

بررسی اثر صمغ دانه شاهی بر پایداری فیزیکی و خصوصیات رفتار جریان امولسیون روغن در آب تهیه شده توسط همگن ساز سرعت بالا

مسعود نجف نجفی^{۱*}، آرزو فاضلی^۲

۱- استادیار گروه صنایع غذایی مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی، مشهد، ایران

۲- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان، باشگاه پژوهشگران جوان، قوچان، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۵/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۶)

چکیده

افزایش نیاز تولیدکنندگان به جایگزینی ترکیبات وارداتی و مصنوعی با صمغ های بومی و طبیعی ایده لازم برای انجام این تحقیق را ایجاد کرد. هدف از انجام این پژوهش مطالعه خصوصیات امولسیون های روغن در آب در حضور صمغ دانه شاهی و تعیین رفتار پایداریکنندگی و یا امولسیون کنندگی آن می باشد. صمغ شاهی با نسبت های ۰ تا ۱ درصد (وزنی-حجمی) مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای کشش سطحی و بین سطحی، اندازه ذرات، پتانسیل زتا و ویسکوزیته مورد ارزیابی قرار گرفتند. کمترین میزان کشش سطحی و کشش بین سطحی به ترتیب برای غلظت های ۱ و ۰/۵ درصد بدست آمدند. به غیر از غلظت ۱ درصد در مابقی سطوح با افزایش مقادیر صمغ، اندازه ذرات کاهش یافت. پتانسیل زتا به ترتیب در غلظت های ۰/۲۵ درصد برای محلول های آبی و در ۱ درصد برای امولسیون ها منفی ترین مقادیر را نشان داد. تمامی امولسیون ها در طول ۲۸ روز پایدار بودند. رفتار غیرنیوتنی و رقیق شونده با برش برای تمامی امولسیون های حاوی صمغ شاهی مشاهده شد.

کلید واژگان: صمغ دانه شاهی، امولسیون روغن در آب، پایداری فیزیکی، کشش بین سطحی

* مسئول مکاتبات: mnajafi.mhd@gmail.com

۱- مقدمه

امولسیون ها سیستم های کم ثباتی بوده که تمایل به ناپایداری از طرق مکانیسم های خامه ای شدن^۱، بهم پیوستگی^۲ و درهم آمیختگی^۳ دارند [۱]. برای تهیه یک امولسیون پایدار حضور دو عنصر امولسیون کننده و پایدارکننده رکن اساسی و مهم به شمار می آید. امولسیون کننده یک ترکیب شیمیایی منفرد یا مخلوطی از چند جزء می باشد که تشکیل امولسیون را تسهیل کرده و با فعالیت های بین سطحی پایداری کوتاه مدت را سبب می شود در حالیکه پایداری طولانی مدت در حضور عوامل پایدارکننده حاصل می شود [۲]. نقش ساختمانی، تغلیظ کنندگی و ژل کنندگی از مهم ترین عملکردهای هیدروکلوئیدها در فاز آبی امولسیون های روغن در آب می باشند [۳]. خصوصیات جریان، توزیع اندازه ذرات و پایداری فیزیکی یک امولسیون در زمره مهمترین ویژگی های امولسیون ها محسوب می شوند [۴]. زمان ماندگاری، ظاهر، بافت و طعم یک محصول توسط این ویژگی ها تعیین می شوند.

گیاه شاهی با نام علمی لیپیدوم ساتیوم از خانواده کروسیفرا^۴ بوده و در انگلیسی عموماً تحت عنوان "شاهی باغی" نامیده می شود. این گیاه بومی کشورهای جنوب و جنوب غربی آسیا می باشد. مشخص شده است که دانه های این گیاه حاوی مقدار بسیار زیاد ترکیبات موسیلاژی هستند [۵]. قسمت اعظم صمغ دانه شاهی کربوهیدرات با مقدار قند حدود ۷۷ درصد، مقدار پروتئین ۲/۴۵ درصد و چربی ۱/۸۵ درصد می باشد [۶].

اخیراً تقاضا برای ایجاد منابع جدید صمغ های هیدروکلوئیدی و علاقمندی به استفاده و بهره وری از منابع بومی به شدت گسترش یافته است [۷]. در سال های اخیر گیاهان بسیاری جهت بررسی پتانسیل و توانایی آن ها در تولید صمغ مورد بررسی قرار گرفته اند که از این میان می توان به لوبیای خرنوب و گوار [۸]، شنبلیله [۹] و قدومه شهری [۱۰] اشاره کرد.

تاکنون هیچ گونه اطلاعاتی در خصوص نحوه عملکرد صمغ دانه های شاهی بروی پایداری امولسیون های روغن در آب در اختیار

نبوده است. از این رو در پژوهش پیش رو سعی گردیده است علاوه بر مطالعه خصوصیات رئولوژیکی امولسیون های تهیه شده، به بررسی نحوه تأثیرگذاری این صمغ بر خواص امولسیون های مورد آزمایش پرداخته شود.

۲- مواد و روش ها

تمامی مواد شیمیایی با درجه آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. روغن تجاری ذرت با نام مازولا از فروشگاه مواد غذایی تهیه گردید. دانه های شاهی با کیفیت بالا از داروخانه گیاهی خریداری و بطور دستی و با دقت زیاد تمیز شد تا عاری از هر گونه مواد خارجی، دانه های نارس و شکسته گردد. شرایط بهینه برای استخراج صمغ دانه شاهی به طوری که صمغ استخراجی بالاترین راندمان استخراج و ویسکوزیته ظاهری و کمترین مقدار پروتئین را داشته باشد توسط کارآزبان و همکاران تعیین شده است [۵].

۲-۱- آماده سازی فاز آبی و تهیه امولسیون

محلول صمغ با حل کردن مقادیر صفر، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم از پودر صمغ شاهی درون ۸۰ میلی لیتر آب مقطر توسط همزن مغناطیسی (IKA-RCT basic، آلمان) به مدت ۴۵ دقیقه تهیه شد. ۰/۰۱ درصد (وزنی-حجمی) سدیم آزاید جهت جلوگیری از رشد میکروبی به تمامی محلول ها اضافه شده و جهت جذب کامل آب یک شبانه روز در دمای ۱۰^۴ نگهداری گردید. روز بعد pH محلول ها اندازه گیری و توسط اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکلریدریک ۰/۱ مولار به روی ۷ تنظیم شدند. برای تهیه امولسیون ها ۲۰ میلی لیتر روغن قطره قطره به هر یک از محلول های اضافه و توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس امولسیون اولیه تهیه شده توسط همزنایزر اولتراتوراکس (IKA T25، آلمان) با سرعت ۲۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه همگن گردید.

۲-۲- اندازه گیری کشش سطحی و بین سطحی

کشش سطحی و بین سطحی تمامی امولسیون ها به ترتیب با روش صفحه ای و حلقه توسط تنشیومتر (Kruss K100، آلمان) در دمای ۱۰^۴ ۲۵ اندازه گیری گردید. برای به حداقل

1. Creaming
2. Flocculation
3. Coalescence
4. Cruciferae
5. Garden cress (water cress)

Labomed، آمریکا) با بزرگنمایی ۲۰ مشاهده گردید. این آزمون بلافاصله پس از تهیه امولسیون ها و ۲۸ روز بعد از نگهداری در دمای ۴ انجام شد.

۲-۷- تعیین رفتار جریان و اندازه گیری ویسکوزیته جهت اندازه گیری ویسکوزیته از ویسکومتر بروکفیلد (DV-III programmable Brookfield rheometer، آمریکا) استفاده گردید. نمونه های با غلظت ۰/۵* با استفاده از کام LV و بقیه نمونه ها با کام RV اندازه گیری شدند. داده ها توسط نرم افزار رثوکالک (rheocalc Brookfield، آمریکا) گزارش و با کمک نرم افزار Microsoft Office Excel 2007 برآزش گردید. بر اساس آنالیز داده ها و با توجه به پژوهش صورت گرفته توسط ناجی و همکاران مدل هرشل-بالکلی ($R^2 > 0/98$) (معادله ۴) برای توجیه رفتار جریان این نمونه ها انتخاب شد [۱۴].

$$\tau = \tau_0$$

تنش برشی (Pa)، تنش تسلیم (Pa)، ضریب قوام (Pa.s)، سرعت برشی (s^{-1}) و اندیس رفتار جریان (بدون بعد) می باشد. تمامی اندازه گیری ها در دمای ۴ انجام شد.

۲-۸- محاسبات آماری

داده های بدست آمده در آزمایشات فوق الذکر در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از آزمایش فاکتوریل و نرم افزار ۱۳/۱ Minitab تجزیه و تحلیل گردیدند. برای مقایسه میانگین ها در تیمارهای مورد بررسی از آزمون دانکن در سطح ۰/۰۵ استفاده شد. کلیه آزمایشات در ۳ تکرار انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- کشش سطحی و بین سطحی

همانطور که از جدول ۱ پیداست، افزودن ۰/۲۵ درصد صمغ به طور مشخص تری کشش سطحی و بین سطحی را کاهش داد در حالیکه در بقیه نسبت ها تغییر چشمگیری در این دو پارامتر رخ

رسانیدن خطا و حفظ بیشینه شرایط تعادل، محفظه نگهدارنده نمونه در نزدیکی پروب دستگاه نگه داشته شد.

۲-۳- آزمون اندازه ذرات

اندازه و اندیس غیریکنواختی ذرات (PDI) توسط دستگاه نانو سایزر (zetasisizer nano ZSMalvern، انگلیس) با زاویه ثابت آشکارساز ۱۷ و $\lambda = 633nm$ در دمای ۴ ۲۵ اندازه گیری گردید. تمامی نمونه ها با آب مقطر تا غلظت نهایی ۱۰۰ppm (حجمی-حجمی) رقیق شده تا از اثرات پراش چندگانه جلوگیری شود. با استفاده از معادله (۱) قطر متوسط قطرات و با استفاده از معادله (۲) پراکندگی آن ها بدست آمد. معادله ۱:

$$d_{43} = \text{تعداد قطرات با قطر}$$

معادله ۲:

میانگین وزنی وزن مولکولی، میانگین عددی وزن مولکولی [۱۲]

۲-۴- اندازه گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتا توسط اندازه گیری تحرک الکتروفورتیکی قطرات به روش ولوسیمتری داپلر لیزر در دمای ۴ ۲۵ محاسبه شد. پتانسیل زتا برای تمام نمونه های امولسیون در رقت ۱۰۰ppm و برای تمام نسبت های محلول های دیسپرسیونی تهیه شده بدون رقیق سازی اندازه گیری گردید.

۲-۵- اندازه گیری سرعت رویه بستن

۱۰ میلی لیتر از تمام امولسیون ها درون لوله درب پیچ دار ریخته و در دمای ۴ به مدت ۴ هفته نگهداری شد. تغییرات میزان رویه بستن (اندیس خامه ای شدن) در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ از طریق معادله (۳) با تقسیم کردن ارتفاع لایه سرم (HS) به ارتفاع کل امولسیون اولیه (HE) بدست آمد [۱۳].

$$CI = \frac{HS}{HI}$$

۲-۶- آزمون میکروسکوپی

مقدار مشخصی از هر امولسیون با 1 g l^{-1} SDS تا رسیدن به غلظت ۱ به ۱۰۰۰۰ رقیق شد. یک قطره از این امولسیون رقیق شده بروی لام قرار داده و توسط میکروسکوپ نوری (Lx-400)

کنندگی ۱۴ نوع صمغ با غلظت ۰/۵ درصد در حضور ۴۰ درصد روغن کانولا دریافتند که تمام دیسپرسیون های تهیه شده با صمغ های مختلف کشش سطحی و بین سطحی را کاهش داده در حالی که کاراگینان و زانتان روند عکس را در نتیجه ژلی شدن و افزایش ویسکوزیته نشان دادند [۹]. از آنجا که مقدار کشش بین سطحی اطلاعات مفیدی در مورد خصوصیات امولسیون کنندگی یک ترکیب و پایداری قطرات در برابر درهم آمیختگی و بزرگ شدگی استوالد بدست می دهد [۱۷] می توان نتیجه گرفت صمغ مورد استفاده فعالیت بین سطحی قابل ملاحظه ای نداشته و حتی در مقادیر بالا نمی تواند از ناپایداری امولسیون توسط اثرات بین سطحی جلوگیری کند. تنها دلیلی که باعث کاهش اندک کشش سطحی و بین سطحی می شود را می توان به حضور ترکیبات پروتئینی در حدود ۲/۴۵ درصد در پودر هیدروکلئید و فعالیت سطحی این بخش و توانایی آن ها در جهت گیری در فاز چربی دوست مربوط دانست.

نداد. این رفتار صمغ را می توان به میزان پایین جذب با توجه به ساختمان مولکولی صمغ این دانه که دارای کنفورماسیون نیمه سخت بوده نسبت داد [۱۵]. بر خلاف نتایج بدست آمده توسط بویر و همکاران در خصوص ویژگی های بین سطحی ایجاد شده توسط صمغ عربی، گذشت زمان هیچ کمکی به افزایش نفوذ، جذب و بازآرایی صمغ شاهی در فاز بینابینی نکرد در حالیکه صمغ عربی به تنهایی در غلظت ۲/۵ درصد (وزنی-وزنی) و با گذشت زمان توانست کشش بین سطحی را از $15/6 \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$ به ۲/۹ کاهش دهد [۱۶]. ممانعت فضایی ناشی از ساختار بیوپلیمر در فاز آبی مانع از پوشش سطح قطرات روغن در نسبت های بالاتر از ۰/۷۵ درصد می شود. در غلظت ۱ درصد کشش بین سطحی به طور نامعقولی افزایش یافت. همانطور که از ظاهر محلول پیدا بود، این افزایش بی معنی را می توان ناشی از اثر ویسکوزیته و ژلی شدن محلول هیدروکلئید در اثر گذشت زمان دانست. هوانگ و همکاران با مقایسه خصوصیات امولسیون

Table 1 Surface and interfacial tensions of different concentrations of *Lepidium sativum* seed gum at 25 °C and pH=7.

Gum concentration (%)	Surface tension (mN/m)	Interfacial tension (mN/m)
0	57.434 ± 2.024	11.259 ± 0.014
0.25	50.224 ± 0.263	7.963 ± 1.426
0.5	46.009 ± 1.983	6.596 ± 1.013
0.75	46.910 ± 3.540	7.799 ± 1.732
1	44.359 ± 0.065	-

سویا را مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند در امولسیون های تثبیت شده بوسیله کنسانتره پروتئینی تخم کتان با افزایش غلظت صمغ تغییرات قابل توجهی در میانگین قطر Z قطرات رخ نداده که می توان آن را به ظرفیت امولسیون کنندگی کم صمغ عربی در مقایسه با کنسانتره پروتئینی تخم کتان مرتبط دانست [۱۸]. بنیچو و همکاران با بررسی برهم کنش های بین پروتئین-پلی ساکارید و پایداری امولسیون های تهیه شده به این نتیجه رسیدند در صورتیکه بین اندازه ذرات نمونه شاهد و نمونه حاوی هر نوع پلی ساکارید اختلاف معنی داری وجود نداشته باشد احتمالاً به دلیل عدم جذب صمغ به سطح قطرات خواهد بود [۱۹].

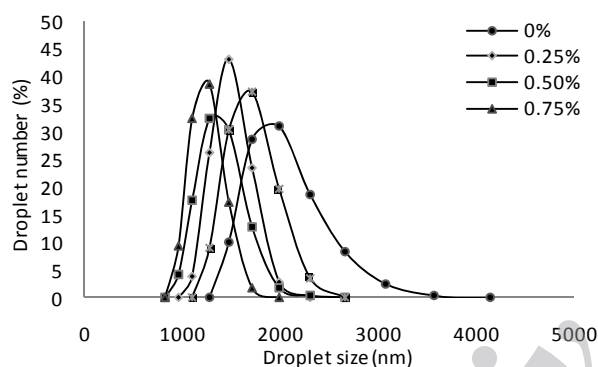
۳-۲- اندازه ذرات

با توجه به عدم حضور عوامل امولسیون کننده و پایدار کننده و همانطور که انتظار می رفت بزرگترین اندازه ذره مربوط به نمونه شاهد بود (جدول ۲). با افزایش غلظت صمغ از ۰/۲۵ به ۰/۷۵ درصد اندازه ذرات امولسیون کاهش یافت اما این تغییرات معنی دار نبود. این روند کاهشی را می توان تا حدودی به حضور مقادیر بیشتر از هیدروکلئید برای پوشش سطح مشترک تازه شکل یافته بین آب و روغن پس از هموزنیاسیون دانست. ونگ و همکاران اثر صمغ عربی بروی پایداری امولسیون های تثبیت شده با کنسانتره پروتئینی تخم کتان و کنسانتره پروتئینی لوبیا

Table 2 Mean diameter and polydispersity index of emulsions prepared by different concentrations of *Lepidium sativum* seed gum at 25 °C and pH=7.

Gum concentration (%)	Mean diameter (nm)	Polydispersity index
0	2090 ± 113.84	0.325 ± 0.045
0.25	1608 ± 138.70	0.240 ± 0.166
0.5	1559 ± 104.65	0.144 ± 0.132
0.75	1477 ± 70.82	0.111 ± 0.148
1	1760 ± 33.941	0.289 ± 0.042

داده و به همین جهت اندیس غیریکنواختی و اندازه ذرات بزرگتری تولید می کنند. نمودار توزیع اندازه ذرات ۰/۷۵ درصد در سمت چپ بقیه نسبت ها قرار گرفته و بیانگر اینست که این غلظت کوچکترین اندازه ذرات را دارد اما خیلی کمتر از ۰/۵ درصد نیست.

**Fig 1** Particle size distribution of freshly prepared emulsion as a function of gum concentration.

گرچه کوچکی و همکاران از اولتراسوند با شدت بالا برای هموزنیاسیون امولسیون های مورد مطالعه استفاده کردند اما آن ها نیز مشاهده کردند غلظت ۰/۷۵ درصد قهوه شیرازی کوچکترین اندازه ذره را ایجاد کرد [۷]. با افزایش صمغ کتیرا در امولسیون های تهیه شده با ۵ درصد روغن، اندازه ذره به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافت. سماواتی و همکاران دلیل این امر را به توانایی این صمغ در پوشش سطح وسیعتری از قطرات و تولید قطرات کوچک می دانند [۲۱].

۳-۳- پتانسیل زتا

شکل ۲ میزان پتانسیل زتا هر امولسیون در مقایسه با محلول آبی تهیه شده از آن را در pH خنثی نشان می دهد با افزودن ۰/۲۵

با اضافه کردن ۱ درصد صمغ تغییرات قابل ملاحظه تری در اندازه ذرات رخ داده و حتی منجر به افزایش آن شد. این افزایش اندازه را می توان ناشی از تغییر در خصوصیات فاز پیوسته و اشباع شدن این فاز از هیدروکلوئید و در نهایت فلوکولاسیون نقصانی بین قطرات در این غلظت دانست [۱۰]. مشاهدات کوچکی و همکاران نیز نشان داد با افزایش غلظت صمغ قهوه شیرازی از ۰/۷۵ به ۱ درصد اندازه ذره از ۱/۵۹ به ۱/۶۴ میکرومتر افزایش یافت [۷]. همچنین ونگ و همکاران به این نتیجه رسیدند با افزایش غلظت صمغ به مقادیر بیشتر از ۲ درصد در امولسیون های پایدار شده با کنسانتره پروتئینی لوبیا سویا این پارامتر افزایش می یابد [۱۸]. با توجه به اعداد جداول ۱ و ۲ می توان نتیجه گرفت محتمل ترین دلیلی که باعث می شود غلظت ۰/۷۵ درصد کمترین میانگین اندازه ذرات را بروز دهد به افزایش ویسکوزیته و کند کردن حرکت براونی قطرات روغن، در این غلظت برمی گردد. گرچه این اعداد فرضیه بوقوع پیوستن برهم کنش های الکترواستاتیکی دفعی ما بین قطرات روغن و پلی ساکارید با بار الکتریکی منفی را تأیید می کند اما کنش سطحی و بین سطحی و برهم کنش های کلوئیدی به تنهایی بر اندازه ذره این امولسیون ها تأثیری نداشتند.

نمودار توزیع اندازه ذرات (شکل ۱) به خوبی میزان پراکنش قطرات نسبت های مختلف صمغ در اندازه های مختلف را مشخص می کند. همانطور که از اعداد اندیس غیریکنواختی در جدول ۲ پیدا بود تمامی نمودارها تک قله ای، زنگی شکل بودند. کمترین میزان غیریکنواختی قطرات در غلظت ۰/۷۵ درصد مشاهده شد که بیانگر پایدارترین حالت قطرات است. در مقایسه با دیگر نسبت ها، در غلظت های ۰/۲۵ درصد به دلیل حضور ناکافی و در ۱ درصد به علت وجود مقادیر بیش تر صمغ، بلافاصله پس از هموزنیاسیون توده ای شدن بین قطرات رخ

۳-۴- پایداری خامه ای شدن

شکل ۳ درصد خامه ای شدن امولسیون ها را در گذر زمان نشان می دهد. همانطور که مشخص است امولسیون روغن در آب تهیه شده بدون هیچ نوع ترکیب امولسیون کننده و پایدار کننده بلافاصله دو فاز شد در حالیکه با اندک مقدار صمغ اضافه شده (۰/۲۵ درصد) امولسیون حاصل تا ۷ روز پایدار بود. نمونه شاهد پس از ۲۴ ساعت نگهداری در دمای ۴ °C به دلیل ویسکوزیته پایین و نبود نیروهای دافعه الکترواستاتیکی به سه فاز روغنی، لایه خامه ای شده و مایع کدر تبدیل شد (شکل ۴). کاهش ناچیز در اندیس خامه ای شدن در این غلظت به دلیل حرکت مولکول های روغن به سمت بالا (خروج روغن) و فشرده شدن دو لایه دیگر است.

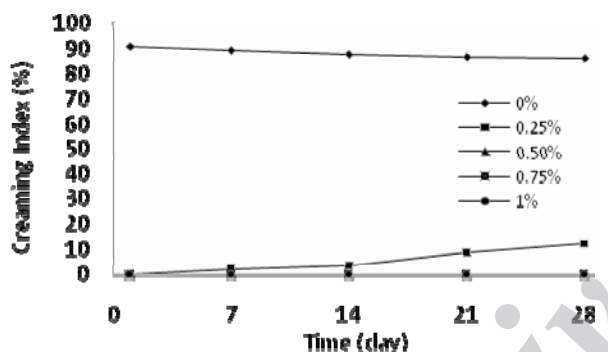


Fig 3 Changes in the creaming index as a function of storage time for emulsions containing different concentration of *Lepidium sativum* seed gum during storage at 4.

در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد قطرات روغن بروی جداره لوله های آزمایش نمایان شدند اما در غلظت ۰/۵ درصد ویسکوزیته به اندازه ای بالا بود تا از خروج روغن جلوگیری کند. بعلاوه با توجه به اعداد کشش سطحی و بین سطحی و بار الکتریکی همنام هیدروکلوئید و قطرات روغن، بیوپلیمر نمی تواند بخوبی سطح قطرات روغن را بپوشاند و منافذ بسیار زیاد روی سطح قطرات باعث می شود قطرات پس از برخورد در هم فرو روند. با توجه به کار تجربی کانگ و همکاران برتأثیرات غشاء بین آب و روغن بر روی درهم آمیختگی، بهم پیوستگی و

درصد صمغ پتانسیل زتا به شدت کم شد. این کاهش شدید بعلت بار منفی زیاد این صمغ در pH خنثی بود. با گذشتن غلظت پلی ساکارید از مرز ۰/۵ درصد پتانسیل زتا افزایش یافت. رخداد محتمل در تبدیل روند کاهشی به افزایشی، به برهم کنش های کلوئیدی مابین مولکول های صمغ بر می گردد. صمغ شاهی آنیونی است و در غلظت های بالا نیاز به افزودن اسید برای تنظیم pH بود. حال آنکه همین H^+ می تواند مولکول صمغ را به دوقطبی لحظه ای تبدیل کند. با ایجاد این دوقطبی های لحظه ای مولکول های پلیمر توسط برهم کنش های واندروالسی به هم جذب شده و خنثی می شوند. در نتیجه در غلظت های ۰/۷۵ و ۱ درصد افزایش زتا اتفاق افتاد. از طرفی با توجه به گلیکوپروتئینی بودن صمغ شاهی با افزایش غلظت، اثرگذاری جزء پروتئینی این پلی ساکارید بروی پتانسیل زتا ملموس تر می شود.

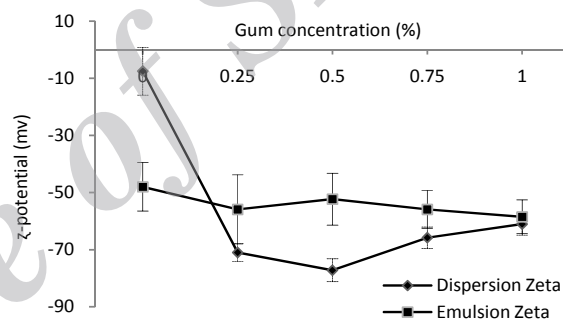


Fig 2 Zeta-potential of dispersions and emulsions prepared by different concentrations of *Lepidium sativum* seed gum.

همانطور که از منحنی زتا امولسیون ها مشخص است افزایش میزان صمغ تأثیر چندانی بروی پتانسیل زتا قطرات امولسیون نداشت. البته بدست آوردن چنین رفتاری با توجه به پارامترهای کشش سطحی و بین سطحی قابل پیش بینی بود. بیشترین اختلاف مابین زتا محلول و زتا امولسیون متقارنش در ۰/۵ درصد مشاهده شد که نشانگر بیشترین میزان جذب پلیمر در این غلظت است. با افزایش غلظت صمغ به بیشتر از ۰/۵ درصد کاهش اندکی در این پارامتر رخ داد که می توان آن را ناشی از برهم کنش های چربی دوست بین صمغ و قطرات فاز پراکنده دانست که جایگزین برهم کنش های واندروالسی بین پلیمرها در محلول آبی شدند.

ذرات (جدول ۲) کوچک ترین اندازه به غلظت ۰/۷۵ درصد مربوط است در حالی که در مقادیر ۰/۲۵ درصد قطرات سریعاً به یکدیگر نزدیک، غشاء بینشان نازک و سپس در هم فرو رفتند (شکل ۵). ذرات بزرگ، کنش بین سطحی پایین و افزایش سطح تماس بین قطرات از دلایل ایجاد این رفتار است [۱۸].

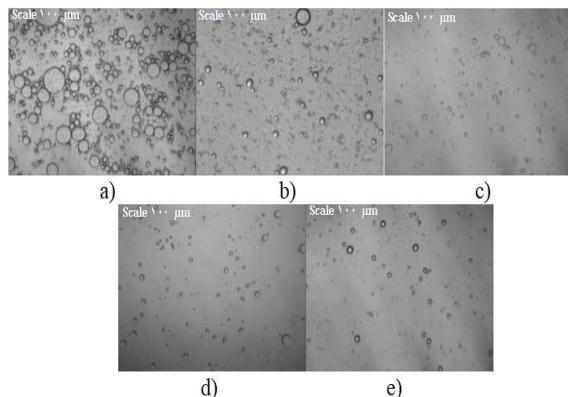


Fig 5 The microscopic structure of fresh emulsions containing different *Lepidium sativum* seed gum concentrations (a:0, b: 0.25, c:0.5, d:0.75 and e:1).

تصاویر میکروسکوپی نیز ناپایداری امولسیون ها در غلظت های ۰/۵ درصد پس از گذشت ۲۸ روز را تأیید می کنند (شکل ۶). در مقادیر بیش تر (۰/۵ درصد) با توجه به ویسکوزیته بالاتر و برهم کنش های دافعه ای مابین پلیمرهای با بار منفی زیاد، قطرات به کندی به سمت یکدیگر حرکت می کنند.

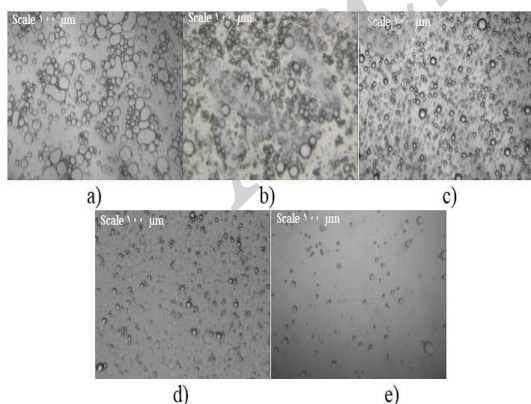


Fig 6 The microscopic structure of fresh emulsions containing different *Lepidium sativum* seed gum concentrations (a:0, b: 0.25, c:0.5, d:0.75 and e:1) after 28 days at 4.

مهاجرت قطرات می توان به این نتیجه رسید که اگر غشاء بینابین آب و روغن نتواند از توده ای شدن قطرات جلوگیری کند قطرات به طور کامل در هم فرو رفته و لایه شفاف از آب در زیر امولسیون تشکیل شده و عملاً فلوکولاسیون ضعیف رخ می دهد [۲۲].



Fig 4 Photos of emulsion containing (a) 0%, (b) 0.25%, (c) 0.5%, (d) 0.75% and (e) 1% gum after 28 days at 4.

با توجه به قانون استوکس در غلظت های بالا (۰/۵ درصد) بدلیل افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته و در نتیجه بی حرکت شدن و جلوگیری از حرکت براونی قطرات روغن با به دام انداختن آن ها در ساختار شبکه ای تشکیل شده بوسیله این پلیمر، خامه ای شدن رخ نداد. این نتایج با مطالعات ذکیک، کرسٹونوسیک و نیکولیک، و یانگ و جیانگ بروی خصوصیات پایداریکنندگی نشاسته اصلاح شده مطابقت داشت [۲۳ و ۲۴]. در اینجا اثر ساختار خطی بروی افزایش خصوصیات آبدوستی بخوبی مشخص است. نیروی دافعه مابین هیدروکلوئیدهای جذب شده و جذب نشده که مانع از برهم کنش های جذب کننده می شود، یکی دیگر از دلایل جلوگیری از توده ای شدن امولسیون ها در حضور مقادیر بالای پلیمر می باشد. بنابراین مشخص است صمغ شاهی می تواند به عنوان یک عامل تغلیظ کننده مطلوب عمل کند. مکانیسم اثر عصاره استخراج شده از ریشه های ثعلب در مقادیر بالاتر از ۰/۷ درصد در حضور توئین ۸۰ مشابه اثر صمغ شاهی بود [۲۵].

۳-۵- مشاهده میکروسکوپی

ریزنکارهای ارائه شده در اشکال ۵ و ۶ ساختار میکروسکوپی و پدیده درگیر در ایجاد ناپایداری امولسیون را به طور شماتیک نشان می دهد. در مطابقت با نتایج بدست آمده از اندازه گیری

۳-۶- ویسکوزیته

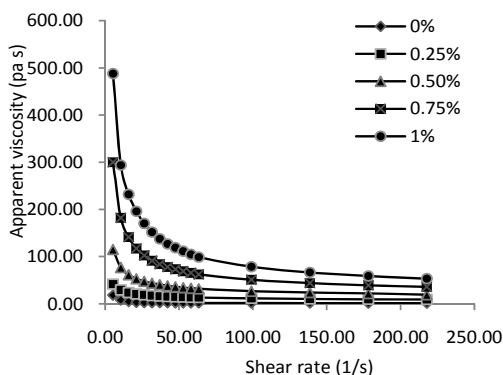


Fig 7 Effect of different *Lepidium sativum* seed gum concentrations on viscosity shear rate profile of emulsions.

از آنجایی که ویسکوزیته به سرعت خامه ای شدن و زمان ماندگاری فیزیکی امولسیون ها مربوط بوده، اندازه گیری این پارامتر از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱۷]. ویسکوزیته ظاهری امولسیون ها در شکل ۷ نشان داده شده اند. میزان ارزش پارامترهای ضریب قوام (k) و شاخص رفتار جریان (n) با تطبیق دادن نمودارهای جریان توسط مدل هرشل-بالکی (معادله ۴) بدست آمد ($R^2 > 0.98$). داده های جدول ۳ این اعداد را نشان می دهند. شاخص رفتار جریان، میزان رفتار غیرنیوتنی را مشخص می کند.

Table 3 Herschel–Bulkley model parameters for emulsions with different *Lepidium sativum* seed gum concentrations.

Gum concentration (%)	τ_0 (pa)	k (pa.s ⁿ)	n	R^2
0	0.975 ± 0.145	0.011 ± 0.0	1 ± 0.0	0.985
0.25	2.225 ± 0.285	0.724 ± 0.08	0.601 ± 0.011	0.992
0.5	6.085 ± 1.035	2.225 ± 0.49	0.538 ± 0.018	0.992
0.75	15.845 ± 0.295	6.622 ± 0.121	0.440 ± 0.001	0.987
1	25.775 ± 1.195	11.82 ± 0.473	0.411 ± 0.007	0.991

نماین می شود [۲۳]. با توجه به تجربیات کوچکی و همکاران افزایش در این پارامترها ناشی از حضور تعداد زیاد مولکول های با وزن مولکولی بالا در فاز پیوسته و جلوگیری از جاری شدن محلول است [۷]. جزء ماکرومولکولی صمغ شاهی دارای وزن مولکولی ۵۴۰ کیلوالتون بوده و فرضیه بالا را تأیید می کند [۶]. گرچه در ابتدا با افزایش میزان صمغ ویسکوزیته به آهستگی افزایش پیدا کرد اما در بیشتر از یک سطح مشخص (۰/۵ درصد) به دلیل نزدیک شدن قطرات به یکدیگر و حضور مقادیر بیشتر از مولکول ها با وزن مولکولی بالا به طور چشمگیری افزایش مشاهده شد. غلظت ۰/۲۵ درصد پایین ترین ویسکوزیته و بدون وابستگی به سرعت برش تقریباً رفتار نیوتنی را نشان داد. همچنین در این سطح ویسکوزیته به قدری پایین بود که نتوانست جلوی حرکت رو به بالای قطرات بزرگتر را بگیرد. امولسیون های با قطرات کوچکتر ویسکوزیته بالاتری نسبت به امولسیون های با قطرات بزرگتر اعمال می کنند. در دامنه سرعت برشی

برای تمامی غلظت ها به غیر از نمونه شاهد $n < 1$ بوده و بیانگر این مطلب است که تمامی امولسیون های پایدار شده توسط صمغ شاهی خصوصیات سودوپلاستیک و رقیق شونده با برش دارند. ناجی و همکاران نیز رفتار غیرنیوتنی، رقیق شونده با برش و سودوپلاستیسته را برای صمغ شاهی در تیمارهای حرارتی مختلف ملاحظه کردند [۱۴]. چنانامای و مک کلمنتس رفتار رقیق شونده با برش را در سوسپانسیون های حاوی قطرات با ساختار سخت (مانند صمغ شاهی) مشاهده کردند [۲۶]. وجود تنش تسلیم برای امولسیون های مورد مطالعه با توجه به ساختار نیمه سخت صمغ شاهی قابل پیش بینی بود.

افزایش غلظت صمغ و در پی آن ویسکوزیته امولسیون ها، افزایش رفتار غیرنیوتنی و ضریب قوام را به همراه داشت. ذکیک و همکاران مشاهده کردن تمامی محلول های تهیه شده از نشاسته اصلاح شده به جز نسبت ۱ درصد رفتار غیرنیوتنی از خود بروز داده و هرچه غلظت نشاسته بیشتر می شود این رفتار شدیدتر

- Stability of Beverage Emulsions in the Presence and Absence of Weighting Agents: A Review. *Food Biophysics*, 3: 279-286.
- [4] Barnes, H.A. 1994. Rheology of emulsions-a review. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 91: 89-95.
- [5] Karazhiyan, H., Razavi, S. M. A., Phillips, G. O., Fang, Y., Al-Assaf, S. and Nishinari, K. 2009. Rheological properties of *Lepidium sativum* seed extract as a function of concentration, temperature and time. *Food Hydrocolloids*, 23: 2062-2068.
- [6] Karazhiyan, H., Razavi S.M.A. and Phillips, G.O. 2011. Extraction optimization of a hydrocolloid extract from cress seed (*Lepidium sativum*) using response surface methodology. *Food Hydrocolloids*, 25(5): 915-920.
- [7] Koocheki, A., Kadkhodae, R., Mortazavi, S. A., Shahidi, F. and Taherian, A. R. 2009. Influence of *Alyssum homolocarpum* seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity ultrasound. *Food Hydrocolloids*, 23: 2416-2424.
- [8] Glicksman, M. 1982. *Food Hydrocolloids*, Vol. 1. CRC Press, Boca Raton, FL
- [9] Huang, X., Kakuda, Y. and Cui, W. 2001. Hydrocolloids in emulsions particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15: 533-542.
- [10] Soleimanpour, M., Koocheki, A. & Kadkhodae, R. 2013. Effect of *Lepidium perfoliatum* seed gum addition on whey protein concentrate stabilized emulsions stored at cold and ambient temperature. *Food Hydrocolloids*, 30, 292-301.
- [11] Merkus, H.G. 2009. Particle size measurements: fundamentals, particle, quality. Springer science. ISBN: 978-1-4020-9015-8.
- [12] Atkins, P. and De Paula, J. 2010. *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition. Oxford University Press. ISBN: 978-0-19-954337-3.
- [13] Sciarini, L.S., Moldonado, F., Ribotta, P.D., Perez, G.T. & Leon, A.E. 2009. Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. *Food Hydrocolloids*, 23, 306-313.

مشخص با افزایش غلظت قطرات، ویسکوزیته نیز افزایش می یابد و همین طور که از شکل ۷ مشخص است مقادیر بالاتر (۰/۵ درصد) هم ویسکوزیته و هم پایداری امولسیون را افزایش می دهند. سماواتی و همکاران روند مشابه ای را با افزایش غلظت صمغ کتیرا مورد مطالعه از ۰/۵ به ۱ درصد مشاهده کردند [۲۱]. نامبردگان جزء پلی ساکاریدی را مسئول اصلی ایجاد رفتار رقیق شونده با برش اعلام داشتند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش رفتار امولسیون های روغن در آب در حضور صمغ دانه شاهی مورد مطالعه قرار گرفت. بیشترین میزان جذب هیدروکلوئید به فاز بینابین روغن و آب و کمترین میزان کشش بین سطحی و پتانسیل زتا در مقادیر ۰/۵ درصد بدست آمد. کوچکترین اندازه ذرات به نسبت ۰/۷۵ درصد مربوط بود. در مقادیر ۰/۵ درصد امولسیون ها در برابر بهم پیوستگی، درهم آمیختگی و جداشدن گرانشی پایدار بوده و پس از ۲۸ روز پایداری خود را حفظ کردند. تمامی امولسیون های حاوی صمغ شاهی رفتار رقیق شونده با برش و سودوپلاستیسیته را نشان دادند. از آنجاییکه به جز ویسکوزیته در بقیه پارامترهای اندازه گیری شده در سطوح ۰/۵ درصد اختلاف قابل ملاحظه ای مشاهده نشد می توان نتیجه گرفت صمغ شاهی تنها از طریق برهم کش های کلوئیدی و اثرات تغلیظ کنندگی می تواند باعث پایداری امولسیون های روغن در آب شود.

۵- منابع

- [1] Leal-Carlsson, F., Schmitt, V. and Bibette, J. 2007. Stability of concentrated emulsion. In: *Emulsion science basic principles* (Editors: F. Leal-Carlsson, V. Schmitt and J. Bibette) second edition. Springer. New York. pp: 143-146
- [2] Dickinson, E., Stainsby, G. 1988. Emulsion and stability. In: *Advance in food emulsion and foam* (Editors: E. Dickinson and G. Stainsby). Elsevier. pp. 1-44.
- [3] Taherian, A.R., Fusti, P., Britten, M., Ramaswamy, H. S. 2008. Rheology and

- Mehdinia, A. 2011. Influence of tragacanth gum exudates from specie of *Astragalusgossypinus* on rheological and physical properties of whey protein isolate stabilized emulsions. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(8): 1636-1645.
- [22] Kang, W., Guo, L., Fan, H., Men, L. and Li, Y. 2012. Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81: 177-181.
- [23] Dokic, L., Krstonosic, V. and Nikolic, I. 2012. Physicochemical characteristics and stability of oil- in-water emulsions stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 29: 185-192.
- [24] Yang, J.S., Jiang, B., He, W. and Xia, Y.M. 2012. Hydrophobically modified alginate for emulsion of oil in water. *Carbohydrate Polymers*, 87(2): 1503-1506.
- [25] Georgiadis, N., Ritzoulis, C., Charchari, E., Koukiotis, C., Tsiopstias, C. & Vasiliadou, C. 2012. Isolation, characterization and emulsion stabilizing properties of polysaccharides form orchid roots (salep). *Food Hydrocolloids*, 28(1), 68-74.
- [26] Chanamai, R. and McClements, D.J. 2001. Depletion flocculation of beverage emulsions by gum Arabic and modified starch. *Journal of Food Science*, 66: 457-463.
- [14] Naji, S., Razavi, S.M.A. and Karazhiyan, H. 2012. Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (*Lepidium sativum*) and xanthan gums: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 28(1): 75-81.
- [15] Razavi, S. M. A. and Karazhiyan, H. 2009. Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies. *Food Hydrocolloids*, 23(3): 908-912.
- [16] Bouyer, E., Mekhloufi, G., Le Potier, I., de Kerdaniel, T.d.F, Grossiord, J.L., Rosilio, V. and Agnely, F. 2011. Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum Arabic. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2): 467-477.
- [17] McClements, D.J. 2005. *Food emulsions: principles, practice, and techniques*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- [18] Wang, Y., Li, D., Wang, L. and Adhikari, B. 2011. The effect of addition of flaxseed gum on the emulsion properties of soybean protein isolate (SPI). *Journal of Food Engineering*, 104: 56-62.
- [19] Benichou, A., Aserin, A. and Garti, N. 2002. Protein-polysaccharide interactions for stabilization of food emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(1-3): 93-123.
- [20] Walstra, P. 1993. Principles of emulsion formation. *Chemical Engineering Science*, 48(2): 333-349.
- [21] Samavati, V., Emam-Djomeh, Z., Mohammadifar, M.A., Omid, M. and

Evaluation of *Lepidium sativum* seed gum effect on physical stability and flow properties of oil-in-water emulsion prepared by high-speed dispersing

Najaf-Najafi, M. ^{1*}, Fazeli, A. ²

1. Masoud Najaf Najafi, Assistant professor, Food Industries Department, Khorasan Razavi Agricultural and Resources Research and Education Center, AREEO, Mashhad, Iran
2. ArezooFazeli, M.Sc. (Ph.D. student), Young Researchers Club, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran.

(Received: 2014/08/21 Accepted: 2016/05/26)

Increasing manufacturers demand to replacing synthetic gums with natural and native intergradient, created the idea of this study. The aim of this research is to evaluate the properties of oil in water emulsions in the presence of the *Lepidium sativum* seed gum and its stability and/or emulsifying behavior. Surface and interfacial tension, particle size, zeta potential, creaming index and rheological properties such as viscosity, consistency coefficient and flow behavior index were measured. *Lepidium sativum* seed gum used as 0-1% (w/v) proportions. The lowest surface and interfacial tension were obtained for the concentrations of 1 and 0.5% respectively. Particle size decreased with increasing quantities of gum expect for 1% concentration. At 0.25% concentration for aqueous solutions and 1% for emulsions, zeta potential showed the most negative values. Non-Newtonian and shear thinning behavior for all emulsions containing gum were observed. Every emulsions were stable during 28 days.

Keyword: *Lepidium sativum* seed gum, Emulsion, Physical properties, Interfacial tension

* Corresponding Author E-Mail Address: mnajafi.mhd@gmail.com