

## ارزیابی تأثیر اصلاح شیمیایی روی افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی

معصومه ثمری خلج<sup>1</sup>، سلیمان عباسی<sup>2\*</sup>

1- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس  
2- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس  
\*نویسنده مسئول (sabbasifood@modares.ac.ir)

### چکیده

تاریخ دریافت: 92/10/01  
تاریخ پذیرش: 93/05/18

### واژه‌های کلیدی

آکریل آمید  
اصلاح شیمیایی  
امولسیون‌کنندگی  
رئولوژی  
صمغ فارسی

صمغ فارسی، صمغی است شفاف که از درخت بادام کوهی بدست می‌آید. این صمغ کاربردهای دارویی و غذایی بسیاری داشته و شامل دو قسمت محلول (30-25 درصد) و نامحلول (75-70 درصد) می‌باشد. با توجه به نامحلول بودن بخش اعظم صمغ فارسی (75-70)، در پژوهش حاضر با استفاده از روش سطح پاسخ، تأثیر استفاده از شرایط مختلف اصلاح شیمیایی (غلظت صمغ، غلظت آکریل آمید، دما و زمان واکنش) روی افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی و ایجاد ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی در بخش محلول مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، بیشترین افزایش حلالیت (64 درصد) در غلظت 6 درصد صمغ، 0/08 مول آکریل آمید، دمای 60 درجه سانتی‌گراد و زمان 3 ساعت به دست آمد. در ضمن، گرانروی ذاتی و وزن مولکولی بخش محلول جداسازی شده از بخش نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه کمتر از بخش محلول صمغ فارسی اصلاح نشده بود. همچنین، نتایج طیف‌بینی فروسرخ تبدیل فوریه، تغییرات ساختاری صمغ اصلاح شده را تأیید کرد. از طرفی، نتایج بررسی اثر pH‌های مختلف و الکتروولت‌ها بر رفتار جریانی بخش محلول جداسازی شده از صمغ اصلاح شده در شرایط بهینه، حاکی از آن بود که این صمغ یک هیدروکلوئید آنیونی است. به علاوه، توانایی امولسیون‌کنندگی آن کمتر از بخش محلول صمغ فارسی اصلاح نشده بود.

### مقدمه

آگار، آلژینات و صمغ فارسی، برخی در pH‌های پایین، ژل‌های محکمی تشکیل نمی‌دهند (آگار و کاراگینان)، برخی پایداری حرارتی کمی دارند، برخی دیگر ظرفیت جذب آب پایینی داشته و توانایی کمی برای ایجاد ژل دارند و یا خاصیت امولسیون‌کنندگی آنها اندک است. ولی با توجه به اطلاعات موجود، می‌توان با کمک روش‌های شیمیایی، آنزیمی و فیزیکی تغییراتی در ساختار به منظور افزایش قدرت امولسیون‌کنندگی، افزایش حلالیت، افزایش هیدراتاسیون و جذب آب، افزایش پایداری حرارتی در

اگرچه امروزه هیدروکلوئیدها به میزان زیادی در صنعت برای ایجاد خواصی چون تغلیظ و ژلی کردن محلول‌های آبی، پایداری کف‌ها، امولسیون‌ها و پراکنش‌ها، جلوگیری از ایجاد بلورهای یخ و شکر و کنترل آزادسازی عوامل عطر و طعم استفاده می‌شوند و حجم بازار تجارت آنها سالانه حدود 4/4 میلیارد دلار با ارزش وزنی 260000 تن می‌باشد (Philips & Williams, 2009). ولی تمام هیدروکلوئیدها ایده‌آل نیستند، زیرا برخی از آنها حلالیت کمی دارند (مانند

با توجه به این که صمغ فارسی به عنوان یک صمغ بومی دارای 70-75 درصد بخش نامحلول می باشد و میزان بخش نامحلول نیز معیاری از کیفیت صمغ در نظر گرفته می شود (Abbasi & Rahimi, 2014) بنابراین، در این بررسی در نظر است توانایی روش فوق (براساس روش سطح پاسخ) در افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی مورد ارزیابی قرار گیرد. بنابراین، بررسی تأثیر غلظت NaOH، غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و آکریل آمید، دما و زمان واکنش بر میزان حلالیت، گرانی و میزان جایگزینی نیتروژن در بخش نامحلول صمغ فارسی و یافتن شرایط بهینه، همچنین مقایسه رفتار رئولوژیکی، ویژگی های مولکولی و ساختاری بخش محلول جداسازی شده از بخش نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه با بخش محلول صمغ فارسی اصلاح نشده، ارزیابی توان امولسیون کنندگی آن و ارزیابی میزان باقیمانده آکریل آمید در بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه از جمله اهداف مهم بررسی حاضر بودند.

## مواد و روش ها

### مواد

صمغ فارسی مورد استفاده در این پژوهش از منطقه آذربایجان شرقی جمع آوری شد. آکریل آمید و اسیداستیک با درجه خلوص بالا از شرکت مواد شیمیایی مرک، اتانول از شرکت مواد شیمیایی غدیر و متانول هم از شرکت مواد شیمیایی دکتر مجلی خریداری شدند.

### روش اصلاح ویژگی های (افزایش حلالیت) بخش نامحلول صمغ فارسی

بر اساس روش سطح پاسخ، تعداد 21 تیمار از مخلوط فاز نامحلول صمغ فارسی مطابق جدول 2 تهیه شدند. برای این منظور، پراکنش بخش نامحلول صمغ فارسی در غلظت های (2، 4 و 6 درصد) تهیه و pH آنها با محلول سود (NaOH 5 M) در محدوده pH بهینه (pH=14) تنظیم شد، در نهایت، حجم پراکنش با استفاده از آب مقطر تا دو برابر حجم اولیه افزایش یافت، بعد از 10 دقیقه، با افزودن آکریل آمید (در 3

فرآیندهای تولیدی و بهبود خواص ژلهای شدن، و عملکرد هیدروکلوئیدها ایجاد کرد (Kurita et al., 2012).

در میان روش های ذکر شده، روش های فیزیکی، نسبت به دو روش دیگر، ایمنی بیشتری دارند، ولی ممکن است نسبت به دو روش دیگر، تغییرات کمتری در ساختار و عملکرد هیدروکلوئیدها ایجاد کنند. در روش های آنزیمی نیز معمولاً آنزیم های مورد استفاده گران هستند، اختصاصی عمل می کنند و به سوپسترای ویژه ای نیاز دارند که مستلزم شناخت دقیق ساختار هیدروکلوئید می باشد. به همین دلیل، روش های مورد استفاده برای اصلاح هیدروکلوئیدها اغلب شیمیایی هستند (Kurita et al., 2012). به همین دلیل، در بررسی حاضر نیز از این روش استفاده شده است.

در راستای استفاده از روش اصلاح شیمیایی، Sharma و همکاران (2002) ویژگی های صمغ تورا را با منوکلرواستیک اسید و هیدروکسید سدیم (کربوکسی متیلاسیون) تحت شرایط واکنش مختلف اصلاح کردند. نتایج نشان داد که با افزایش درجه جانشینی، صمغ حاصل گرانی و پایداری بیشتری داشت، همچنین، این روش باعث افزایش حلالیت و پایداری صمغ حاصل نسبت به ریزسازواره ها شد. در پژوهشی دیگر، Sharma و همکاران (2003) با واکنش سیانواتیلاسیون صمغ تورا با آکریلونیتریل در حضور سدیم هیدروکسید، ویژگی های آن را اصلاح کردند، نتایج نشان داد که گرانی و پایداری با افزایش درصد نیتروژن فرآورده، افزایش یافت. از سوی دیگر آن ها، ویژگی های صمغ تورا را در شرایط قلیایی در حضور آکریل آمید تحت شرایط دمایی و زمانی مختلف اصلاح کردند، این روش نیز باعث افزایش حلالیت صمغ در آب سرد، افزایش شفافیت، پایداری و گرانی محلول صمغ شد. در ضمن، روش اصلاح شیمیایی در شرایط قلیایی در حضور آکریل آمید، جهت اصلاح ویژگی های صمغ گوار و پرک هندی (Gupta et al., 2005; Sharma et al., 2004) که ساختار متفاوت داشتند نیز استفاده شد و روش اصلاح شیمیایی مورد استفاده در هر سه صمغ با سازوکار یکسان باعث بهبود حلالیت در آب شد.

اندازه‌گیری گرانروی بخش محلول جدا شده از بخش نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه

از آن جایی که بخش نامحلول صمغ فارسی بعد از تیمارهای مختلف دارای مقادیر مختلفی از بخش محلول و نامحلول بود، لذا در این بخش از بررسی حاضر، غلظت‌های مساوی از بخش محلول صمغ فارسی با بخش محلول به دست آمده از بخش نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه تهیه شد (فاز محلول نمونه بهینه 2 درصد بعد از سانتریفوژ با شتاب  $20379 \text{ g}$  به مدت 15 دقیقه جداسازی شد) سپس رفتار رئولوژیکی آنها با استفاده از دستگاه گرانروی سنج مدل LV DV3 Ultra (Brookfield، آمریکا) مجهز به فنجانک<sup>1</sup> و شاقول<sup>2</sup> در دامنه سرعت برشی (0/1 تا 250 بر ثانیه و دمای 25 درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت.

#### اندازه‌گیری گرانروی ذاتی

برای این منظور، بعد از تعیین ماده خشک موجود در فاز محلول صمغ فارسی اصلاح نشده و فاز محلول جداسازی شده از فاز نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه، از این 2 محلول غلظت یکسانی (1/87 درصد) تهیه شد، سپس از هر کدام از این محلول‌ها، به ترتیب غلظت‌های 0/187، 0/0187، 0/00187 و 0/000187 درصد به دست آمد و گرانروی ذاتی با استفاده از گرانروی سنج موئین شیشه‌ای (Canon & Fenske، آمریکا) اندازه‌گیری شد (van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009).

#### اندازه‌گیری وزن مولکولی

وزن مولکولی فاز محلول صمغ فارسی و فاز نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه، با استفاده از دستگاه zeta sizer nano مدل 3600 (Malvern، انگلستان) اندازه‌گیری و محاسبه شد.

#### طیف‌بینی فروسرخ تبدیل فوری

سطح غلظتی 0/084، 0/098 و 0/112 (مول) واکنش در دماهای مختلف (30، 45 و 60 درجه سانتی‌گراد) و در مدت زمان‌های متفاوت (60، 120 و 180 دقیقه) انجام شد، آنگاه، مخلوط واکنش سرد شد و با استفاده از مخلوط استیک اسید گلیسیال: آب (1:1) خنثی شد. سپس مخلوط واکنش همراه همزدن به اتانول اضافه شد و رسوب‌گیری انجام پذیرفت، آنگاه رسوب حاصل سانتریفوژ (14556 g، 15 دقیقه) شد و یک بار با محلول متانول: آب (20:80) و یک بار هم با متانول خالص شسته شد، سپس رسوب به دست آمده ابتدا در دمای اتاق، آنگاه در اجاق الکتریکی ( $60 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت) خشک شد (Gupta et al., 2005).

#### اندازه‌گیری درصد نیتروژن

جهت ارزیابی پیشرفت واکنش، نیتروژن موجود در ساختار صمغ اصلاح شده با روش کدال اندازه‌گیری شد (Sharma et al., 2003).

#### بررسی افزایش حلالیت

به منظور اندازه‌گیری حلالیت، رسوب صمغ اصلاح شده، پس از خشک‌شدن با هاون چینی کاملاً پودر شد، سپس پراکنش 2 درصد آنها (2 گرم در 100 میلی‌لیتر آب) تهیه و هیدراته شد (نگهداری به مدت 24 ساعت در دمای 10 درجه سانتی‌گراد). سپس پراکنش‌ها به فالكون پلاستیکی منتقل شدند و فاز محلول و نامحلول با استفاده از سانتریفوژ ( $20379 \text{ g}$ ) به مدت 15 دقیقه و دمای 25 درجه سانتی‌گراد جداسازی شد. آنگاه ماده خشک موجود در فاز محلول با استفاده از اجاق الکتریکی (دمای 105 درجه سانتی‌گراد به مدت 5 ساعت) اندازه‌گیری و میزان حلالیت با استفاده از رابطه 1 محاسبه شد (Betancur-Ancona et al., 2003).

رابطه (1)

= درصد حلالیت

$$100 \times \frac{\text{میزان ماده خشک موجود در فاز محلول (گرم)}}{\text{ماده خشک اولیه (گرم)}}$$

شده از فاز نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه با طیف به دست آمده از فاز نامحلول صمغ فارسی اولیه و طیف به دست آمده از فاز محلول صمغ فارسی مقایسه شدند.

جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار بخش نامحلول صمغ فارسی از دستگاه طیفبین فرورسرخ تبدیل فوریه مدل 10.03.06 (Perkin Elmer، آلمان) استفاده شد و طیف فرورسرخ گرفته

جدول 1- ترکیب امولسیون‌های تهیه شده از بخش محلول جداسازی شده از بخش نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه و بخش محلول صمغ فارسی

مقدار روغن (درصد وزنی/وزنی)	مقدار صمغ (درصد وزنی/وزنی)	شماره امولسیون	نوع صمغ
1	0/5	1	
1	1	2	بخش محلول جداسازی شده از بخش نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه
1	2	3	
1	3	4	
1	0/5	5	
1	1	6	بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح نشده
1	2	7	
1	3	8	

بلافاصله بعد از تهیه امولسیون، مقدار 15 میلی‌لیتر از آن به لوله‌های آزمایش انتقال یافت و به مدت 2 هفته در دمای اتاق ( $25 \pm 0/1$  درجه سانتی‌گراد) نگهداری شد.

#### استخراج و اندازه‌گیری آکریل‌آمید در صمغ اصلاح شده

برای اندازه‌گیری آکریل‌آمید باقی‌مانده در نمونه‌های اصلاح شده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مدل 6410 QQQ (AGILENT، آمریکا) مجهز به طیف‌سنج جرمی (LC-MS) استفاده شد. در این بررسی، آکریل‌آمید با روش Multi-Positive Reaction Monitoring (MRM) در وضعیت Positive Electro Spray Ionisation (ESI+) جداسازی و شناسایی شد. ستون مورد استفاده Zorbax C18 (طول 150 میلی‌متر، قطر داخلی 4/6 میلی‌متر و قطر ذرات 5 میکرومتر)، فاز متحرک مورد استفاده مخلوط استونیتریل: آب (3:97) با سرعت جریان 30 میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم تزریق 30 میکرولیتر و دمای ستون 30 درجه سانتی‌گراد استفاده گردید (Boroushaki *et al.*, 2010).

#### تعیین ویژگی امولسیون‌کنندگی

برای تهیه امولسیون روغن در آب، در ابتدا پراکنش بخش نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده تهیه شده در شرایط بهینه (غلظت 2 درصد وزنی/حجمی) تهیه و بعد از هیدراتاسیون (24 ساعت، 10 درجه سانتی‌گراد)، سانتریفوژ ( $20379 \text{ g}$  به مدت 15 دقیقه) شد تا بخش‌های محلول و نامحلول از یکدیگر جدا شوند؛ سپس بخش محلول در تبخیرکننده گردشی در دمای زیر 40 درجه سانتی‌گراد تغلیظ گردید. آنگاه، امولسیون‌ها مطابق جدول 1 تهیه شدند. برای تهیه امولسیون، بخش محلول با آب (آب دیونیزه) تا وزن 100 گرم رسانده شد و با کمک همزن کاملاً مخلوط گردید. سپس، فاز روغنی (روغن مایع خوراکی) به صورت قطره قطره به فاز آبی فوق‌اضافه و به‌وسیله همزن مغناطیسی (سرعت 1250 دور بر دقیقه به مدت 1 دقیقه) همگن شد تا پیش امولسیون تهیه شود، در ادامه با کمک همزن‌نایزر (WiseTis, HG-15D, Wids Laboratory Instruments, South Korea) با دور بالا (27000 دور بر دقیقه) به مدت 5 دقیقه کاملاً همگن گردید تا امولسیون نهایی تهیه شود. در ضمن، پایداری امولسیون‌های تهیه شده با اندازه‌گیری میزان جداسازی ثقلی فازهای امولسیون ارزیابی شد. جهت اندازه‌گیری پایداری فیزیکی،

## نتایج و بحث

## بهینه‌سازی شرایط واکنش و ارزیابی اثرات آنها بر اصلاح ساختار بخش نامحلول صمغ فارسی

در این بررسی، برای به‌دست آوردن یک مدل ریاضی برای پیش‌بینی رفتار واکنش اصلاح از طرح مرکب مرکزی (4 متغیر هر کدام در 3 سطح) شامل 21 آزمایش (5 تکرار برای نقطه مرکزی) استفاده شد و تأثیر چهار متغیر غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی (A)، غلظت آکريل آميد (B)، دما (C) و زمان (D) بر افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی، درصد نیتروژن و گرانشی صمغ فارسی اصلاح شده بررسی شد. مقادیر پاسخ به‌دست آمده از انجام آزمایش در جدول 2 نشان داده شده است.

همان‌گونه که در جدول 2 مشاهده می‌شود، کمترین میزان افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی (18 درصد) در غلظت 0/64 درصد بخش نامحلول صمغ فارسی ( $-\alpha$ )، آکريل آميد 0/098 مول، دمای واکنش 45 درجه سانتی‌گراد و زمان 2 ساعت به دست آمد. از طرفی با افزایش غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی تا 7/36 درصد ( $+\alpha$ )، آکريل آميد 0/098 مول، دمای واکنش 45 درجه سانتی‌گراد و زمان 2 ساعت، حلالیت تا 37 درصد افزایش یافت. این یافته‌ها نشان می‌دهند که اثر خطی غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی بر افزایش حلالیت معنی‌دار است. بیشترین میزان افزایش حلالیت (64 درصد) در غلظت 6 درصد بخش نامحلول صمغ فارسی، آکريل آميد 0/08 مول، زمان واکنش 60 درجه سانتی‌گراد و زمان 3 ساعت به دست آمد (نمونه شماره 3). یعنی در شرایطی که غلظت صمغ بیشترین مقدار، غلظت آکريل آميد کمترین مقدار، دما و زمان واکنش بیشترین میزان بود. مقایسه نمونه‌های شماره 3 و 16 نیز نشان می‌دهد که در شرایط برابر سایر متغیرها، با افزایش دما از 30 به 60 درجه سانتی‌گراد، حلالیت از 25/2 به 64 درصد افزایش یافت.

از سوی دیگر مقایسه نمونه‌های 3 و 14 نشان می‌دهد، در شرایط یکسان سایر متغیرها، اگر غلظت صمغ کمترین مقدار و غلظت آکريل آميد بیشترین مقدار باشد، حلالیت تا 35 درصد کاهش می‌یابد. این نتایج حاکی از آن است که برای دستیابی به میزان

حلالیت بهینه، می‌بایست نسبت مناسبی بین غلظت صمغ (گرم) و غلظت آکريل آميد (مول) برقرار باشد و ترجیحاً این نسبت بالاتر از 18 باشد. بررسی متغیرهای نمونه شماره 1 با نمونه‌های 6، 8 و 13 نشان داد در شرایط نسبت غلظتی برابر بخش نامحلول صمغ فارسی و آکريل آميد، با افزایش دمای واکنش از 30 به 60 و 75 درجه سانتی‌گراد، حلالیت از 20 درصد به ترتیب تا 27، 25 و 28 درصد افزایش یافت که نشان می‌دهد اثر دما بر افزایش حلالیت معنی‌دار است.

در مورد تأثیر متغیرهای مستقل بر میزان گرانشی هم دیده شد که در نقاط مرکزی میزان گرانشی صمغ‌های فارسی اصلاح شده، بیشترین مقدار بود، این یافته نشان می‌دهد که اثر درجه دوم همه متغیرها معنی‌دار است. از سوی دیگر، مقایسه دوگانه تیمارهای 1 و 6، 3 و 16، 8 و 11 و سپس 9 و 14 که فقط با یکدیگر تفاوت دمایی دارند، نشان می‌دهد که تأثیر دما بر میزان گرانشی معنی‌دار است. از طرفی، مقایسه تیمار 12 با نقاط مرکزی که تنها در غلظت آکريل آميد با یکدیگر تفاوت دارند، نشان داد که میزان گرانشی تا حد زیادی وابسته به غلظت آکريل آميد می‌باشد. همچنین، بررسی آزمون شماره 15 و نقاط مرکزی که تنها در زمان واکنش با یکدیگر اختلاف دارند، نشان داد که تأثیر مدت زمان واکنش نیز بر گرانشی، معنی‌دار است.

در مورد محتوای نیتروژن نیز، کمترین و بیشترین میزان آن به ترتیب 0/32 و 1/3 درصد بود که نسبت به دو متغیر وابسته دیگر (میزان حلالیت و گرانشی)، تغییرات کمتری نشان داد. مقایسه تیمار 20 با نقاط مرکزی که تنها در غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی با یکدیگر تفاوت دارند، نشان داد که تأثیر غلظت صمغ بر محتوای نیتروژن صمغ اصلاح شده معنی‌دار است. از سوی دیگر، مقایسه تیمار 15 و 4 که زمان واکنشی آنها به ترتیب کمترین و بیشترین مقدار است، نشان داد که محتوای نیتروژن صمغ اصلاح شده تا حد زیادی وابسته به زمان واکنش است. همچنین، بررسی آزمون شماره 3 و 14 که در غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و آکريل آميد با یکدیگر اختلاف دارند،

نشان داد که اثر متقابل این 2 متغیر بر محتوای نیتروژن معنی دار است.

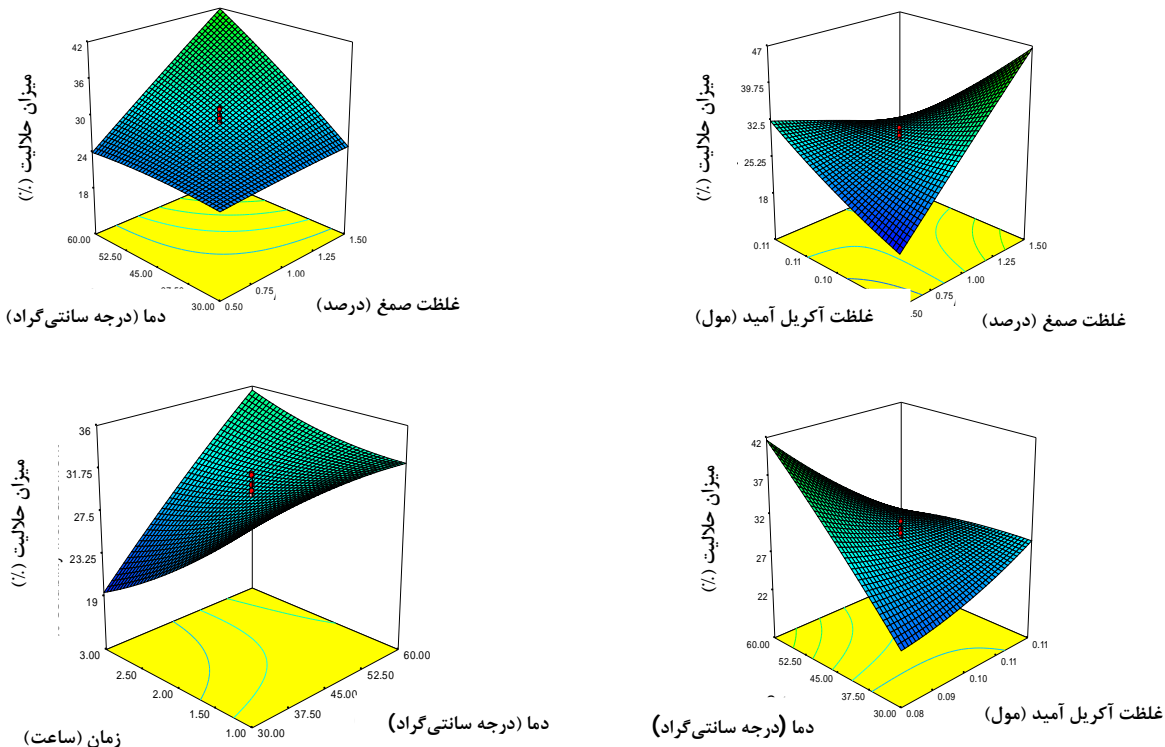
جدول 2- تأثیر ترکیب‌های مختلف متغیرهای مستقل (غلظت بخش نامحلول، غلظت آکريل آميد، دما و زمان واکنش) بر میزان حلالیت، گرانی و نیتروژن بخش نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده

شماره نمونه	متغیرهای مستقل			متغیرهای وابسته	
	غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی (درصد)	غلظت آکريل آميد (مول)	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (ساعت)	حلالیت (درصد)
1	-1	-1	-1	-1	21 ± 1.02 <sup>i</sup>
2	.	.	.	.	29/92 ± 1/22 <sup>de</sup>
3	+1	-1	+1	+1	63 ± 0.9 <sup>a</sup>
4	.	.	.	+α	27/11 ± 0.9 <sup>g</sup>
5	-α	.	.	.	18 ± 1/5 <sup>j</sup>
6	-1	-1	+1	-1	27/5 ± 0.5 <sup>g</sup>
7	.	.	.	.	28/6 ± 0.6 <sup>efg</sup>
8	+1	+1	+1	-1	24/6 ± 0.4 <sup>h</sup>
9	-1	+1	-1	+1	32/15 ± 1/5 <sup>c</sup>
10	.	.	-α	.	24 ± 0.7 <sup>h</sup>
11	+1	+1	-1	-1	23 ± 1/0.1 <sup>h</sup>
12	.	-α	.	.	36/4 ± 0.1 <sup>b</sup>
13	.	.	+α	.	28 ± 0.9 <sup>fg</sup>
14	-1	+1	+1	+1	33/0.1 ± 2/0.2 <sup>c</sup>
15	.	.	.	-α	36 ± 1/0.1 <sup>b</sup>
16	+1	-1	-1	+1	24/6 ± 0.6 <sup>h</sup>
17	.	+α	.	.	27/4 ± 0.6 <sup>g</sup>
18	.	.	.	.	29/6 ± 0.6 <sup>def</sup>
19	.	.	.	.	30/45 ± 0.185 <sup>d</sup>
20	+α	.	.	.	37 ± 0.5 <sup>b</sup>
21	.	.	.	.	28/55 ± 0.145 <sup>efg</sup>

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی‌دار در سطح 95% ( $P < 0/05$ ) می باشد. در ضمن، اعداد (0، +1، -1) نشانگر سطح میانی، بالایی و پائینی هر کدام از متغیرها می‌باشند.

کند. به طور معمول  $R^2$  بالاتر از 70 درصد بیانگر ضریب همبستگی نسبتاً خوبی است (عباسی، 1386).  $Adj-R^2$  و ضریب واریانس (CV) نیز جهت بررسی مدل ارزیابی شدند. به طور کلی مقادیر پایین ضریب واریانس (0/32-8/18) نشان می‌دهد که داده‌های تجربی سطح اطمینان بالایی دارند (Bas & Boyachi, 2007). در شکل 1 نیز نمودار سه بعدی اثرات متقابل معنی‌دار متغیرها بر میزان حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده نشان داده شده است.

تأثیر بر افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی با توجه به اطلاعات ارائه شده در جدول 3 ملاحظه می‌شود که اثرات تکی و متقابل اغلب متغیرهای مستقل در میزان حلالیت معنی‌دار بود و ضرایب تأثیر این متغیرها نیز بر میزان حلالیت در جدول 3 نشان داده شده‌اند. مدل دارای ضریب تبیین  $R^2=0/9397$  می‌باشد.  $R^2$  نشان‌دهنده میزان انحراف داده‌ها از رگرسیون است و می‌توان چنین نتیجه گرفت که رگرسیون به خوبی توانسته است رابطه بین شرایط واکنش (غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی، غلظت آکريل آميد، دما و زمان) را نشان داده و پیش‌بینی



شکل 1- نمودار سه بعدی اثرات متقابل معنی دار متغیرها بر میزان حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی

متقابل معنی دار متغیرها بر محتوای نیتروژن بخش نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده نشان داده شده است.

#### تأثیر بر گرانروی صمغ فارسی اصلاح شده

برای این منظور، گرانروی پراکنش‌های 2 درصد صمغ فارسی به‌دست آمده از هر یک از روش‌های اصلاح، در سرعت برشی 20 (بر ثانیه) اندازه‌گیری شد. نتایج تجزیه واریانس داده‌های به‌دست آمده از تیمارهای 21 گانه نشان داد (جدول 3) که اثر درجه اول غلظت آکریل آمید، دما و زمان واکنش و اثر درجه دوم همه متغیرها و اثر متقابل غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و غلظت آکریل آمید (AB)، غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و دما (AC)، غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و زمان (AD) و همچنین دما و زمان (CD) بر میزان گرانروی بخش نامحلول صمغ‌های فارسی اصلاح شده معنی‌دار بود و ضرایب تأثیر این متغیرها نیز بر میزان گرانروی در جدول نشان داده شده‌اند. مدل دارای ضریب تبیین  $R^2=0/9329$  می‌باشد و می‌توان چنین نتیجه گرفت

#### تأثیر بر محتوای نیتروژن صمغ اصلاح شده

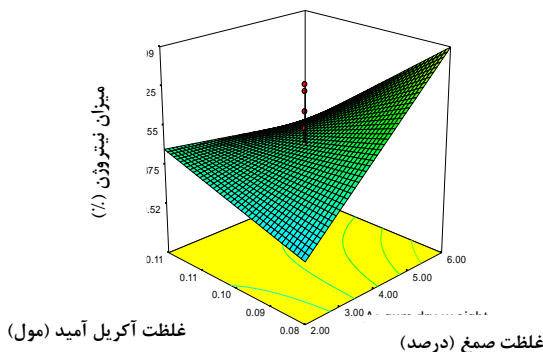
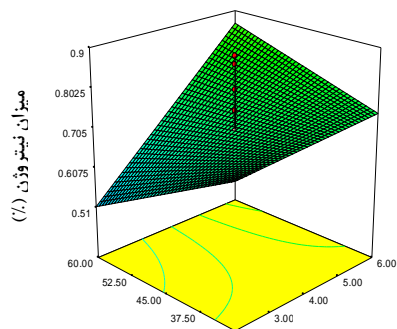
نتایج تجزیه واریانس داده‌های به دست آمده از تیمارهای 21 گانه نشان داد (جدول 3) که اثر درجه اول غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی (A) و زمان (D) و اثر متقابل غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و غلظت آکریل آمید (AB) و غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی و دما (AC) بر محتوای نیتروژن معنی‌دار بود ( $P<0/05$ ) و ضرایب تأثیر این متغیرها نیز بر محتوای نیتروژن در جدول نشان داده شده‌اند. مدل دارای ضریب تبیین  $R^2=0/7334$  می‌باشد و می‌توان چنین نتیجه گرفت که رگرسیون تاحدودی توانسته است رابطه بین شرایط واکنش (غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی، غلظت آکریل آمید، دما و زمان) را نشان داده و پیش‌بینی کند؛ ولی نسبت به دو متغیر وابسته دیگر، همبستگی داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل کاهش یافته‌است و متغیرهای مستقل با ضریب کمتری بر محتوای نیتروژن تأثیر دارند که نشان می‌دهد مدل ریاضی برای پیش‌بینی محتوای نیتروژن صمغ اصلاح شده مناسب نیست. در شکل 2 نیز نمودار سه بعدی اثرات

کند. در شکل 3 نیز نمودار سه بعدی اثرات متقابل معنی دار متغیرها بر میزان گرانروی بخش نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده نشان داده شده است.

که رگرسیون به خوبی توانسته است رابطه بین شرایط واکنش (غلظت بخش نامحلول صمغ فارسی، غلظت آکریل آمید، دما و زمان) را نشان داده و پیش‌بینی

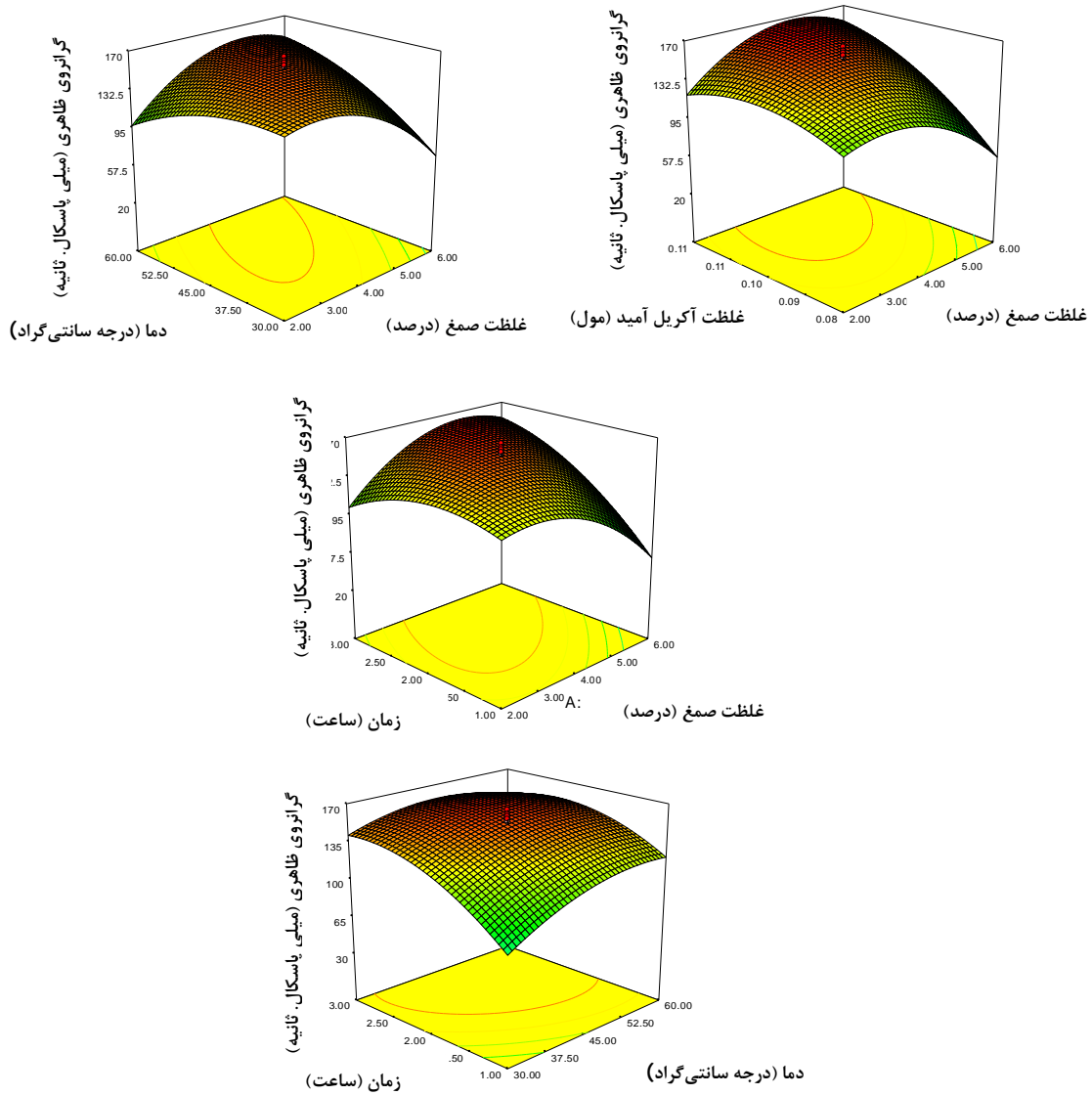
جدول 3- نتایج تجزیه واریانس و ضرایب متغیرهای خطی و غیرخطی داده های مربوط به افزایش حلالیت، محتوای نیتروژن و گرانروی بخش نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده

عامل	درجه آزادی	حلالیت (درصد)			نیتروژن (درصد)			گرانروی (میلی پاسکال. ثانیه)		
		ضریب	مجموع مربعات	P	ضریب	مجموع مربعات	P	ضریب	مجموع مربعات	P
مدل خطی	14		2778/94	<0.0001	0/98	0/0002	76414/08	<0.0001		
A	1	4/75	18/50	0.0003	0/095	0/0468	162/54	0/4627		
B	1	-	40/50	0.0516	-	0/2321	5408	0.0004	26	
C	1	4/25	433/50	<0.0001	-	0/4304	2578/6	0.0076	10/37	
D	1	-	40/50	0.0516	0/16	0/002	3324/39	0.0031	20/38	
متقابل										
AB	1	-9/38	468/75	<0.0001	0/13	0/0302	22/17	0.0072	22/17	
AC	1	4/12	272/25	<0.0001	0/083	0/0167	29/35	<0.0001	29/35	
AD	1	-	2/08	0.6429	-	0/1643	29/84	0.0007	29/84	
BC	1	-5/35	457/96	<0.0001	-	0/4995	7/7 e <sup>-3</sup>	0.3039	-	
BD	1	-	23/52	0.1300	-	0/1339	676/88	0.1426	-	
CD	1	3/85	237/16	<0.0001	-	0/3668	1271/81	0.0496	-8/92	
درجه دوم										
A <sup>2</sup>	1	-	0/79	0.7743	-	-	24649/39	<0.0001	-28/12	
B <sup>2</sup>	1	-	27/35	0.1041	-	-	8179/12	<0.0001	-16/25	
C <sup>2</sup>	1	-	8/87	0.3433	-	-	5973/97	0.0002	-13/89	
D <sup>2</sup>	1	-	21/84	0.11436	-	-	10381/2	<0.0001	-18/31	
باقیمانده			178/37				5496/92			
خطای خالص			31/85				648/52			
همبستگی کل			2957/31				81911			
R <sup>2</sup>		0/9397			0/7334			0/9329		
Adj-R <sup>2</sup>		0/8952			0/6375			0/8834		
CV		1/32			8/18			0/32		



شکل 2- نمودار سه بعدی اثرات متقابل معنی دار متغیرها بر میزان نیتروژن بخش نامحلول صمغ فارسی



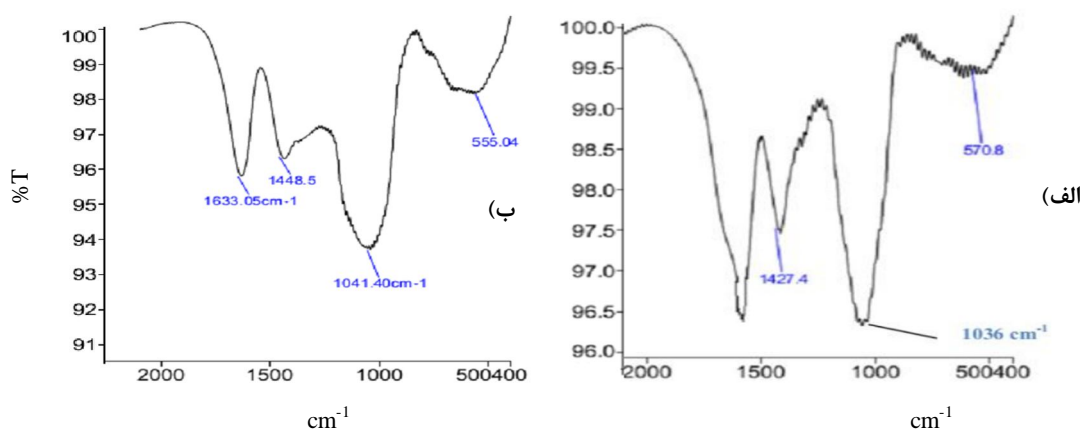


شکل 3- نمودار سه بعدی اثرات متقابل معنی‌دار متغیرها بر گرانروی بخش نامحلول صمغ فارسی

حرکت کششی گروه کربونیل (C=O) آمیدی و جذب حرکت خمشی گروه N-H آمیدهای نوع اول می‌باشد که با یکدیگر تداخل پیدا کرده‌اند و نشان‌دهنده جایگزینی گروه‌های آمیدی در ساختار صمغ می‌باشد (Gum - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CONH<sub>2</sub>). این تغییرات ساختاری نتایج به‌دست آمده از پژوهش‌های Sharma و همکاران (2004) و Gupta و همکاران (2005) را تأیید می‌کند که به ترتیب ویژگی‌های صمغ گوار و پرک هندی (*Cassia occidentalis*) را با استفاده از تیمار قلیایی در حضور آکريل آميد اصلاح کردند.

#### طیف بینی فروسرخ تبدیل فوریه

همان‌طور که در شکل 4 مشاهده می‌شود در طیف مربوط به صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه، جذب حرکت کششی C - O (1100-1300 بر سانتی‌متر)، مربوط به گروه‌های عاملی اتر، الکل و اسیدهای کربوکسیلیک نسبت به طیف بخش نامحلول صمغ فارسی افزایش پیدا کرده است که نشان‌دهنده وجود گروه‌های اتری (C - O - C) در ساختار صمغ اصلاح شده است (Gum O CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CONH<sub>2</sub>). همچنین، پیک جذبی دیگر در 1575 بر سانتی‌متر نیز مشاهده شد که احتمالاً مربوط به جذب



شکل 4- طیف FT-IR مربوط به: الف) صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه ب) بخش نامحلول صمغ فارسی

کاهش وزن مولکولی بخش نامحلول در اثر واکنش اصلاح باشد.

#### بررسی رفتار جریانی و وابستگی زمانی

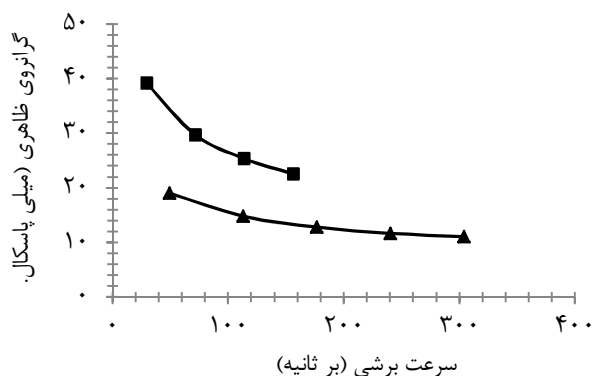
نتایج نشان داد که بخش محلول صمغ فارسی و بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه رفتار نسبی رقیق شونده با افزایش سرعت برشی را نشان داده و رفتار آنها مشابه (سودوپلاستیک) می‌باشد، ولی پیداست شیب کاهش گرانیوی با افزایش سرعت برشی، در بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه نسبت به بخش محلول صمغ فارسی کمتر است (شکل 5). از طرفی در یک سرعت برشی ثابت، گرانیوی بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه از بخش محلول صمغ فارسی اولیه در غلظت برابر کمتر است که نتایج به دست آمده از اصلاح صمغ گوار در شرایط قلیایی در حضور آکریل آمید را تأیید می‌کند (Sharma *et al.*, 2004). در غلظت‌های یکسان، بین وزن مولکولی ماده حل شونده و گرانیوی محلول یک ارتباط غیرخطی وجود دارد و در غلظت برابر محلولی با وزن مولکولی بیشتر، گرانیوی بیشتری دارد (عباسی، 1386). بر مبنای این حقایق و نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری وزن مولکولی شاید بتوان اظهار داشت که دلیل کمتر بودن گرانیوی ظاهری فاز محلول جداسازی شده از صمغ اصلاح شده در شرایط بهینه نسبت به فاز

#### گرانیوی ذاتی

میزان گرانیوی ذاتی بخش محلول جداسازی شده از فاز نامحلول صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه دارای گرانیوی ذاتی کمتری (4/412) از بخش محلول صمغ فارسی اصلاح نشده (8/761) بود، لذا طبق معادله Mark-Houwink پیش‌بینی می‌شود، صمغ فارسی اصلاح شده بهینه دارای وزن مولکولی (42 کیلودالتون) کمتری از فاز محلول صمغ فارسی (134 کیلودالتون) باشد و این یافته‌ها، داده‌های مربوط به اندازه‌گیری وزن مولکولی را تأیید می‌کنند. پژوهشگران طی پژوهشی گزارش کردند که اصلاح صمغ گوار با آنزیم پکتیناز *آسپرژیلوس نایجر* باعث کاهش وزن مولکولی تا 50٪ و افزایش حلالیت صمغ اصلاح شده از 60٪ به 98٪ شد (Shobha *et al.*, 2005). Mudgil و همکاران (2012) هم گزارش کردند، اصلاح آنزیمی صمغ گوار باعث کاهش چشمگیر گرانیوی ذاتی و وزن مولکولی در صمغ اصلاح شده شد. در ضمن، Sangseethonga و همکاران (2010) توانستند با اکسیداسیون نشاسته ذرت با هیپوکلریت و پراکسید اندازه مولکولی و حلالیت آن را افزایش دهند. نتایج به خوبی نشان می‌دهند که داده‌های مربوط به اندازه‌گیری گرانیوی ذاتی با یافته‌های مربوط به اندازه‌گیری وزن مولکولی در ارتباط است و یکدیگر را تأیید می‌کنند. بر مبنای این حقایق، شاید بتوان اظهار داشت علت احتمالی افزایش حلالیت بخش نامحلول صمغ فارسی، به دلیل

در اثر هیدرولیز قلیایی و سپس جایگزینی گروه‌های آمیدی در ساختار صمغ باشد.

محلول صمغ فارسی در غلظت برابر، شکسته شدن زنجیره‌های مولکول صمغ فارسی اولیه و کاهش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و یا کاهش وزن مولکولی



شکل 5- نمودار گرانروی - سرعت برشی مربوط به بخش محلول صمغ فارسی (■) و بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه (▲) (25 درجه سانتی‌گراد و غلظت 1/8 درصد)

اندازه‌گیری آکریل آمید باقیمانده در بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه

نتایج اندازه‌گیری با دستگاه LC-MS نشان داد، در هر گرم بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه، 4/95 میکروگرم آکریل آمید وجود داشت، این در حالی است که سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان در سال 1990 آکریل آمید را به عنوان یک ماده سرطان‌زای احتمالی برای انسان معرفی کرد (Friedman, 2003) و حداکثر میزان مصرف آن 1 میکروگرم به ازای کیلوگرم وزن بدن در روز توصیه شده است (Anonymous, 2002). بنابراین، در صورت استفاده از این صمغ‌ها می‌توان روزانه به ترتیب حدود 4، 8 و 14/14 گرم از بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه را در فرآورده غذایی که به وسیله یک فرد 20، 40 و 70 کیلوگرمی مصرف می‌شود، به کار برد.

#### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این بررسی، برای دستیابی به بیشترین حلالیت فاز نامحلول صمغ فارسی (64%) بایستی از غلظت‌های مناسب فاز نامحلول صمغ فارسی، آکریل آمید، دما و زمان واکنش در شرایط

#### ویژگی امولسیون‌کنندگی

امولسیون‌های تهیه شده به‌وسیله فاز محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه (جدول 2) مدت کوتاهی بعد از تهیه ناپایدار و دو فاز گردیدند، ولی امولسیون‌هایی که با فاز محلول صمغ فارسی تهیه شدند تا مدت زمان طولانی پایدار بودند. این نتیجه نشان می‌دهد که بخش محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه نسبت به بخش محلول صمغ فارسی خاصیت امولسیون‌کنندگی خیلی کمتری داشت.

در برخی گزارش‌ها، محققان وزن مولکولی بالای هیدروکلوئید را مسئول خواص امولسیون‌کنندگی آنها قلمداد کرده‌اند (Qian et al., 2012). در پژوهشی دیگر اثر دو نوع صمغ عربی اصلاح شده را بر پایداری امولسیون روغن نارگیل در آب بررسی کردند و گزارش دادند صمغ اصلاح شده‌ای که وزن مولکولی بالاتری داشت، موثرتر از صمغ اصلاح شده دیگر بود (Tipvarakarnkoon et al., 2010). در ضمن، می‌توان اظهار داشت علت احتمالی توانایی امولسیون‌کنندگی اندک فاز محلول جداسازی شده از صمغ فارسی اصلاح شده در شرایط بهینه، وزن مولکولی کم آن در مقایسه با فاز محلول صمغ فارسی و همچنین اثرات بیشتر فاز محلول صمغ فارسی بر افزایش گرانروی و پایداری شبکه امولسیون باشد.

آنیونی تشخیص داده شد. نتایج مربوط به کدورت‌سنجی نیز تایید کرد که احتمالاً ذرات موجود در بخش محلول صمغ اصلاح شده، کوچکتر از بخش محلول صمغ فارسی بودند. یافته‌های مربوط به آزمون طیف‌سنجی نیز جایگزینی گروه‌های آمیدی و تشکیل پیوندهای اتری در ساختار صمغ اصلاح شده را تایید کردند. لازم به ذکر است که بخش محلول جداسازی شده از فاز نامحلول اصلاح شده در شرایط بهینه برخلاف بخش محلول صمغ فارسی خاصیت امولسیون‌کنندگی کمتری داشت.

قلیایی شدید استفاده شود. در ضمن، بررسی اثر حضور و عدم حضور آکريل آميد در حضور شرایط بهینه سایر متغیرها نشان داد که آکريل آميد اثر بسیار قابل توجهی در افزایش حلالیت داشت. به عبارتی، در صورت عدم حضور آکريل آميد فراهم کردن شرایط بهینه متغیرهای دیگر در افزایش حلالیت تأثیر چندانی نداشت. همچنین، احتمالاً به دلیل اندازه مولکولی کوچکتر بخش محلول جداسازی شده از صمغ اصلاح شده، میزان گرانیروی ظاهری آن کمتر از گرانیروی بخش محلول صمغ فارسی اصلاح نشده بود و بخش محلول صمغ اصلاح شده یک هیدروکلوئید

### منابع

- 1- عباسی، س. 1386. بافت و گرانیروی مواد غذایی: مفهوم و اندازه‌گیری. (تالیف مالکوم بورن) چاپ اول. انتشارات مرز دانش، صفحه 384.
- 2- Abbasi, S., & Rahimi, S. 2014. Persian gum. In: Encyclopedia of biomedical polymers and polymeric biomaterials. Taylor & Francis LLC.
- 3- Bas, D., & Boyachi, I. H. 2007. Modeling and optimization I: usability of response surface methodology. Journal of Food Engineering, 78: 836–845.
- 4- Betancur-Ancona, D., Lopez-Luna, J., & Chel-Guerrero, L. 2003. Comparison of the chemical composition and functional properties of *Phaseolus lunatus* prime and tailing starches. Food Chemistry, 82: 217–225.
- 5- Boroushaki, M. T., Nikkha, E., Kazemi, A., Oskoei, M., & Raters, M. 2010. Determination of acrylamide level in popular Iranian brands of potato and corn products. Food and Chemical Toxicology, 48: 2581–2584.
- 6- Friedman, M. 2003. Chemistry, biochemistry and safety of acrylamide. Chemistry, 51: 4504–4526.
- 7- Gupta, S., Sharma, P., & Soni, P. L. 2005. Chemical modification of *Cassia occidentalis* seed gum: carbamoyl ethylation. Carbohydrate Polymers, 59: 501–506.
- 8- Kurita, O., Miyake, Y., & Yamazaki, E. 2012. Chemical modification of citrus pectin to improve its dissolution into water. Carbohydrate Polymer, 87: 1720–1727.
- 9- Mudgil, D., Barak, S., & Khatkar, B. S. 2012. Effect of enzymatic depolymerization on physicochemical and rheological properties of guar gum. Carbohydrate Polymers, 90: 224–228.
- 10- Phillips, G. O., & Williams, P. A. 2009. Handbook of Hydrocolloids. Florida: CRC Press LLC, U.S.A.
- 11- Qian, H. F., Cui, S. W., Wang, Q., Wang, C., & Zhou, H. M. 2012. Fractionation and physicochemical characterization of peach gum polysaccharides. Food Hydrocolloids, 25: 1285–1290.
- 12- Sangseethong, K., Sriroth, K., & Termvejsayanona, N. 2010. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide oxidized cassava starches. Carbohydrate Polymer, 82: 446–453.

- 13- Sharma, B. R., Kumar, V., & Soni, P. L. 2004. Carbamoylethylation of guar gum. *Carbohydrate Polymer*, 58: 449–453.
- 14- Sharma, B. R., Kumar, V., & Soni, P. L. 2003. Cyanoethylation of *Cassia tora* gum. *Starch*, 55: 38–42.
- 15- Sharma, B. R., Kumar, V., Soni, P. L., & Sharma, P. 2002. Carboxymethylation of *Cassia tora* gum. *Journal of Applied Polymer Science*, 89: 3216–3219.
- 16- Shobha, M. S., & Kumar, A. B. 2005. Modification of guar galactomannan with the aid of *Aspergillus niger* pectinase. *Carbohydrate Polymers*, 62: 267–273.
- 17- Tipvarakarnkoon, T., Einhorn-Stoll, U., & Senge, B. 2010. Effect of modified Acacia gum (Super gum) on the stabilization of coconut o/w emulsions. *Food Hydrocolloids*, 24: 595–601.
- 18- Van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. 2009. Limiting viscosity number (intrinsic viscosity) and related properties of very dilute solutions. P. 249–255. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Part 9. 4th ed. Elsevier, UK.*
- 19- Anonymous. 2002. Health implications of acrylamide in food. Report of a Joint FAO/WHO Consultation, WHO Headquarters, Geneva, Switzerland, 25–27 June 2002. [http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/acrylamide\\_full.pdf](http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/acrylamide_full.pdf)

## Influence of chemical modification on solubility of insoluble fraction of Persian gum

Masume Samari Khalaj<sup>1</sup>, Soleiman Abbasi<sup>2\*</sup>

1- MSc. Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

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

### Abstract

Persian gum, mountain almond tree (*Amygdalus Scoparia*) exudate, is a transparent edible gum. This gum can have many pharmaceutical and food applications. It consists of soluble (25–30%) and insoluble (70–75%) fractions. Therefore, with a view to utilize the gum for broader applications, the effects of different conditions of chemical modification (insoluble fraction of Persian gum concentration, acryl amide concentration, reaction temperature and reaction time) on solubility and emulsifying capability of soluble fraction was considered using response surface methodology (RSM). The maximum solubility (64%) was obtained at the presence of 6% of insoluble fraction of Persian gum, 0.08 mol acryl amide, at 60 centigrade degrees for 3 h. Intrinsic viscosity and molecular weight determination proved the significant influence of chemical modification on molecular weight. Furthermore, the chemical changes of chemically modified gum (at optimum conditions) were confirmed by FT-IR spectroscopy. Moreover, the effect of pH and electrolytes on rheological properties of soluble fraction, separated from insoluble fraction which modified at optimum conditions, revealed its anionic characteristics. In addition, the emulsifying capability of this fraction was significantly lower than the soluble fraction of Persian gum.

**Keywords:** Acrylamide; Emulsification; Modification; Persian gum; Rheology