al., 2009)، در نتیجه همان طور که اشاره شد به علت افزایش سرعت بالا آمدن قطرات بزرگ، به جداسازی فاز خامه ای منجر می شود. همچنین مطابق نتایج ریزساختاری، کوچکترین اندازه قطرات مربوط به امولسیون با ۵٪ روغن بوده که خود موثر بر کاهش سرعت خامه ای شدن می باشد. همچنین با توجه به نتایج پایداری امولسیون بعد از ۲۰ روز به نظر می رسد تاثیر غلظت صمغ بر پایداری امولسیون بسیار موثر می باشد به طوری که نمونه امولسیون حتی در ۵ درصد فاز روغنی هم دارای پایداری پایینی بوده و به نظر می رسد این همان غلظت بحرانی در پدیده تجمع سازی تخلیه ای می باشد.

جدول ۲ (موارد ۱۲، ۱۱، ۱)، تاثیر پ هاش های مختلف بر پایداری امولسیون را نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می شود با افزایش پ هاش امولسیون از ۳/۵ به ۸، پایداری امولسیون به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرد، بدین گونه که درجه بالاتری از پایداری خامه ای شدن برای امولسیون با پ هاش ۸ در زمان های مختلف، بخصوص در روز ۲۰ ام که اغلب نمونه ها دارای پایداری پایینی بودند مشاهده شد. در توجیه این تغییرات براساس نتایج حاصل از اندازه گیری پتانسیل زتا و با توجه به باردار بودن فاز محلول صمغ فارسی (محمدی، ۱۳۸۸)، به نظر می رسد احتمالاً دلیل اصلی پایداری در پ هاش قلیایی، دافعه الکترواستاتیک زیاد ایجاد شده در سیستم باشد. با احتمال این که صمغ فارسی در ساختار خود دارای گروه های کربوکسیل بوده و با تغییر پ هاش، به دلیل دپروتونه شدن برخی از این گروه ها در مولکول های صمغ (تبدیل $COOH$ به COO^-)، بار منفی افزایش

کنندگی و پایداری ۱۰٪ بود، یعنی در پ هاش ۸، حتی در حضور ۲۰٪ روغن هم امولسیون حتی بعد از اعمال فرآیند حرارتی تحت تاثیر نیروی سانتریفیوژی جداسازی فازی مشاهده نشد. بنابراین با توجه به آنچه گفته شد علاوه بر عامل گرانیروی بالای امولسیون، احتمالاً نیروی دافعه الکترواستاتیک قوی در پایداری امولسیون ها بسیار موثر بوده است.

در امولسیون با پ هاش ۸، تعداد قطرات با اندازه ریز بیشتری مشاهده شده است (شکل ۴ E, F).

در تایید این یافته ها و با توجه به تاثیر پ هاش های مختلف بر پایداری حرارتی امولسیون می توان به تاثیر زیاد این عامل اشاره کرد. مطابق نتایج، نمونه امولسیون حاوی ۱٪ صمغ با پ هاش ۸ در هر دو غلظت ۱۰ و ۲۰٪ فاز روغنی دارای توانایی امولسیون

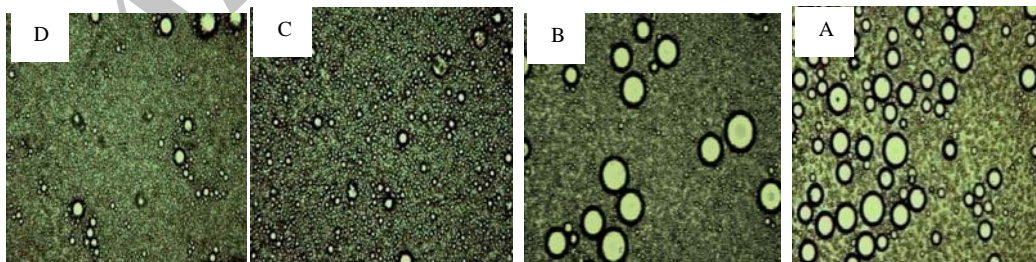


شکل ۶- تاثیر پ هاش های مختلف (۸ ◆، ۶ ■، ۳/۵ Δ) بر توزیع اندازه قطرات امولسیون حاوی ۰/۵٪ صمغ فارسی، ۱۰٪ روغن تهیه شده با فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲ دقیقه)

آمیختگی قطرات کوچک نسبت داد که بروز این تغییرات منجر به افزایش سرعت جداسازی فاز هم می شود. به طوری که در بررسی تاثیر زمان نگهداری بر گرانیروی ظاهری، افزایش گرانیروی پس از ۲ و ۳ هفته در نمونه با پ هاش ۳/۵، بیانگر این موضوع می باشد (شکل ۵).

در ضمن پس از ۱۵ روز نگهداری در شرایط یخچالی، امولسیون با پ هاش ۳/۵ دارای تعداد قطرات بزرگ بیشتری بود در حالی که با افزایش پ هاش (۶ و ۸) تعداد آن ها کاهش یافت به گونه ای که در پ هاش ۸ قطرات بزرگ مشاهده نشد (شکل ۷).

اصولاً تشکیل قطرات بزرگ تر را می توان به بهم



شکل ۷- تصاویر ریزساختاری امولسیون حاوی ۰/۵٪ صمغ، ۱۰٪ روغن با پ هاش (A) ۳/۵ (B) ۶ و (C) ۸ حاوی ۰/۷۵٪ صمغ، ۱۰٪ روغن، پ هاش ۶، بعد از ۱۵ روز نگهداری در دمای یخچال (بزرگنمایی ۴۰)

به بررسی حضور این پروتئین را بر شاخص خامه‌ای شدن در پ هاش ۶/۵ نشان داده است. مطابق یافته‌های بررسی حاضر، نمونه امولسیون حاوی پروتئین ولی فاقد صمغ حتی پس از ۲۰ روز نگهداری

شاخص خامه‌ای شدن نمونه‌های امولسیون حاوی صمغ در حضور تغلیظ شده پروتئین‌های محلول شیر از طریق اندازه‌گیری ارتفاع خط جدا شده لایه سرمی، تعیین شد. جدول ۵ (ردیف ۱۳ تا ۱۹)، نتایج مربوط

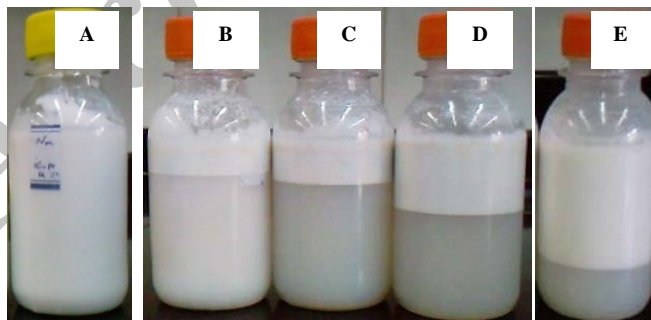
et al., 2000; Guzey et al., 2004; Ye et al., 2006; Ercelebi and Ibanoglu, 2007; Khalloufi et al., 2008). همچنین، نتایج حاصل از توزیع اندازه قطرات امولسیون نیز مؤید این موضوع است به طوری که پراکندگی اندازه قطرات در نمونه با درصد صمغ دارای یک پیک بوده اما در غلظت های ۰/۲۵-۱٪ به صورت دو پیک مشاهده شد که نشان دهنده اندازه قطرات بزرگ است که در تسریع جداسازی فاز امولسیون تأثیرگذار می باشد. همچنین پیک پراکندگی نمونه ها با اندازه ۲/۲۴ میکرومتر، در غلظت ۰ تا ۱٪، از ۶/۲۵ به ۴/۰۹٪ کاهش یافت.

هم پایدار بود، اما همانگونه که مشاهده می شود در امولسیون حاوی صمغ و پروتئین در حضور همه غلظت های صمغ (۰/۲۵-۱٪) جداسازی فازی در مدت زمان کوتاهی اتفاق افتاد. با ذکر این نکته که در همه امولسیون ها، فاز سرمی جدا شده کدر اما در غلظت های بالاتر صمغ، فاز سرمی نسبتاً شفاف بود (شکل ۸). در ضمن، فرآیند جداسازی فاز در غلظت های پایین تر با سرعت بیشتری صورت گرفت که این نتایج بیانگر تأثیر همزمان چندین مکانسیم (ناسازگاری ترمودینامیکی و فلوکولاسیون تخلیه ای) بر ناپایداری امولسیون می باشد (Reiffers-Magnani

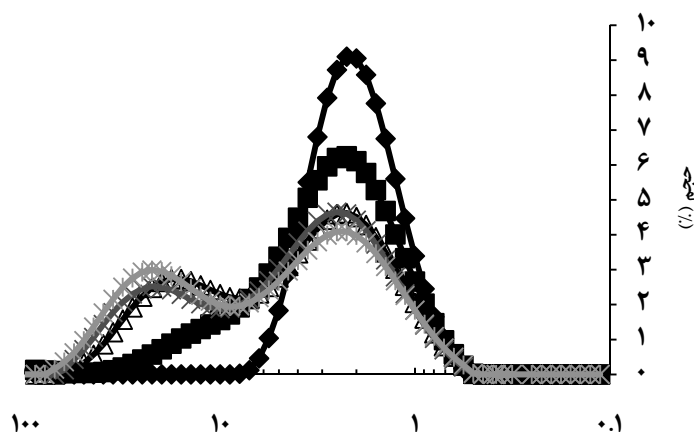
جدول ۵- تأثیر زمان نگهداری و فرمولاسیون (غلظت صمغ فارسی، پ هاش، حضور پروتئین، و شرایط تهیه امولسیون) روی پایداری امولسیون ها (درصد جداسازی فاز)

پایداری امولسیون (%)		ترکیب امولسیون*
روز		
۲	۷	۸
۰	۰	۹
۷	۳۵	۱۰
۶/۲	۳۱/۵	۱۱
۵	۲۷	۱۲
۲/۹	۲۰/۲	۱۳
۵۰	۶۲	۱۴
۵۰	۶۰	

* ترکیب امولسیون ها در جدول شماره ۱ توضیح داده شده است.



شکل ۸- تأثیر غلظت صمغ فارسی (A صفر، B ۰/۲۵، C ۰/۵، D ۰/۷۵، و E) درصد بر خامه ای شدن امولسیون (حاوی ۱٪ پروتئین سرمی، ۱۰٪ روغن، پ هاش ۶/۶) تهیه شده با فرایند فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲ دقیقه) بعد از ۷ روز نگهداری در یخچال



اندازه قطرات (میکرومتر)

شکل ۹- تأثیر غلظت صمغ فارسی (صفر تا ۱ درصد) بر توزیع اندازه قطرات (۱۰٪ ♦، ۷۵٪ ▣، ۵۰٪ ▽، ۲۵٪ ×، ۰٪ *). تهیه شده با فرایند فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ دقیقه) بعد از ۲۴ ساعت نگهداری در یخچال

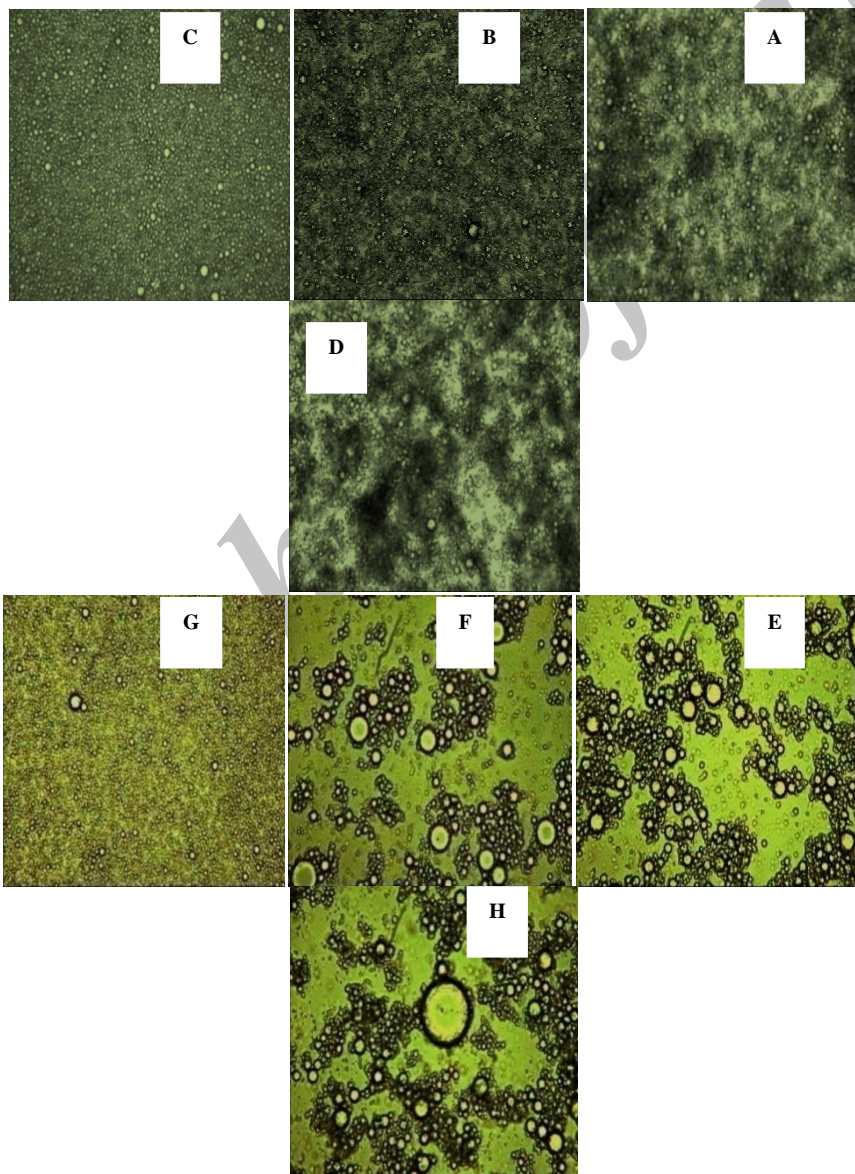
در ضمن، فرآیند جداسازی فاز در نمونه‌های امولسیون در غلظت‌های بالاتر صمغ با سرعت کمتری صورت گرفت و به نظر می‌رسد اثر گرانروی بالای فاز پیوسته در حضور مولکول‌های صمغ در فاز آبی علت این تغییر باشد (Laneuvill et al., 2000; Chanamai and McClements., 2002; Sciarini et al., 2008) و این طور می‌توان تفسیر کرد که در اثر پدیده فلوکولاسیون تخلیه‌ای بیش از حد و به دلیل ساختار شبکه‌ای ایجاد شده، گرانروی بالایی در فاز پیوسته ایجاد می‌شود که با دربرگرفتن قطرات روغن فرآیند جداسازی فاز به تأخیر می‌افتد (Sun et al., 2007) اما به نظر می‌رسد این غلظت از صمغ برای به تأخیر انداختن فرایند خامه‌ای شدن کافی نبود و به همین دلیل جداسازی فاز اتفاق افتاد.

در رابطه با بررسی اندازه قطرات، تغییر مشاهده شده نشان‌دهنده این واقعیت می‌باشد که حضور همزمان صمغ و پروتئین در امولسیون منجر به تشکیل دو پیک شد که بیانگر حضور برخی قطرات بزرگ می‌باشد که احتمالاً در اثر پدیده فلوکولاسیون به وجود آمدند. به گونه‌ای که مطابق نتایج قبل و نتایج دو فاکتور d_{43} و d_{32} در این امولسیون‌ها در مقایسه با امولسیون حاوی صمغ یا پروتئین تنها، جداسازی فاز با سرعت بیشتری مشاهده شد (شکل ۹). یعنی در حضور پروتئین و با افزایش غلظت صمغ هر دو فاکتور افزایش یافت.

همانطور که در مطالب قبل گفته شد، علت ناپایداری امولسیون حاوی صمغ در عدم حضور پروتئین، پدیده فلوکولاسیون می‌باشد، از این رو می‌توان گفت این پدیده نقش اساسی در جداسازی فاز در حضور صمغ فارسی دارد. به طور کل حضور بیوپلیمرهای غیر جاذب در فاز پیوسته، نیروی جاذب بین قطرات را به علت اثرات اسمزی و خروج مولکول‌های بیوپلیمر از ناحیه بین قطرات، افزایش و پایداری امولسیون را کاهش می‌دهد. علاوه بر آن با توجه به نتایج سایر محققین می‌توان علت دیگر این ناپایداری را ناسازگاری بین دو بیوپلیمر دانست و اینگونه می‌توان تفسیر کرد که در این سیستم و در پهاش محدوده خنثی، هر دو بیوپلیمر (صمغ و پروتئین) دارای بار منفی بوده از این رو احتمالاً به دلیل عدم برهمکنش با یکدیگر با توجه به این که بیشتر مولکول‌های پروتئین به دلیل داشتن ویژگی فعال سطحی، جذب سطوح قطرات روغن در سطح مشترک شده (پروتئین‌های کلئیدی) (-Reiffers Magnani et al., 2000) از طرف دیگر مولکول‌های آبدوست صمغ وارد فاز آبی شده در نتیجه منجر به جداسازی دو فاز خامه‌ای و سرمی می‌شود. در این ارتباط، نتایج مشابهی توسط خالوفی (۲۰۰۸) و سان (۲۰۰۷) که به ترتیب تأثیر صمغ آنیونی حاصل از گیاه بزرک و صمغ زانتان را بر پایداری امولسیونی حاوی ایزوله پروتئین آب پنیر بررسی کردند، مشاهده شد. آن‌ها تغییرات رفتاری مشابهی را مشاهده کردند.

می‌توان گفت که با افزایش غلظت صمغ، قطرات بهم چسبیده و غیر یکنواختی مشاهده شد در حالی که در غلظت صفر درصد صمغ، قطرات ریز و یکنواخت بودند. در ضمن، با افزایش غلظت صمغ نقاط تیره رنگی مشاهده شد که احتمالاً نشان دهنده حضور مولکول‌های بیشتر صمغ در فاز آبی می‌باشد. بعلاوه پس از گذشت ۱۵ روز، حضور قطرات فلوکه شده و تجمع یافته با افزایش غلظت صمغ بیشتر شد در حالی که بدون حضور صمغ، قطرات فلوکه مشاهده نشد (شکل ۱۰).

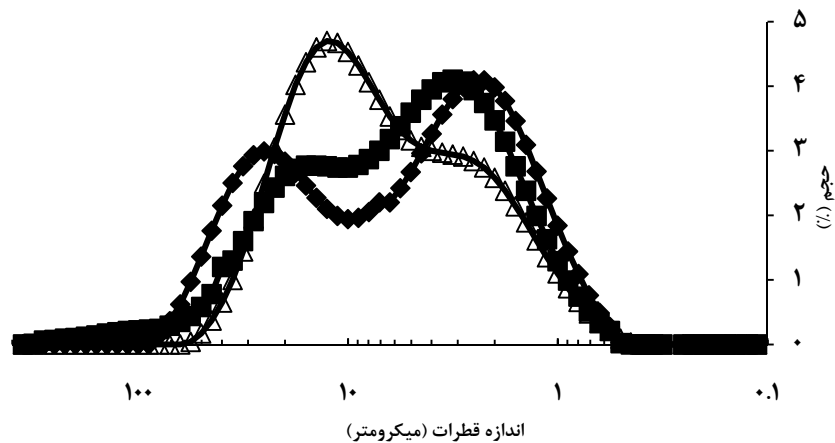
برخلاف نتایج ارائه شده در این بررسی، در بررسی اثر صمغ باردار در حضور پروتئین در سیستم امولسیون نشان دادند (Khaloufi et al., 2008b) که با افزایش غلظت صمغ، فاکتور d_{43} برخلاف تغییر چندانی نداشت در حالی که در این بررسی روند افزایش d_{43} با افزایش صمغ غلظت کاملاً مشهود بود که این امر نشان دهنده وقوع پدیده فلوکولاسیون می‌باشد به طوری که بزرگ‌تر بودن اندازه پیک دوم (محدوده اندازه قطرات بزرگ) در غلظت‌های بالاتر صمغ نیز بیانگر این موضوع می‌باشد. همچنین در تأیید این موضوع با اشاره به نتایج ریزساختار نمونه‌ها



شکل ۱۰- تصاویر ریزساختاری امولسیون‌های حاوی غلظت‌های مختلف صمغ فارسی (A صفر، B ۰/۵، C ۰/۷۵، D ۱ درصد و E, F, G, H به ترتیب همان نمونه‌ها بعد از ۱۵ روز نگهداری در دمای یخچال (حاوی ۱٪ پروتئین سرمی، ۱۰٪ روغن، پ هاش ۶/۶، تهیه شده با فرایند فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ دقیقه)، بزرگنمایی ۴۰

می‌رسد دلیل این ناپایداری، تشکیل تجمع و کمپلکس قوی‌تر بین دو بیوپلیمر باشد به طوری که نتایج حاصل از ریز ساختار هم بیانگر این تغییرات است. همچنین نتایج توزیع اندازه قطرات نشان داده که پیک پراکندگی قطرات دارای اندازه ۱۲/۷ میکرومتر در نمونه با پ هاش ۳/۵ بوده و این پیک برای نمونه با پ هاش ۵، ۳/۱۷ میکرومتر بود که باز هم بیانگر این موضوع است (شکل ۱۱).

نتایج حاصل از تأثیر پ هاش های مختلف بر شاخص خامه‌ای شدن نمونه‌های امولسیون حاوی صمغ و پروتئین در جدول ۴ (ردیف ۱۴، ۱۸، ۱۹) نشان داده شده است. همانگونه که اشاره شد جداسازی فاز در نمونه‌های مختلف در پ هاش ۶/۶ اتفاق افتاد، اما سرعت این جداسازی در غلظت ثابت صمغ در پ هاش ۵ و ۳/۵ با سرعت بالاتری رخ داد. البته در پ هاش ۵ این جداسازی سریع‌تر بود. به نظر



شکل ۱۱- تأثیر پ هاش (۳/۵ ▽ ۵ ■ ۶/۶ ◆ بر توزیع اندازه قطرات ب) امولسیون حاوی ۰/۵٪ صمغ، ۱٪ پروتئین، ۱۰٪ روغن) تهیه شده با فرایند فراصوت (شدت ۷۰٪، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ دقیقه)

پیوسته و محدود کردن حرکت قطرات روغن در امولسیون، طی نگهداری نشان داد اما در غلظت‌های پایین صمغ، به دلیل تأثیر حضور و غلظت صمغ در ایجاد فلوکولاسیون تخلیه‌ای حتی در حجم‌های پایین فاز روغنی (۵ درصد)، در مدت زمان کمتری جداسازی و ناپایداری فازها مشاهده شد. بنابراین، غلظت صمغ فارسی در فاز آبی قادر به کنترل فلوکولاسیون قطرات امولسیون بود. از سوی دیگر، در غلظت بالاتر صمغ، اندازه و توزیع قطرات بهبود یافت که تا حدی مؤثر بر پایداری امولسیون بود. همچنین، تأثیر نیروهای دافعه الکترواستاتیک (بار منفی) بر پایداری امولسیون با پ هاش ۸ بسیار قابل توجه بود به گونه‌ای که این نمونه دارای پایداری حرارتی بسیار بالایی در غلظت ۱ درصد صمغ بود. از طرف دیگر، بیشتر بودن تعداد قطرات کوچک هم بر پایداری امولسیون بسیار مؤثر بود. به طوری که براساس نتایج گرانروی ظاهری و ریزساختاری، حتی پس از گذشت ۲۰ روز نیز فلوک‌های بزرگ مشاهده نشد. در رابطه با

در تفسیر این موضوع شاید بتوان گفت که در پ‌هاش اسیدی (۳/۵)، پروتئین‌ها دارای بار مثبت بوده و مولکول‌های صمغ دارای بار منفی می‌باشند و احتمالاً تشکیل کمپلکس بین بارهای مخالف (مثبت و منفی) منجر به تجمع قطرات روغن و در نهایت جداسازی فاز می‌شود. همچنین در پ هاش ۵، بارهای روی مولکول‌های پروتئین نسبتاً خنثی بوده اما هنوز برخی نقاط روی مولکول پروتئین دارای بار مثبت می‌باشد از این رو احتمالاً با مولکول‌های صمغ (دارای بار منفی) پل‌هایی را تشکیل داده که منجر به تجمع قطرات و بزرگ‌تر شدن آن‌ها و در نتیجه افزایش سرعت خامه‌ای شدن می‌شود (Khalloufi et al., 2010; Perrechil and Cunha., 2008a). در کل در همه امولسیون‌ها جداسازی فاز مشاهده شد.

نتیجه‌گیری

امولسیون تهیه شده با صمغ فارسی بهترین پایداری را در غلظت‌های بالای صمغ به دلیل افزایش گرانروی فاز

عبارت دیگر، در حضور پروتئین پدیدۀ فلوکولاسیون تخلیه‌ای با سرعت بیشتری صورت گرفت. در ضمن، تمامی امولسیون‌ها در حضور صمغ دارای رفتار دایلاتانت بودند یعنی با افزایش نیروی برشی گرانیروی افزایش یافت.

امولسیون حاوی صمغ و پروتئین (پ هاش محدوده ۷) نیز پایداری به طور قابل توجهی در حضور هر دو بیوپلیمر کاهش یافت به طوری که مولکول‌های صمغ جذب نشده بر سطح قطرات روغن، احتمالاً به دلیل بار منفی (در هر دو بیوپلیمر)، با مولکول‌های پروتئین برهمکنش نداد و جداسازی فازی اتفاق افتاد. به

منابع

- ۱- عباسی، س و رحیمی، س. ۱۳۸۷. معرفی یک نوع صمغ گیاهی بومی ناشناخته: صمغ زدو. ماهنامه صنعت آرد و غذا. ۴ (۱۳): ۲۹-۴۲.
- ۲- محمدی، س. ۱۳۸۸. بررسی کارایی و سازوکار برخی صمغ‌های بومی در پایدار سازی مخلوط شیر-آب پرتقال. پایان‌نامه کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی. صفحات ۶۹-۷۹، ۱۳۹-۱۴۹.
- ۳- محمدی، س.، عباسی، س و حمیدی، ز. ۱۳۸۹. تاثیر برخی هیدروکلئیدها بر پایداری فیزیکی، ویژگی رئولوژیکی و حسی مخلوط شیر-آب پرتقال. مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران ۴: ۱-۱۲.
- ۴- عباسی، س.، محمدی، س. و رحیمی، س. ۱۳۹۰. جایگزینی بخشی از ژلاتین با صمغ فارسی و استفاده از کندر برای تولید پاستیل فراسودمند. مجله مهندسی بیوسیستم، ۱ (۴۲): ۱۲۱-۱۳۱.
- ۵- بهشتی، پ. ۱۳۸۸. انکپسوله کردن مایع در مایع د-لیمون. پایان‌نامه کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده کشاورزی، صفحات ۵۰-۶۳.
- 6- Behrend, O., Ax, K. & Schubert, H. 2000. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7: 77-85.
- 7- Benichou, A., Acerin, A., Lutz, R. & Gati N. 2007. Formation and characterization of Amphiphilic conjugates whey protein isolate/xanthan to improve surface activity. *Food Hydrocolloids*, 21: 379-391.
- 8- Chanamai, R. & McClements, D. J. 2002. Comparison of gum Arabic, modified starch and whey protein isolate and emulsifiers: Influence of pH, CaCl₂ and temperature. *Journal of Food Science*, 67: 120-125.
- 9- Chanamai, R. & McClements, D. J. 2002. Depletion flocculation of beverage emulsions by gum Arabic and modified starch. *Journal of Food Science*, 66: 457-463
- 10- Dalgleish, D. G. 2006. Food emulsions: their structures and structure-forming properties. *Food Hydrocolloids*, 20: 415-422.
- 11- Damodaran, S. 2005. Protein stabilization of emulsions and foams. *Journal of Food Science*, 70: 54-66.
- 12- De Kruif, C. G. & Tuinier, R. 1999. Whey protein aggregates and their interaction with exopolysaccharides. *International Journal of Food Science and Technology*, 34: 487-492.
- 13- Dickinson, E. 1992. An introduction to food colloids, Oxford, UK: University Press chapter 1.
- 14- Dickinson, E. 2008. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsions. *Food Hydrocolloids*, 23: 1473-1482.
- 15- Dickinson, E. 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.
- 16- Ercelebi, E. A. & Ibanoglu, E. 2007. Influence of hydrocolloids on phase separation and emulsion properties of whey protein isolate. *Journal of Food Engineering*, 80: 454-459.

- 17- Huang X., Kakoda Y. & Gui, W. 2001. Hydrocolloid in emulsions particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15: 533–542.
- 18- Guzey, D., Kim, H. J. & McClement, D. J. 2004. Factors influencing the production of O/W emulsions stabilized by β -lactoglobulin-pectin membranes. *Food Hydrocolloids*, 18: 967–975
- 19- Gu, Y. S., Decker, E. A. & McClements, D. J. 2005. Influence of pH and Carrageenan type on properties of β -lactoglobulin stabilized oil-in-water emulsion. *Food Hydrocolloids*, 19: 83–91.
- 20- Ibanoglu, E. 2002. Rheological behavior of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum Arabic. *Journal of food engineering*, 52: 273–277.
- 21- Jafari, S. M., Assadpoor, E., He, Y. & Bhandari, B. 2008. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids*, 22: 1191–1202.
- 22- Jafari, S. M., He, Y. & Bhandari, B., 2007. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques. *Journal of food engineering* 82: 478–488.
- 23- Khalloufi, S., Corredig, M., Goff, H. D. & Alexander, M. 2008a. Flaxseed gums and their adsorption on whey protein-stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 23: 611–618.
- 24- Khalloufi, S., Alexander, M., Goff, H. D. & Corredig, M. 2008b. Physicochemical properties of whey protein isolates stabilized oil-in-water emulsion when mixed with Flaxseed gums at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 23: 611–618.
- 25- Koocheki, A., Kadkhodae, R., Mortazavi S. A., Shahidi, F. & Taherian, A. R. 2009. Influence of *Alyssum homolocarpum* seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by intensity ultrasound. *Food Hydrocolloids*, 1–9.
- 26- Koocheki, A., Mortazavi, S. A., Shahidi, F., & Taherian, A. R. 2009. Rheological properties of mucilage extracted from *Alyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. *Journal of Food Engineering*, 91: 490–496.
- 27- Laneuville, S. Paquin, I., & Turgeon, S. L. 2000. Effect of preparation conditions on the characteristics of whey protein xanthan gum complexes. *Food Hydrocolloids* 14: 305–413.
- 28- McClements, D. J. 2004. *Food Emulsions Principles, Properties and Techniques*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- 29- Mitschka, P. 1982. Simple conversion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions. *Rheological Acta*, 21: 207–209.
- 30- Nor Hayati, I., Bin Che man, Y., Ping Tan, C., & Nor Aini, I. 2009. Droplet characterization and stability of soybean oil/ palm kernel Olein O/W emulsion with the presence of selected polysaccharids. *Food Hydrocolloids*, 23: 233–243.
- 31- Pongsawatnanit, R., Harnsilawat, T., & McClements, D. J. 2006. Influence of alginate, pH and ultrasound treatment on Palm oil-in-water emulsions stabilized by β -lactoglobulin. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical Engineering Aspects*, 287: 59–67.
- 32- Perrechil, F.A & Cunha, R. L. 2010. oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate: influence of pH, high-pressure homogenization and locust bean gum addition. *Journal of Engineering*, 97: 441–448.
- 33- Reiffers-Magnani, C., Cuq, J. L & Watzke, H. J. 2000. Depletion flocculation and thermodynamic incompatibility in whey protein stabilized o/w emulsions. *Food Hydrocolloids*. 14: 521–530.
- 34- Tolstoguzov, V. B. 1991. Functional properties of food proteins and role of protein – polysaccharide interaction. *Food Hydrocolloids*, 4: 429–468.
- 35- Sciarini, L. S., Malsonado, F., Ribotta, P. D., Peter, G. T. & Leon, A. E. 2008. Chemical compositions and functional properties of *Gleditsia tricanthos* gum. *Food Hydrocolloids*, 23: 306–313.
- 36- Shemit, C., Sanchez, S., Thomas, F. & Hardy, J. 1999. Complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum in aqueous medium. *Food Hydrocolloids*, 13: 483–496.
- 37- Sun, C., Gunasekaran, S. & Richards, M. P. 2007. Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsion. *Food Hydrocolloids*, 21: 555–564.

- 38- Sun, C. & Gunasegaram, S. 2009. Effects of protein concentration and oil-phase volume fraction on the stability and rheology of menhaden oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate with xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 23: 165–174.
- 39- Ye, A. & Singh, H. 2006. Heat stabilizing of oil- in - water emulsions formed with interacts orhydrolyzed whey proteins: influence of polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 20: 269–276.

Archive of SID

Effect of Persian gum concentration, oil content, whey protein concentrate, and pH on the stability of emulsions prepared by ultrasonic homogenizer

F.Yousefi¹, S. Abbasi^{2*}, H.R. Ezzatpanah³

1- MSc. student, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Science and Technology Branch, Tehran

2- Associate professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University

* Corresponding author (sabbasifood@modares.ac.ir)

3-Associate professor, Department of Food Science & Technology, Islamic Azad University, Science and Technology Branch, Tehran

Abstract

In this study, the effect of Persian gum (PG) concentration (0.25-1%), oil-phase volume (5-15%), the presence of whey protein concentrate (WPC) 1%, pH (3.5-8), and storage time (up to 20 days) on the stability, rheological properties, particle size distribution, as well as microstructure of emulsions prepared by ultrasound homogenizer was investigated. According to findings, PG was able to stabilize the emulsions particularly at higher concentrations likely via viscosity increasing but not due to its effect on lowering the interfacial tension. In addition, at higher pH (8) values, the stability of emulsions increased, whereas at pH 3.5, the rate of phase separation increased. Moreover, at pH 7 the stability of emulsions containing WPC was significant, while the phase separation observed at the presence of Persian gum (0.5-1%), probably due to depletion flocculation and thermodynamic incompatibility. Moreover, at pH 3.5 and 5, the creaming occurred with high rate likely because of the bridging occurred between protein coated droplets and gum and protein-gum coated ones. It can be concluded that firstly, the higher levels of gum lowered droplet coalescence and secondly, soluble part of PG as an adsorbing polymer was not able to bind to WPC coated droplets at neutral pH.

Keywords: Depletion flocculation, Emulsion, Persian gum, Thermodynamic incompatibility