

بررسی ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی صمغ فارسی اصلاح شده با اکتنیل سوکسینیک انیدرید (OSA)

سمیه محمدی^۱، سلیمان عباسی^{۲*}

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
۲- دانشیار، آزمایشگاه کلونیدهای غذایی و رئولوژی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* نویسنده مسئول (sabbasifood@modares.ac.ir)

چکیده

یکی از روش‌های رایج برای استری کردن صمغ‌ها به منظور ایجاد ویژگی‌های عملکردی نظیر امولسیون‌کنندگی، استفاده از اکتنیل سوکسینیک انیدرید (OSA) می‌باشد. لذا، در بررسی حاضر، برخی ویژگی‌های عملکردی صمغ فارسی (صمغ کامل، بخش محلول) اصلاح شده با OSA در شرایط بهینه با بیشترین درجه جایگزینی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه، تشکیل گروه‌های کربونیل در صمغ فارسی تغییر یافته (بخش محلول و صمغ کامل) را تأیید نمود. در ضمن، اصلاح صمغ فارسی با اکتنیل سوکسینیک انیدرید (OSA) به طور قابل توجهی موجب ایجاد و بهبود خصوصیت امولسیون‌کنندگی، هم در صمغ کامل فارسی (۶ برابر وزن خشک صمغ) و هم در بخش محلول آن (تا ۴ برابر وزن خشک صمغ) شد. به علاوه، ریزساختار امولسیون‌های تهیه شده با صمغ فارسی تغییر یافته با OSA (بخش محلول و صمغ کامل)، حاوی ذرات بسیار ریزتر و شاخص پایداری بالاتری نسبت به صمغ فارسی طبیعی بودند. همچنین، نتایج بررسی رفتار جریانیه محلول‌های تهیه شده از بخش محلول و صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA نیز حاکی از آن بود که صمغ کامل فارسی و بخش محلول آن در حالت طبیعی گرانیوی ظاهری متفاوتی نسبت به صمغ کامل فارسی و بخش محلول تغییر یافته با OSA در غلظت برابر داشتند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۲۵

واژه‌های کلیدی

استریفیکاسیون
اکتنیل سوکسینیک انیدرید
امولسیون‌کنندگی
رئولوژی
صمغ فارسی

مقدمه

خصوصیت به طور همزمان در فرآورده، باعث محدودیت استفاده آنها شده است. لذا از سال‌ها قبل تغییر ساختار هیدروکلونیدها برای ایجاد خصوصیات مطلوب مانند افزایش حلالیت، بهبود بافت و پیوستگی پراکنش‌ها، افزایش مقاومت به حرارت و اسید، افزایش قدرت ژل‌کنندگی، ایجاد خصوصیت امولسیون‌کنندگی، توانایی تشکیل کف پایدار و غیره برای کاربردهای صنعتی همواره مورد توجه بوده است (Xu et al., 2012; Bhosale & Singhal, 2006).

امروزه، هیدروکلونیدها به عنوان گروه بزرگی از پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها، به دلیل دارا بودن خواص عملکردی فراوان نظیر تغلیظ‌کنندگی، پایدارکنندگی، ژل‌کنندگی، حفاظت کلونیدها، ابری‌کنندگی، امولسیون‌کنندگی و غیره دارای کاربردهای گسترده‌ای در صنعت غذا می‌باشند. اما برخی خصوصیات نامطلوب در هیدروکلونیدها مانند مقاومت کم نسبت به برش، حرارت، اسید و عدم دارا بودن چندین

مولکول‌های آب‌دوست هیدروکلئید افزوده می‌شوند و بروز این تغییرات، علاوه بر خاصیت پایدارکنندگی و تغلیظ‌کنندگی در هیدروکلئید، موجب ایجاد خصوصیت امولسیون‌کنندگی نیز می‌گردد در حقیقت، هیدروکلئید به یک آمفی‌فیل تبدیل شده و به عنوان یک سورفکتانت عمل می‌کند (Bhosale & Singhal, 2006). یکی از صمغ‌های طبیعی که می‌توان احتمالاً با استفاده از OSA ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی آن را بهبود داد صمغ فارسی می‌باشد که از تنه و شاخه‌های درخت بادام‌کوهی *Amygdalus scoparia* spach تراوش می‌شود. این صمغ از جمله صمغ‌های بومی ایران است که سالیانه حدود ۴۰۰ تن با قیمت نازل به سایر کشورها صادر می‌شود. این صمغ ساختار پلی‌ساکارید اسیدی داشته و قسمت اعظم ستون فقرات آن از تک قندی گالاکتوز همراه با مقدار کمتری آرابینوز (به نسبت تقریبی ۱:۲) و از دو بخش نامحلول (۷۰٪ وزنی - وزنی) و محلول (۳۰٪ وزنی - وزنی) تشکیل شده است. این صمغ کاربردهای دارویی، غذایی و صنعتی بسیاری می‌تواند داشته باشد (Abbasi & Rahimi, 2015).

لذا با توجه به اهمیت و قابلیت کاربرد این صمغ در صنایع غذایی به عنوان یک صمغ بومی، ارزان، و طبیعی در نظر است با تغییر آن به کمک OSA، صمغی تولید نمود که علاوه بر خصوصیات عملکردی موجود، دارای خصوصیت امولسیون‌کنندگی پایدار نیز باشد. برای این منظور، در بررسی حاضر در نظر است خصوصیات عملکردی ایجاد شده در صمغ فارسی تغییر یافته با OSA، با درجه جایگزینی بالا، به عنوان یک امولسیفایر منحصربه‌فرد با خصوصیات عملکردی اولیه صمغ فارسی مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

صمغ فارسی از جنگل‌های استان آذربایجان شرقی جمع‌آوری شد. سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، توئین ۸۰ از شرکت مرک آلمان، اتانول ۹۶٪ و اتانول خالص از صنایع شیمیایی غدیر (قم)، ایزوپروپانولاز شرکت دکتر مجللی (تهران) و ۲-اکتیل سوکسینیک انیدرید ۹۹/۵٪ از شرکت آمریکایی (Dixie Chemical Company, Inc. Texas)

با توجه به مطالب گفته شده، یکی از مهم‌ترین تغییرات قابل انجام در هیدروکلئیدها ایجاد خصوصیت امولسیون‌کنندگی می‌باشد. اصولاً هیدروکلئیدها امولسیون‌کننده‌های حقیقی نیستند و به‌وسیله سازوکار پل آب‌دوست-آب‌گریز عمل نمی‌کنند بلکه آنها با روش‌های متفاوتی در پایداری امولسیون شرکت می‌کنند که مهم‌ترین آنها غلیظ کردن و افزایش گرانیوی^۱ فاز پیوسته می‌باشد که به این ترتیب، از تمایل گویچه‌های چربی پخش شده برای بهم‌آمیختن^۲ جلوگیری کرده یا این تمایل را به حداقل می‌رسانند (قنبری، ۱۳۸۴).

تاکنون دانشمندان از روش‌ها و ترکیبات شیمیایی مختلفی مانند حرارت دادن نشاسته با آمیلوز بالا در حضور منوگلیسرید، واکنش اینولین با کلریدهای اسید چرب، متیل استرهای اسید چرب، انیدریدهای آلیفاتیک، واکنش آلکیل اپوکسید یا با آلکیل ایزوسیانات و واکنش صمغ عربی با اولئات و بسیاری واکنش‌های دیگر بهره جسته‌اند (Sarkar & Singhal, 2011; Morros et al., 2011). اما در میان روش‌های مختلف به نظر می‌رسد که روش استفاده از دی‌کربوکسیلیک اسید انیدریدها روش پرکاربردتر و کارآتری باشد (Bhosale & Singhal, 2006; Kim et al., 2010).

آلکنیل سوکسینیک اسید (ASA)، به عنوان دی‌کربوکسیلیک انیدرید، یکی از مشتقات اسید سوکسینیک (یک اسید دی‌کربوکسیلیک خطی با نام علمی بوتان دیونیک اسید) می‌باشد. بخش واکنش‌دهنده این ترکیب مربوط به گروه‌های عاملی مالئیک اسید بوده و بلندی زنجیره بخش آلکیل مشخص کننده میزان خاصیت آب‌گریزی آن می‌باشد (Jeon et al., 1999; Tesch et al., 2002). از نظر سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، از میان آلکنیل سوکسینیک انیدریدهای مختلف موجود، تنها اکتیل سوکسینیک انیدرید (OSA) با رابطه شیمیایی $C_{12}H_{18}O_3$ قابلیت کاربردهای غذایی را دارا می‌باشد. با توجه به توضیحات بیان شده، در نتیجه انجام واکنش استری شدن، جایگاه‌های آب‌گریز به

¹ Viscosity

² Coalescence

ساعت در دمای یخچال نگهداری شد. آنگاه با افزودن محلول قلیایی (۲NaOH) و یا اسیدی (۲HCl)، pH (حدود ۱۱-۳) و دمای پراکنش‌ها (۷۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد) تنظیم شد. لازم به ذکر است که میزان pH توسط pH متر (Metrohm 827، سوئیس) و دما توسط دماسنج در طی این واکنش ثابت نگه داشته شد. آنگاه مقادیر مختلفی از OSA (تا ۱۰ درصد برحسب وزن خشک صمغ) که قبلاً با ۵ برابر الکل خالص رقیق شده بود، به آرامی به مخلوط اضافه شد و مخلوط به طور مرتب همزده شد. در پایان فرایند پس از طی زمان واکنش (۳۰ دقیقه تا ۱۲ ساعت)، pH مخلوط با استفاده از هیدروکلریک اسید و یا سدیم هیدروکسید به حدود خنثی (۶-۵) رسانده شد و پس از ۲ بار شستشو با الکل ۷۰ درصد، مخلوط حاصل سانتریفوژ (۳۰۰۰ دور در دقیقه، ۲ دقیقه) و ماده جامد آن جداسازی شد آنگاه با استفاده از آون (Memmert، آلمان) (۴۵ درجه سانتی‌گراد، برای مدت ۲۴ ساعت) خشک و آسیاب شد (Song et al., 2006; Xu et al., 2012; Wang et al., 2011).

تعیین درجه جایگزینی (DS)

میزان درجه جایگزینی^۱، معادل میانگین تعداد هیدروکسیل جایگزین شده در واحد گلوکز یا گالاکتوز می‌باشد. بنابراین، در این بررسی میزان DS صمغ فارسی تغییر یافته با OSA به وسیله تیتراسیون و طبق روش FAO/WHO با کمی تغییرات تعیین شد. بدین صورت که مقدار ۰/۵ گرم پودر صمغ تغییر یافته با اکتینیل سوکسینیک انیدرید با ۲/۵ میلی‌لیتر محلول الکلی (ایزوپروپانول) کلریدریک اسید ۲/۵ نرمال به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول ۹۰ درصد (حجمی - حجمی) اضافه شد و برای ۱۰ دقیقه دیگر همزده شد. آنگاه، سوسپانسیون حاصل سانتریفوژ (۳ دقیقه، ۳۰۰۰ دور در دقیقه) و مایع رویی به آهستگی جدا شد. دوباره به ماده رسوب شده مقدار ۲۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول ۹۰ درصد اضافه و سانتریفوژ شد. این عمل چندین بار تکرار شد تا تست

(USA) خریداری شدند. برای تهیه امولسیون نیز از روغن مایع آفتابگردان خالص (نینا، شرکت فرآورده‌های روغنی ایران، سیرجان) استفاده گردید.

آسیاب کردن و آماده سازی صمغ فارسی

تراوه‌های صمغ فارسی با استفاده از آسیاب (Moulinex، ایتالیا) کاملاً پودر شدند و از الک آزمایشگاهی (دماوند، ایران) با مش ۱۰۰ عبور داده شد، سپس ذراتی که دانه‌بندی مناسبی جهت تهیه تعلیق داشتند جمع‌آوری و در ظرف دربسته نگهداری شدند تا در کلیه آزمون‌ها مورد استفاده قرار گیرند.

تهیه پراکنش صمغ فارسی و جداسازی بخش‌های

محلول و نامحلول

پراکنش‌های ۴ درصد وزنی-حجمی از پودر صمغ کامل پس از تهیه به مدت ۲۴ ساعت در دمای یخچال برای جذب کامل آب، نگهداری شدند و در نهایت پس از انتقال به فالكون، در سرعت ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه (۲۰۳۷۹g) به مدت ۱۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد سانتریفوژ (Sigma، آلمان) شد و بخش محلول و نامحلول به طور دستی جداسازی شد (محمدی و همکاران، ۱۳۸۹؛ عباسی و همکاران، ۱۳۹۰) و هر یک از بخش‌ها در ظروف جداگانه در آون با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند، سپس با استفاده از هاون چینی کاملاً پودر شدند و تا انجام آزمایشات در ظروف دربسته نگهداری شدند.

تهیه صمغ فارسی تغییر یافته با اکتینیل سوکسینیک

انیدرید

به منظور انجام این پژوهش، مقادیر مشخصی از پودر صمغ برای تهیه غلظت‌های مختلف پراکنش (۱ تا ۱۵ درصد وزنی-حجمی) با ترازو (Sartorius) با دقت (۰/۰۰۱ گرم، آلمان) توزین شد و به تدریج به بشر حاوی مقدار مشخصی آب مقطر در حال همزدن توسط همزن مغناطیسی گرم‌کننده (Heidolph- MR 3001، آلمان)، اضافه شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس برای جذب کامل آب، همزده شد (۳۰ دقیقه با دور ۱۲۵۰ دور در دقیقه) و به مدت ۲۴

¹ Degree of substitution

یون کلر با استفاده از نیترات نقره منفی شود. برای انجام تست یون کلر، یک قطره نیترات نقره (۰/۱ نرمال) به مایع رویی اضافه شد که وجود کلر به دلیل ایجاد کدورت سفید رنگ توسط کلرید نقره قابل تشخیص بود. هنگامی که هیچ کدورتی مشاهده نشد، ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر به رسوب اضافه شد و مخلوط در حمام آب جوش به مدت ۲۰ دقیقه حرارت داده شد. آنگاه، به وسیله سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال تیترا شد (فنول فتالین به عنوان اندیکاتور استفاده شود). لازم به ذکر است که یک نمونه شاهد هم با صمغ فارسی طبیعی به طور همزمان تیترا شد و در نهایت میزان DS با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

رابطه (۱)

$$DS = \frac{162A}{1000 - 210A}$$

در این رابطه ریاضی، A برحسب میلی مول در گرم، نشانگر مقدار مول اکتنیل سوکسینیک انیدرید در یک گرم از نمونه اصلاح شده و اعداد ۱۶۲ و ۲۱۰ به ترتیب مربوط به وزن مولکولی گالاکتوز و اکتنیل سوکسینیک انیدرید می‌باشند. مقدار A به وسیله رابطه زیر محاسبه می‌شود.

رابطه (۲)

$$A = \frac{(V-V_0) \times 0.1}{0.5}$$

در رابطه ۲، V و V₀ به ترتیب حجم مصرفی (برحسب میلی‌لیتر) محلول NaOH به وسیله صمغ اصلاح شده با اکتنیل سوکسینیک انیدرید و صمغ اصلاح نشده (شاهد)، ۰/۵ وزن ماده اولیه برحسب گرم و ۰/۱ غلظت مولی سدیم هیدروکسید می‌باشند (Scheffeler *et al.*, 2010; Hui *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2006).

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

متداول‌ترین روش کیفی برای آنالیز تغییر ساختاری هیدروکلوئیدها، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه^۱ می‌باشد. به همین دلیل، جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار صمغ فارسی تغییر یافته با OSA در شرایط بهینه (صمغ کامل، بخش محلول و نامحلول)،

طیف فروسرخ آنها با طیف فروسرخ بدست‌آمده از صمغ فارسی کامل، بخش محلول و نامحلول اصلاح نشده مقایسه شد. جهت آماده کردن نمونه، پودر صمغ جامد (۰/۱) با برمور پتاسیم مخلوط و تحت فشار به صورت یک قرص KBr تهیه شد و طیف دامنه فروسرخ نمونه‌ها برحسب درصد نور عبوری (%Transmittance) در مقابل عدد موجی (در دامنه ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹) با دستگاه طیف‌سنج فروسرخ مدل Vertex 80 (Bruker، آلمان) به دست آمد (Liu *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2006; Stuart, 2004).

ویژگی‌های امولسیون کنندگی صمغ فارسی

تغییر یافته با OSA

بررسی ظرفیت امولسیون کنندگی (ECI)^۲

ظرفیت امولسیون کنندگی، نشانگر بیشترین مقدار روغنی است که یک سورفاکتانت در غلظت مشخص می‌تواند در طی دو هفته، بدون جداسازی فاز، در خود نگه دارد (Garti *et al.*, 1998). برای تعیین ظرفیت امولسیون کنندگی صمغ کامل فارسی و بخش محلول تغییر یافته با OSA، امولسیون‌هایی حاوی غلظت مشخصی از محلول صمغ (شامل ۰/۳۴٪ در برابر نسبت‌های مختلفی از روغن) تهیه شدند (جدول ۱).

برای تهیه امولسیون‌های روغن در آب، ابتدا پراکنش پودر صمغ کامل یا بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA با مقدار مشخصی آب مقطر (منهای مقدار روغنی که افزوده خواهد شد) با کمک همزن کاملاً مخلوط گردید (۰/۳۴٪ وزنی-حجمی در امولسیون نهایی) و پس از جذب کامل آب (به مدت ۲۴ ساعت در دمای یخچال)، دوباره هم‌زدن ادامه پیدا کرد تا به دمای محیط برسد. سپس فاز روغنی وزن شده برای هر امولسیون به صورت قطره قطره به فاز آبی فوق اضافه و به وسیله همزنایزر (Wise Tis، کره جنوبی) با دور بالا (۱۰۰۰ rpm) به مدت ۲ دقیقه هم‌گن شد تا پیش امولسیون تهیه شود و در ادامه با کمک هم‌گن ساز فراصوت (Misonix sonicator، آمریکا) (شدت ثابت ۱۰۰٪، دمای حداکثر ۳۰، به مدت ۴ دقیقه)، امولسیون نهایی تهیه شد (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۱).

² Emulsifying Capacity Index

¹ Fourier transformer infrared spectroscopy

جدول ۱: ترکیب امولسیون‌های تهیه شده از صمغ کامل فارسی و بخش محلول اصلاح شده با OSA، صمغ کامل فارسی و بخش محلول اصلاح نشده (شاهد) در غلظت ثابت امولسیون کننده (۰/۳۴ w/v) و مقدار روغن مختلف

مقدار روغن (w/v/%)	مقدار صمغ (w/v/%)	شماره امولسیون	
۰/۶۸	۰/۳۴	۱	صمغ کامل فارسی اصلاح شده با OSA
۱/۳۶	۰/۳۴	۲	
۲/۰۴	۰/۳۴	۳	
۲/۳۸	۰/۳۴	۴	
۰/۶۸	۰/۳۴	۵	بخش محلول صمغ فارسی اصلاح شده با OSA
۱/۳۶	۰/۳۴	۶	
۱/۷۰	۰/۳۴	۷	
۲/۰۴	۰/۳۴	۸	
۰/۳۴	۰/۳۴	۹	صمغ کامل فارسی اصلاح نشده (شاهد)
۰/۶۸	۰/۳۴	۱۰	
۱/۳۶	۰/۳۴	۱۱	
۲/۰۴	۰/۳۴	۱۲	
۲/۳۸	۰/۳۴	۱۳	
۰/۳۴	۰/۳۴	۱۴	بخش محلول صمغ فارسی اصلاح نشده (شاهد)
۰/۶۸	۰/۳۴	۱۵	
۱/۳۶	۰/۳۴	۱۶	
۱/۷۰	۰/۳۴	۱۷	
۲/۰۴	۰/۳۴	۱۸	

آزمایش منتقل و میزان جدایش فازی از زمان تهیه تا ۴ هفته نگهداری در شرایط دمایی یخچال (۴°C) اندازه‌گیری شد. شاخص پایداری امولسیون (ESI)^۲، معیاری برای نشان دادن سرعتی است که در آن یک امولسیون، خامه‌ای می‌شود. این شاخص را می‌توان بر اساس رابطه زیر محاسبه نمود (Huang et al., 2001):

رابطه (۳)

$$ESI = \frac{\text{ارتفاع امولسیون باقی‌مانده}}{\text{ارتفاع امولسیون اولیه}} \times 100$$

بررسی ریز ساختار امولسیون

تصاویر ریزساختار امولسیون‌ها با کمک میکروسکوپ نوری (Olympus، ژاپن) مجهز به دوربین دیجیتال در بزرگنمایی ۴۰۰× (حاصل‌ضرب بزرگنمایی عدسی شیئی (۴۰) در عدسی چشمی (۱۰)) پس از گذشت ۴ هفته نگهداری در دمای یخچال، تهیه شد. برای این منظور یک قطره از نمونه همگن‌شده روی لام قرار داده شد و پس از لامل‌گذاری و تنظیم میکروسکوپ،

بررسی توانایی امولسیون‌کنندگی (EAI)^۱

جهت تعیین محدوده توانایی امولسیون‌کنندگی بخش محلول تغییر یافته با OSA، امولسیون‌هایی حاوی غلظت‌های مختلفی (۰/۱۷، ۰/۳۴، ۰/۶۸ و ۱/۰۲ درصد وزنی- حجمی) از صمغ در برابر نسبت ثابتی (۱/۳۶ درصد وزنی- حجمی) از روغن تهیه شدند (جدول ۲).

جدول ۲: ترکیب امولسیون‌های تهیه شده از بخش محلول صمغ فارسی OSA در مقدار روغن ثابت (۰/۳۴ w/v)

کد امولسیون	مقدار صمغ (w/v/%)	مقدار روغن (w/v/%)
A	۰/۱۷	۱/۳۶
B	۰/۳۴	۱/۳۶
C	۰/۶۸	۱/۳۶
D	۱/۰۲	۱/۳۶

بررسی پایداری امولسیون

برای ارزیابی پایداری فیزیکی امولسیون‌ها در برابر خامه‌ای شدن، حجم ثابتی از امولسیون‌ها به لوله‌های

² Emulsification Stability Index

¹ Emulsifying Activity Index

هدایت واکنش استریفیکاسیون بسیار مهم می‌باشد. در طول فرایند استریفیکاسیون صمغ فارسی با OSA ممکن است واکنش‌های مختلفی اتفاق بیافتند (Hui *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2009) در مرحله نخست، NaOH به عنوان یک کاتالیست، به وسیله تشکیل یون‌های الکلی و افزایش خصوصیت نوکلئوفیلی گروه هیدروکسیل در طول پلیمر صمغ فارسی، موجب شروع واکنش می‌گردد (واکنش ۱)، اما سدیم هیدروکسید نقش یک واکنش‌گر نامطلوب را هم بازی می‌کند و موجب هیدرولیز می‌گردد.

بر اساس نتایج این بررسی، بیشترین درجه جایگزینی در صمغ کامل فارسی $DS=0.285$ و در مورد بخش محلول $DS=0.303$ به دست آمد. میزان درجه جایگزینی واکنش در شرایط بهینه در بخش محلول صمغ فارسی نسبت به صمغ کامل فارسی بالاتر می‌باشد، در تحقیقی که توسط Bai و همکاران (۲۰۱۱) روی استریفیکاسیون نشاسته گرانولی ذرت واکسی و مالتودکسترین محلول صورت گرفت، نشان داد در غلظت ۳ درصد OSA، راندمان واکنش برای مالتودکسترین ۱۰۰ درصد و برای نشاسته گرانولی ذرت واکسی ۸۰ درصد و حداکثر درجه جایگزینی در مالتودکسترین ۰/۲۷ و برای نشاسته گرانولی ۰/۰۸۸ می‌باشد. در مالتودکسترین و بخش محلول صمغ فارسی که محلول در آب هستند و مولکول‌های با وزن مولکولی کمتری دارند، همه گروه‌های هیدروکسیل در طول الیگومر در دسترس برای واکنش استریفیکاسیون می‌باشند و می‌تواند به راندمان بالاتر و درجه جایگزینی بیشتری دست یابد (Bai & Shi, 2011). در ضمن، در هنگام تعیین درجه جایگزین بخش نامحلول صمغ فارسی مشاهده شد که هیچ کدام از نمونه‌ها در اثر واکنش با OSA تغییری از خود نشان نداده و درجه جایگزینی صفر بود. لذا در ادامه بررسی، این نمونه‌ها حذف شدند و تعیین تأثیر استریفیکاسیون با OSA در شرایط بهینه، فقط روی صمغ کامل فارسی و بخش محلول آن انجام شد.

تصویب‌برداری ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از دوربین Dino-Lite مدل AM750 انجام شد. با ذکر این نکته که باید از همگن‌بودن نمونه قبل از آنالیز اطمینان داشت.

بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون

به منظور بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون‌های تهیه شده از بخش محلول تغییر یافته با OSA و همچنین نمونه‌های شاهد از دستگاه گرانروی‌سنج برنامه‌پذیر (Brookfield, آمریکا) مدل DV-III ULTRA استفاده گردید. با استفاده از شاقول ULA این گرانروی‌سنج، تغییرات سرعت برشی در تنش برشی کنترل شده اندازه‌گیری گردید و رفتار جریان آنها در سرعت برشی $40s^{-1}$ تا 100 در دمای 25 درجه سانتی‌گراد بررسی شد.

ویژگی‌های رئولوژیکی صمغ فارسی تغییر یافته با OSA

به منظور بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی صمغ کامل فارسی و بخش محلول تغییر یافته با OSA در شرایط بهینه و همچنین نمونه‌های شاهد، (غلظت ۱٪ صمغ و بعد از ۲۴ ساعت هیدراته نمودن) با استفاده از شاقول SC4-18 این گرانروی‌سنج، تغییرات سرعت برشی در تنش برشی کنترل شده اندازه‌گیری و رفتار جریان آنها در سرعت برشی $20s^{-1}$ تا 250 در دمای 25 درجه سانتی‌گراد تعیین شد.

تجزیه و تحلیل آماری

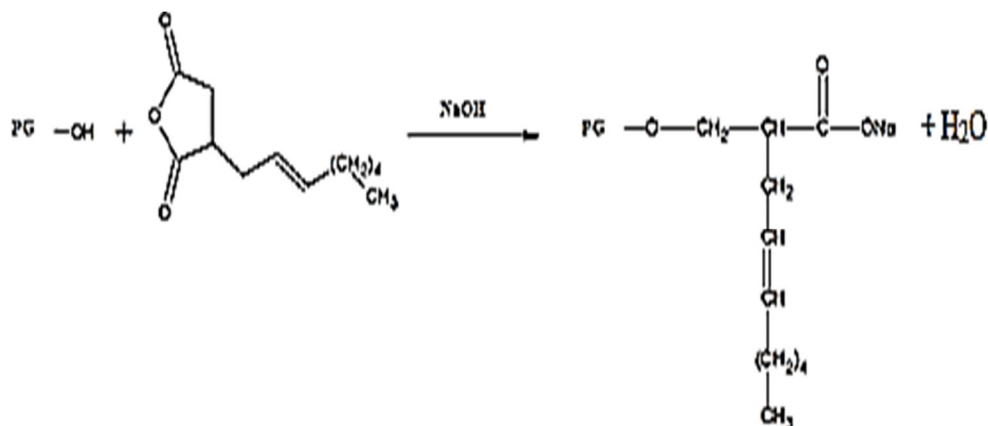
برای تجزیه آماری داده‌ها از نرم‌افزار آماری SPSS. 19 تحت ویندوز استفاده شد. برای ترسیم نمودارها نیز نرم‌افزار Excel 2013 تحت ویندوز به کار برده شد. لازم به ذکر است که کلیه آزمون‌ها حداقل ۳ بار تکرار و میانگین آنها گزارش گردید.

نتایج و بحث

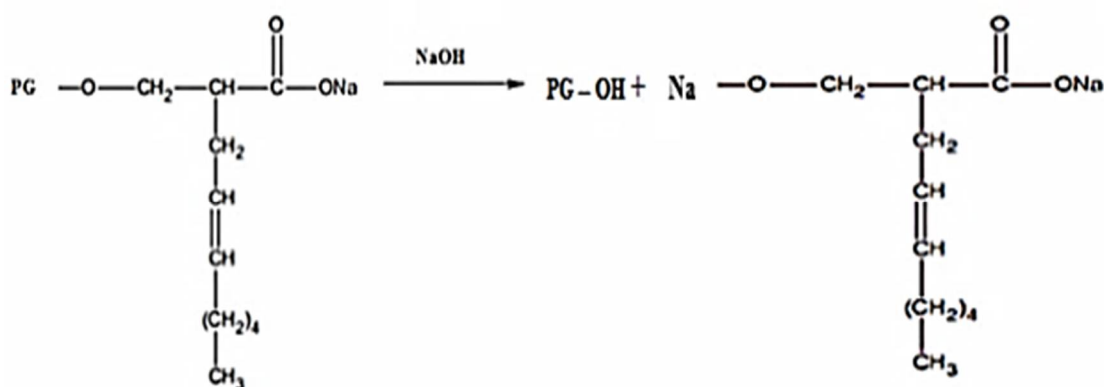
تعیین درجه جایگزینی صمغ فارسی تغییر یافته با OSA در شرایط بهینه

اصولاً فرایند سنتز صمغ فارسیاصلاح شده با OSA در محیط آبی صورت می‌گیرد لذا pH محلول آبی برای

واکنش ۱:



واکنش ۲:

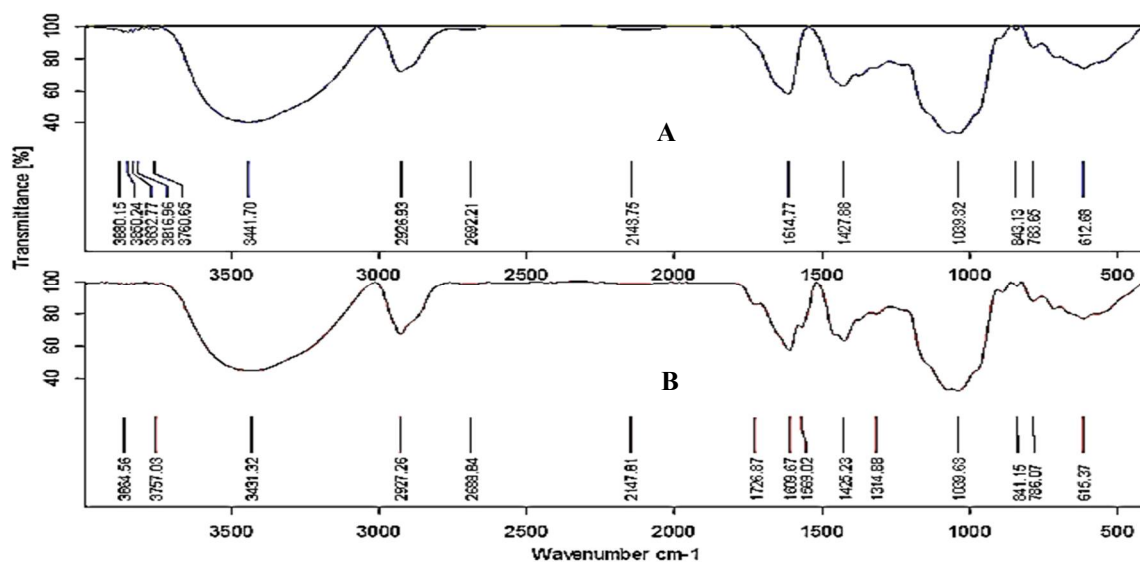


تغییر یافته با OSA در شرایط بهینه می‌توان دریافت که پیک جذبی جدید در 1726cm^{-1} نشان‌دهنده تشکیل گروه کربونیل استر می‌باشد. به طور کلی جذب به وسیله باندهای کربونیل در استرها، پیک‌هایی در محدوده 1750cm^{-1} و در کربوکسیلیک اسید یک باند در 1712cm^{-1} ظاهر می‌سازد. این دو باند به شدت هم‌پوشانی دارند بنابراین، یک پیک در مرکزیت 1726cm^{-1} حاصل می‌شود.

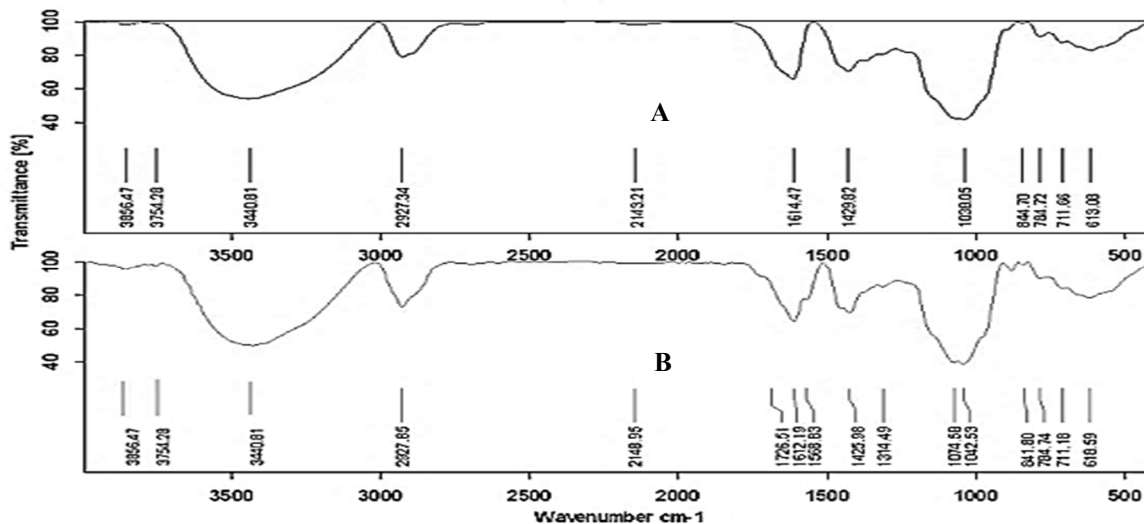
در سامانه‌های قلیایی، صمغ فارسی تغییر یافته با OSA، به شکل اکتیل سوکسینات سدیم صمغ فارسی، تشکیل می‌شود. بنابراین، یک پیک جذبی در 1569cm^{-1} ایجاد می‌شود که به ارتعاش کششی نامتقارن یون‌های کربوکسیلات (RCOO^-) نسبت داده می‌شود که نشان‌دهنده انجام واکنش استریفیکاسیون و تشکیل مونواستر می‌باشد.

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) شکل ۱ طیف فروسرخ صمغ کامل فارسی (الف)، بخش محلول (ب) و بخش نامحلول صمغ فارسی (ج) طبیعی (اشکال A) و همچنین طیف فروسرخ صمغ فارسی تغییر یافته در شرایط بهینه (اشکال B) را نشان می‌دهد. از آنجایی که استریفیکاسیون صمغ فارسی با OSA منجر به جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل مولکول صمغ فارسی با گروه‌های کربونیل OSA می‌گردد.

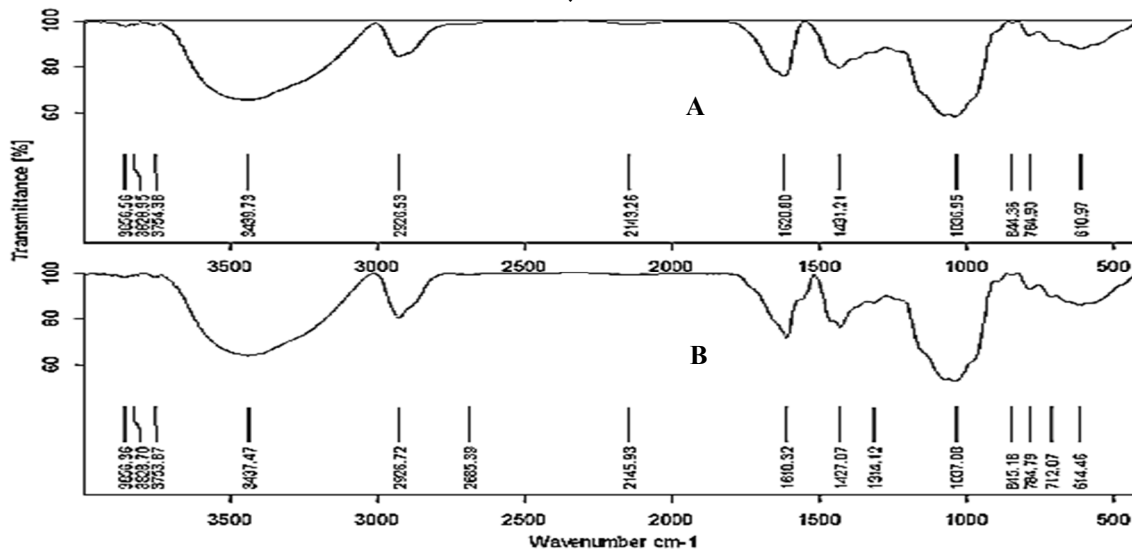
لذا ایجاد گروه‌های کربونیل به وسیله طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه موید بروز چنین فرایندی می‌باشد که دو مشخصه بارز برای تأیید چنین تغییری در طیف یک استر، ایجاد جذب‌های کششی مربوط به $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$ هستند. در همین ارتباط با مقایسه طیف فروسرخ فارسی طبیعی با طیف فروسرخ صمغ فارسی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱: طیف FT-IR صمغ کامل فارسی (الف)، بخش محلول (ب) و بخش نامحلول صمغ فارسی (ج).

(A: طبیعی، B: تغییر یافته در شرایط بهینه)

صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA توانست تا ۶ برابر وزن خود، روغن را امولسیفیه نموده و تا بیش از ۴ هفته همچنان با شاخص پایداری ۱۰۰٪ پایدار بماند (امولسیون شماره ۳). در ضمن، همین صمغ حتی در حضور ۷ برابر روغن نسبت به صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA نیز تا ۲ هفته با شاخص پایداری ۹۹/۱۵٪ پایدار بود (امولسیون شماره ۴). همچنین، نمونه‌های ۵ تا ۸ (حاوی بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA) نیز توانستند تا ۴ برابر وزن خود، روغن موجود در امولسیون را تا بیش از ۴ هفته با شاخص پایداری ۱۰۰٪ پایدار نمایند (امولسیون شماره ۶).

البته همین نمونه‌ها در حضور ۵ برابر روغن نسبت به بخش محلول تغییر یافته با OSA (امولسیون شماره ۷) نیز تا ۲ هفته بعد از تهیه با شاخص پایداری ۱۰۰٪ پایدار بودند اما در هفته‌های سوم و چهارم ناپایداری ملاحظه شد.

اما در بخش نامحلول صمغ فارسی به علت عدم ایجاد پیک‌های جذبی در 1726cm^{-1} و 1569 استری شدن اتفاق نیفتاده و این یافته‌ها دقیقاً مطابق با نتایج بدست‌آمده از تعیین درجه جایگزینی می‌باشند (Liu *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2006). در ضمن، غیاب پیک‌هایی در 1780 و 1850cm^{-1} در طیف‌های فروسرخ صمغ‌های تغییر یافته موید این واقعیت است که محصول نهایی فاقد OSA واکنش نداده می‌باشد (Liu *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2011).

ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی صمغ فارسی تغییر یافته با OSA

ظرفیت امولسیون‌کنندگی

پایداری ظاهری امولسیون‌ها براساس جداسازی ثقیلی فازهای امولسیون در روز اول، هفته دوم و چهارم مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول ۳ ارائه شده است. بررسی امولسیون‌های ۱ تا ۸ نشان دادند که

جدول ۳: شاخص پایداری امولسیون‌های تهیه شده از بخش محلول و صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA و صمغ کامل فارسی و بخش محلول طبیعی (شاهد) در غلظت ثابت

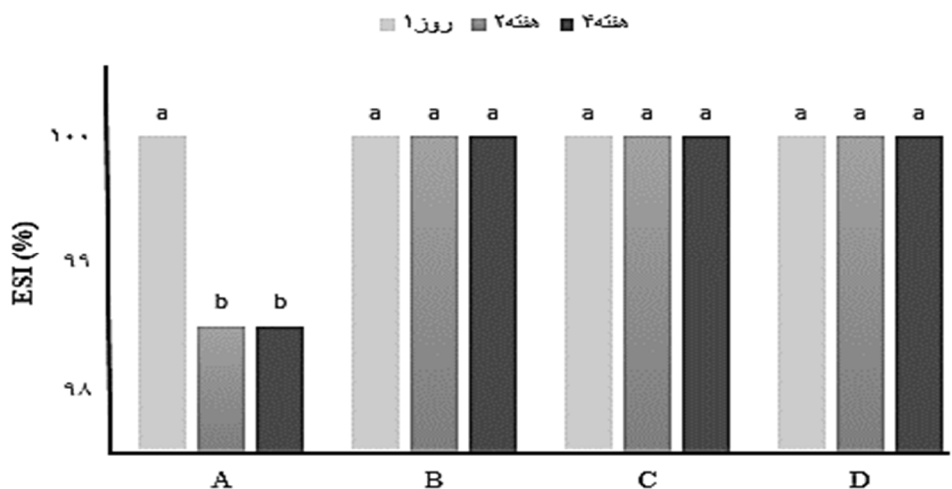
شاخص پایداری امولسیون در طول مدت نگهداری (%)			
شماره امولسیون*	۱ روز	۲ هفته	۴ هفته
۱	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a
۲	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a
۳	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a
۴	۹۹/۵۱±۰/۰۵ ^a	۹۹/۱۵±۰/۲۸ ^b	۹۸/۴۷±۰/۱۷ ^c
۵	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a
۶	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a
۷	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۹۸/۸۳±۰/۰۲ ^b
۸	۹۹/۵۱±۰/۰۵ ^a	۹۹/۲۰±۰/۰۵ ^b	۹۸/۳۲±۰/۱۹ ^c
۹	۹۶/۴۲±۰/۰۵ ^b	۹۶/۴۲±۰/۰۵ ^d	۹۶/۴۳±۰/۰۵ ^d
۱۰	۹۴/۷۳±۰/۰۵ ^{cd}	۹۴/۷۰±۰/۰۵ ^f	۹۴/۷۱±۰/۰۵ ^f
۱۱	۹۴/۶۷±۰/۰۶ ^{cd}	۹۴/۶۷±۰/۰۶ ^f	۹۴/۶۷±۰/۰۶ ^f
۱۲	۹۳/۱۳±۰/۲۵ ^e	۹۳/۱۳±۰/۲۵ ^h	۹۳/۱۵±۰/۲۵ ^h
۱۳	۹۲/۹۵±۰/۰۷ ^e	۹۲/۹۵±۰/۰۷ ^h	۹۲/۹۵±۰/۰۷ ^h
۱۴	۱۰۰/۰۰±۰/۰ ^a	۹۶/۵۹±۰/۱۳ ^d	۹۶/۴۵±۰/۱۳ ^d
۱۵	۹۵/۰۶±۰/۰۵ ^{cd}	۹۵/۰۵±۰/۰۵ ^e	۹۴/۹۹±۰/۰۵ ^e
۱۶	۹۵/۳۱±۰/۰۵ ^c	۹۴/۳۱±۰/۰۵ ^g	۹۴/۳۳±۰/۰۵ ^g
۱۷	۹۳/۱۳±۰/۱۲ ^e	۹۳/۱۳±۰/۱۲ ^h	۹۳/۱۳±۰/۱۲ ^h
۱۸	۹۲/۸۳±۰/۰۷ ^e	۹۲/۸۳±۰/۰۷ ^h	۹۲/۸۳±۰/۰۷ ^h

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار در سطح ۹۵٪ ($P < 0.05$) می‌باشد.
* ترکیب امولسیون‌ها در جدول ۱ توضیح داده شده است.

توانایی امولسیون‌کنندگی

جهت تعیین محدوده توانایی امولسیون‌کنندگی، امولسیون‌هایی مطابق جدول ۲ تهیه شدند. مطابق شکل ۲ مقدار شاخص پایداری تمامی نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA (A, B, C, D) در روز اول و تمامی نمونه‌ها به غیر از غلظت ۰/۱۷٪، پس از نگهداری در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو و چهار هفته، ۱۰۰ درصد بود. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت صمغ از ۰/۱۷٪ به ۱/۰۲ وزنی-حجمی، پایداری امولسیون به ویژه بعد از ۲ هفته نگهداری افزایش و سرعت خامه‌ای شدن کاهش یافت. 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 که البته با گذشت زمان نیز در اثر افزایش برخورد قطره-قطره، فلوکه-قطره و فلوکه-فلوکه و حرکات براونی میزان قطرات فلوکه شده افزایش می‌یابد. از این رو براساس قانون استوکس، قطرات بزرگ سریع‌تر از قطرات کوچک به سمت بالا حرکت کرده و فرآیند خامه‌ای شدن با سرعت بالاتری اتفاق می‌افتد (Chanamai & McClements, 2002; Dickinson, 2003).

نتایج بدست‌آمده به طور مشخص نشان می‌دهند که تغییر صمغ فارسی با OSA توانسته است موجب ایجاد و بهبود خصوصیت امولسیون‌کنندگی، هم در صمغ کامل فارسی و هم در بخش محلول آن نماید. در رابطه با توجیه احتمالی بروز چنین ویژگی در صمغ فارسی باید گفت که در نتیجه انجام واکنش استری شدن، جایگاه‌های آب‌گریز به مولکول‌های آب‌دوست صمغ فارسی افزوده شده و با تشکیل مونواستر، به دلیل وجود یک گروه کربوکسیل آزاد، شار منفی نیز در سطح هیدروکلوئید پدیدار می‌شود و بروز این تغییرات، علاوه بر خاصیت پایدارکنندگی و تغلیظ-کنندگی در هیدروکلوئید، موجب ایجاد خصوصیت امولسیون‌کنندگی نیز می‌گردد (Bhosale & Singhal, 2006). در فیتوگلیکوژن تغییر یافته با OSA نیز گزارش شده است که امولسیون تهیه شده با ۱۰ درصد فیتوگلیکوژن تغییر یافته با OSA و ۵ درصد روغن در ترکیب نهایی امولسیون، موجب پایداری امولسیون به مدت ۴ هفته در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد گردید (Scheffeler *et al.*, 2010). همچنین، نشاسته تغییر یافته با OSA نیز توانست تا ۴ برابر وزن خود، روغن موجود در امولسیون را پایدار نماید، کاربرد نشاسته اصلاح شده با OSA، به عنوان افزودنی غذایی در اروپا (E1450) مورد تأیید می‌باشد (Tesch *et al.*, 2002).



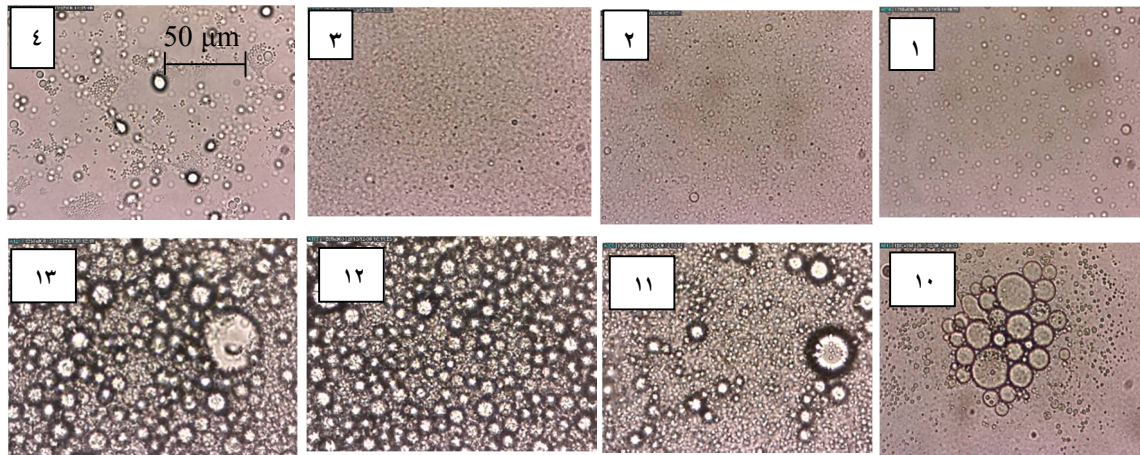
شکل ۲: مقایسه شاخص پایداری (ESI) امولسیون‌های A-D (غلظت‌های A: ۰/۱۷، B: ۰/۳۴، C: ۰/۶۸، D: ۱/۰۲٪ بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA و روغن ۱/۳۶٪) در طی نگهداری در ۵°C

ریز ساختار امولسیون‌ها

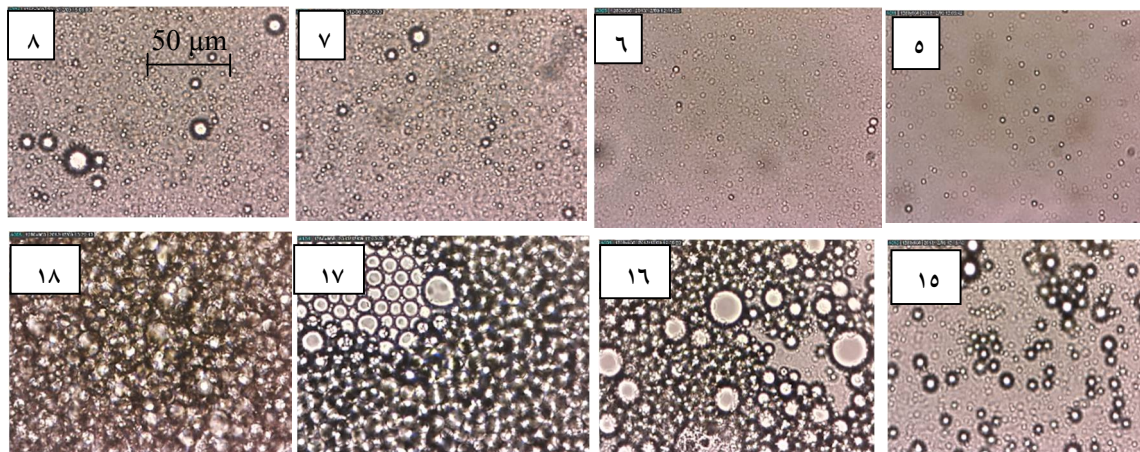
احتمالاً یکی دیگر از دلایل پایداری امولسیون‌های تهیه شده در این بررسی، افزایش گرانروی فاز پیوسته می‌باشد که نتایج حاصل از اندازه‌گیری گرانروی ظاهری نیز موید این موضوع می‌باشد.

مقایسه تصاویر میکروسکوپی امولسیون‌های ۱ تا ۴ مربوط به صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA در غلظت‌های مختلف روغن) با امولسیون‌های ۱۰ تا ۱۳ (مربوط به صمغ کامل فارسی به عنوان شاهد) به روشنی نشان می‌دهند (شکل ۳) که اصلاح صمغ فارسی با OSA به خوبی توانست در نسبت‌های ۲، ۴ و

۶ برابر وزن خود، موجب کاهش اندازه ذرات به مقدار بسیار ریزتر نسبت به نمونه‌های شاهد شده و پایداری امولسیون را بعد از ۴ هفته نگهداری در دمای یخچال فراهم نماید و حتی ۷ برابر شدن نسبت روغن به صمغ در صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA نیز به مقدار قابل توجهی موجب بهبود پایداری و کاهش اندازه ذرات شد. همان‌طور که از جدول ۷ نیز مشخص است، قادر است تا ۲ هفته بعد از تهیه امولسیون نیز با شاخص پایداری ۹۹/۱۵٪ پایدار بماند، در صورتی که در نمونه‌های شاهد هیچ‌گونه پایداری حتی در غلظت‌های کم روغن نیز مشاهده نشده است.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی امولسیون‌های ۱-۴ و ۱۰-۱۳ مربوط به صمغ فارسی تغییر یافته با OSA و صمغ فارسی طبیعی در مقادیر مختلف روغن (غلظت صمغ: ۰/۳۴٪ ثابت و روغن در نمونه ۱ و ۱۰: ۰/۶۸، در ۲ و ۱۱: ۰/۳۶، در ۳ و ۱۲: ۲/۰۴ و در نمونه ۴ و ۱۳: ۲/۳۸ درصد)، پس از ۴ هفته نگهداری در دمای یخچال (بزرگنمایی $\times 400$) (مقیاس ۵۰ میکرومتر)



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی امولسیون‌های ۵-۸ و ۱۵-۱۸ مربوط به بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA و بخش محلول صمغ فارسی طبیعی در مقادیر مختلف روغن (غلظت صمغ: ۰/۳۴٪ ثابت و روغن در نمونه ۵ و ۱۵: ۰/۶۸، در ۶ و ۱۶: ۰/۳۶، در ۷ و ۱۷: ۱/۷ و در نمونه ۸ و ۱۸: ۲/۰۴ درصد)، پس از ۴ هفته نگهداری در دمای یخچال (بزرگنمایی $\times 400$) (مقیاس ۵۰ میکرومتر)

فارسی تغییر یافته با OSA، گرانروی نیز افزایش می‌یابد و از $1/12$ میلی پاسکال در غلظت W/V 0.17% به $2/16$ میلی پاسکال در غلظت W/V 1.02% می‌رسد. عموماً در یک دمای ثابت، رابطه بین غلظت مواد حل شونده با گرانروی یک رابطه مستقیم ولی غیرخطی است. برای مثال گرانروی آب در دمای 20 درجه سانتی‌گراد برابر 1 ولی گرانروی محلول 80 درصدی ساکارز در همان دما 40000 میلی پاسکال. ثانیه است. میزان غلظت ممکن است حتی در تعیین نوع رفتار جریان نمونه نیز تأثیر داشته باشد (عباسی، ۱۳۸۶).

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، احتمالاً دلیل اصلی پایداری امولسیون با غلظت‌های بالاتر، افزایش گرانروی فاز پیوسته می‌باشد که نتایج حاصل از اندازه‌گیری گرانروی ظاهری بیانگر این موضوع است. مطابق یافته‌های محمدزاده میلانی و همکاران (۲۰۰۷) نیز، ناپایداری امولسیون‌های حاوی صمغ باریجه به طور معنی‌داری با افزایش غلظت صمغ کاهش یافت، به طوری که امولسیون‌های حاوی $0/8$ و 1 درصد صمغ، بالاترین پایداری را نشان دادند (Mohammadzadeh Milani et al., 2007).

ویژگی‌های رئولوژیکی صمغ فارسی تغییر یافته با OSA

با توجه به نمودارهای الف و ب در شکل ۶ می‌توان فهمید که صمغ کامل فارسی در حالت طبیعی گرانروی پایین‌تری نسبت به صمغ کامل فارسی OSA در غلظت برابر دارد. همچنین، بخش محلول صمغ فارسی طبیعی گرانروی بالاتری نسبت به بخش محلول صمغ فارسی OSA در غلظت برابر دارد. از طرفی همان‌گونه که از نمودار الف این شکل مشاهده می‌شود، به تدریج با افزایش سرعت برشی از شیب نمودارها کاسته می‌شود و شاهد کاهش گرانروی صمغ‌ها هستیم. به عبارت دیگر، این سیال‌ها رفتار نسبی رقیق‌شونده با افزایش سرعت برشی را نشان داده و رفتار آنها مشابه سودوپلاستیک می‌باشند. ولی پیداست شیب کاهش گرانروی با افزایش سرعت برشی، در صمغ کامل فارسی طبیعی نسبت به صمغ کامل فارسی OSA بسیار کمتر است و حتی گرانروی

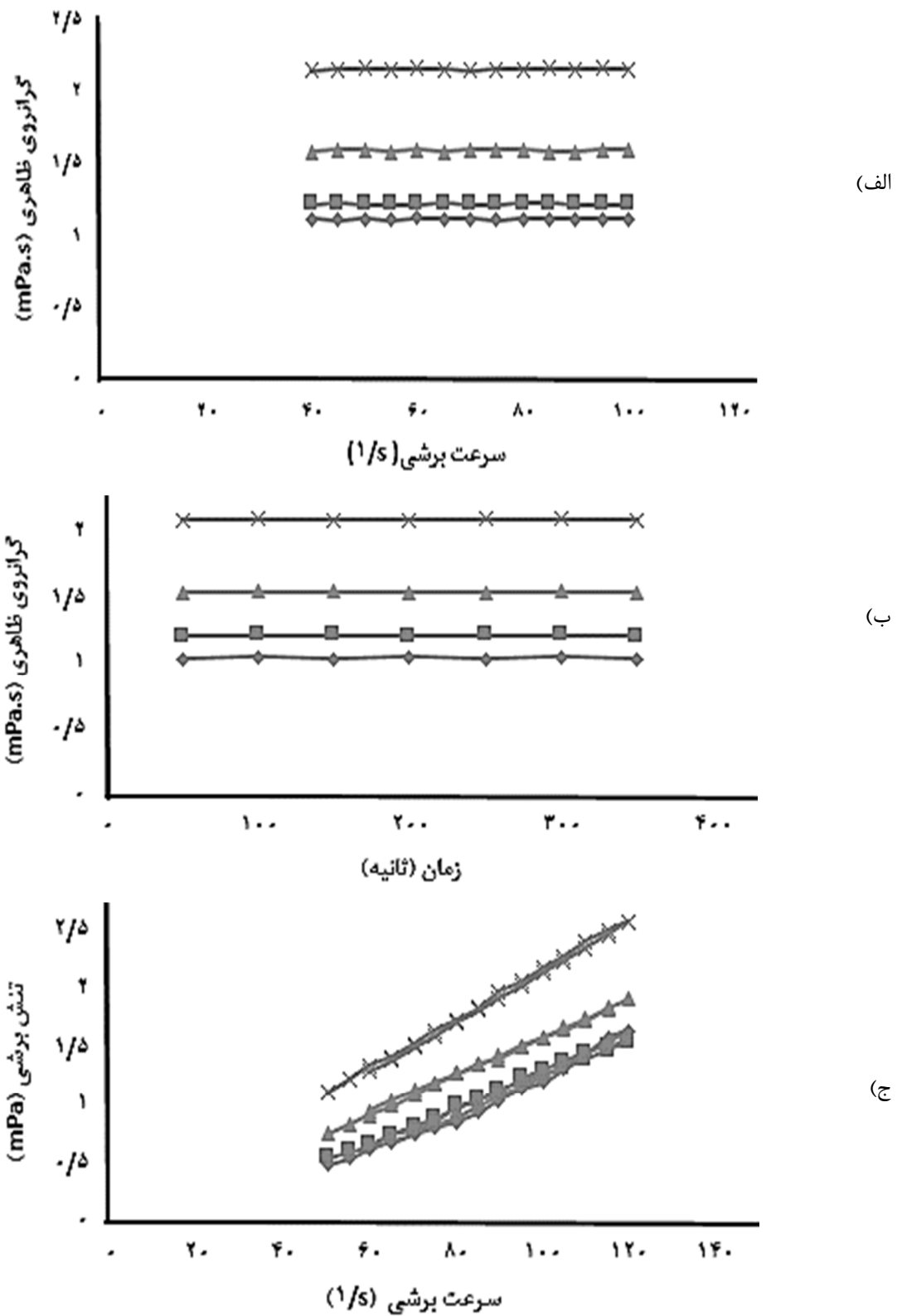
که با نتایج بدست‌آمده از شاخص پایداری امولسیون‌ها نیز (جدول ۳) مطابقت داشت و شاهد گویایی از بهبود ویژگی امولسیون‌کنندگی صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA می‌باشد.

همچنین، بررسی امولسیون‌های 5 تا 8 (مربوط به بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA در غلظت‌های مختلف روغن) در شکل ۴ نشان می‌دهد که بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA نیز قادر است تا 4 برابر وزن خود، روغن را در داخل امولسیون با ایجاد ذرات بسیار کوچک به مدت 4 هفته پایدار نماید و شاخص پایداری آنها 100 درصد بود. همچنین، بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA تا 5 برابر روغن را نیز تا 2 هفته در امولسیون پایدار نگه داشت و شاخص پایداری آن 100 درصد بود ولی پس از 4 هفته پایداری امولسیون کاهش یافت (جدول ۳). حتی با 6 برابر شدن مقدار روغن نسبت به صمغ نیز ذرات بسیار ریزتری نسبت به بخش محلول صمغ فارسی (شاهد) ایجاد شد که تا 2 هفته با شاخص پایداری $99/2\%$ پایدار ماند (جدول ۷). همان‌طور که در شکل‌های 8 و 9 دیده می‌شود، تمام نمونه‌های امولسیون تهیه شده با صمغ فارسی تغییر یافته با OSA (بخش محلول و صمغ کامل)، ذرات بسیار ریزتر و شاخص پایداری بالاتری نسبت به صمغ فارسی طبیعی داشتند.

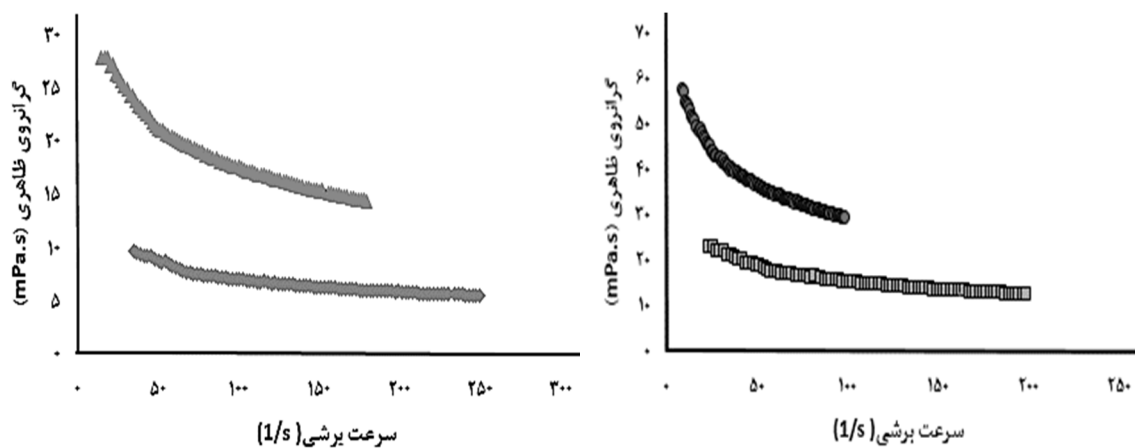
ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون

مشاهده نمودارهای گرانروی ظاهری- سرعت برشی (الف)، گرانروی ظاهری- زمان و تنش برشی- سرعت برشی (ج) امولسیون‌های بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA در غلظت‌های مختلف و مقدار روغن ثابت (A, B, C, D)، نشان می‌دهد (شکل ۵) که رفتار جریانی امولسیون‌ها، رفتار نیوتنی و گرانروی تمامی نمونه‌ها در سرعت‌های برشی مختلف تقریباً یکسان بود. در ضمن، در طی زمان اعمال برش، میزان گرانروی ثابت بود. همچنین، در نمودار تنش برشی- سرعت برشی هر چهار امولسیون با افزایش سرعت برشی، تنش برشی به صورت تقریباً خطی افزایش می‌یابد. همان‌طور که از نمودار الف و ب شکل ۵ مشخص است با افزایش غلظت بخش محلول صمغ

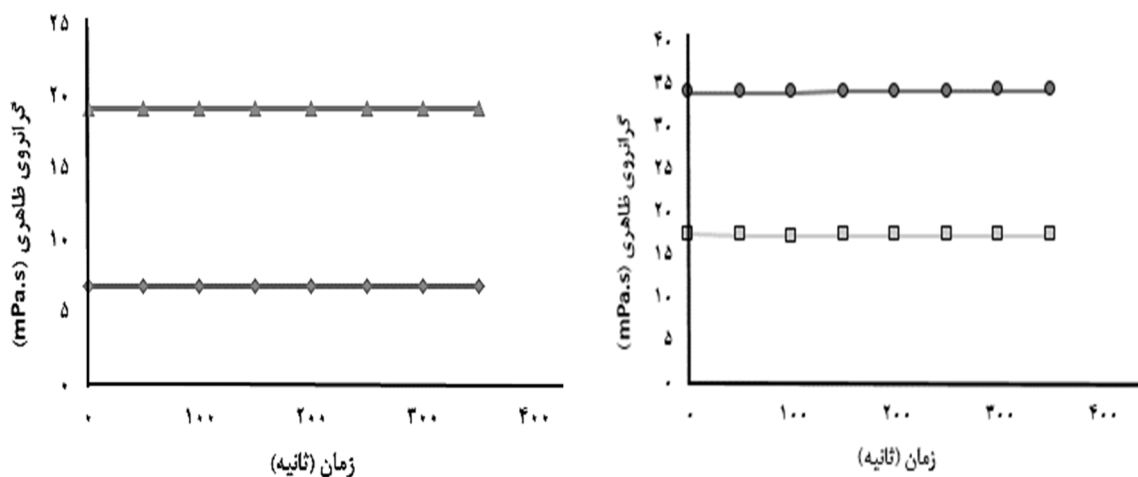
ظاهری با افزایش سرعت برشی ثابت می‌شود و این موضوع نشان می‌دهد صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA رقیق‌شوندگی بیشتری با افزایش سرعت برشی دارد.



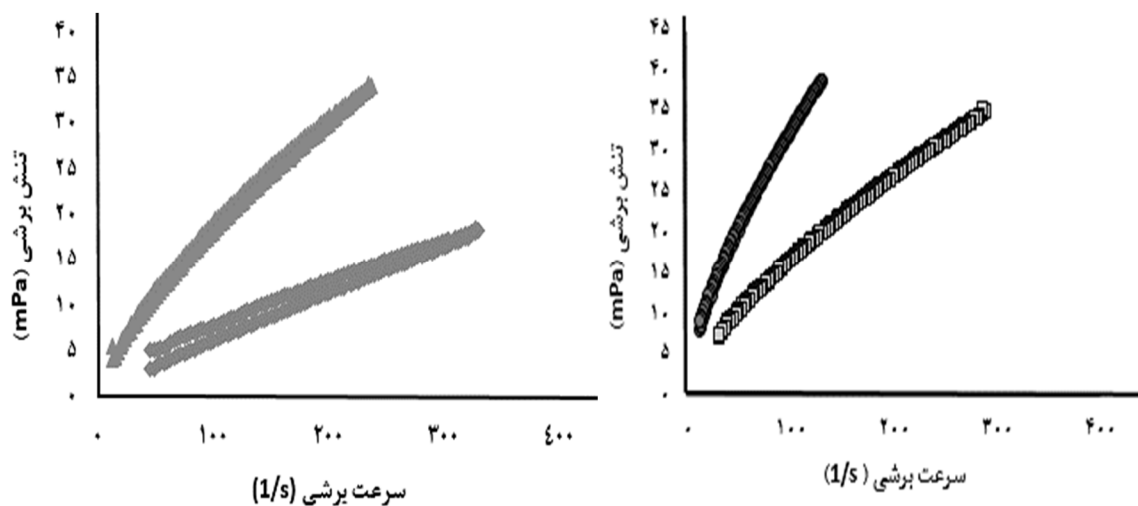
شکل ۵: نمودار الف) گرانروی-سرعت برشی، ب) گرانروی-زمان (سرعت برشی $55s^{-1}$)، ج) تنش برشی-سرعت برشی مربوط به بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA در غلظت‌های مختلف: A: 0.17% (\blacktriangle), B: 0.34% (\blacklozenge), C: 0.68% (\blacksquare), D: 1.02% (x) و مقدار روغن ثابت (۱/۳۶) ($25^{\circ}C$)



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶: نمودار (الف) گرانشی-سرعت برشی، (ب) گرانشی-زمان (سرعت برشی $55s^{-1}$)، (ج) تنش برشی-سرعت برشی مربوط به صمغ کامل فارسی شاهد (●)، صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA در شرایط بهینه (■)، بخش محلول صمغ فارسی شاهد (◇) و بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA در شرایط بهینه ($25^{\circ}C$ و غلظت ۱٪) (Δ)

شدن ظرفیت امولسیون‌کنندگی صمغ کامل فارسی OSA نسبت به بخش محلول صمغ فارسی OSA شده است و نتایج بدست‌آمده را تأیید می‌کند.

نتیجه‌گیری

بیشترین درجه جایگزینی در شرایط بهینه در صمغ کامل فارسی ۰/۰۲۸۵ و در بخش محلول صمغ فارسی ۰/۰۳۰۳ به دست آمد. بخش نامحلول صمغ فارسی نیز قادر به انجام واکنش استریفیکاسیون با OSA نبود. نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، تشکیل گروه‌های کربونیل در صمغ فارسی تغییر یافته (بخش محلول و صمغ کامل فارسی) را تأیید نمود. تغییر صمغ فارسی با اکتانیل سوکسینیک انیدرید (OSA) توانست موجب ایجاد و بهبود خصوصیت امولسیون‌کنندگی، هم در صمغ کامل فارسی و هم در بخش محلول آن شود. بررسی ریزساختار تمام نمونه‌های امولسیون تهیه شده با صمغ فارسی تغییر یافته با OSA (بخش محلول و صمغ کامل)، ذرات بسیار ریزتر و شاخص پایداری بالاتری نسبت به صمغ فارسی طبیعی نشان دادند. صمغ کامل فارسی در حالت طبیعی گرانروی پایین‌تری نسبت به صمغ کامل فارسی OSA و همچنین بخش محلول صمغ فارسی طبیعی گرانروی بالاتری نسبت به بخش محلول صمغ فارسی OSA در غلظت برابر دارد.

بررسی نمودارهای ب شکل ۶ نیز نشان می‌دهند که گرانروی صمغ‌ها در طی زمان اعمال سرعت برشی ثابت ($55s^{-1}$)، همچنان ثابت بود که این رفتار گویای رفتار جریان غیر وابسته به زمان می‌باشد. همچنین، نمودار تنش برشی- سرعت برشی تمامی نمونه‌ها (نمودارهای ج) نشان داد که با افزایش سرعت برشی، تنش برشی به صورت تقریباً غیرخطی افزایش یافت اما در صمغ کامل فارسی طبیعی تقریباً خطی بوده و رفتاری مشابه رفتار نیوتنی نشان می‌دهد. در حقیقت می‌توان بیان داشت رفتار نیوتنی در صمغ کامل فارسی به رفتار رقیق‌شونده با برش در صمغ کامل فارسی OSA تغییر یافته است. شاید بتوان گفت اجزای محلول در قلیا با وزن مولکولی بالاتر در بخش محلول صمغ فارسی در واکنش تغییر با OSA که در شرایط قلیایی صورت می‌گیرد تحت تأثیر قرار گرفته و باعث شکستن زنجیرهای مولکولی آن و کاهش وزن مولکولی و گرانروی آن نسبت به صمغ کامل فارسی می‌گردد. اما در صمغ کامل فارسی به دلیل حضور بخش نامحلول و شکسته شدن زنجیره‌های مولکولی صمغ فارسی اولیه و ایجاد مولکول‌های محلول‌تر و کاهش برهم‌کنش‌های بین مولکولی و سپس جایگزین شدن OSA در ساختار صمغ موجب افزایش گرانروی آن شده باشد.

در حقیقت، بالاتر بودن گرانروی صمغ کامل فارسی تغییر یافته با OSA نسبت به بخش محلول صمغ فارسی تغییر یافته با OSA، عامل اصلی بالاتر

منابع

- عباسی، س. ۱۳۸۶. بافت و گرانروی مواد غذایی: مفهوم و اندازه‌گیری. (تألیف مالکوم بورن)، چاپ اول. انتشارات مرز دانش، ۳۸۴ص.
- عباسی، س.، محمدی، س. و رحیمی، س. ۱۳۹۰. جایگزینی بخشی از ژلاتین با صمغ فارسی و استفاده از کُندر برای تولید پاستیل فراسودمند. نشریه مهندسی بیوسیستم ایران، ۴۲:۱۳۱-۱۲۱.
- قنبری، م. ۱۳۸۴. هیدروکلوئیدها و کاربرد آنها در صنایع غذایی. نشر ورسه، ۵۰-۷.
- محمدی، س.، عباسی، س. و حمیدی، ز. ۱۳۸۹. تأثیر برخی هیدروکلوئیدها بر پایداری فیزیکی، ویژگی‌های رئولوژیکی و حسی مخلوط شیر- آب پرتقال. مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، ۵(۴):۱۲-۱.
- یوسفی، ف.، عباسی، س. و عزت پناه، ح. ۱۳۹۱. تأثیر میزان صمغ فارسی، روغن، پروتئین و پ هاش بر پایداری امولسیون تهیه شده با فراصوت. نشریه پژوهش و نوآوری در علوم و صنایع غذایی، ۱(۳):۲۱۸-۱۹۹.

3. Abbasi, S., & Rahimi, S. 2015. Persian Gum. M. Mishra. (Eds), *In: Encyclopedia of biomedical polymers and polymeric biomaterials* DOI: 10.1081/E-EBPP-120049255. Taylor and Francis LLC.
4. Bai, Y., & Shi, Y. 2011. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 83:520–527.
5. Bhosale, R., & Singhal, R. 2006. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 66:521–527.
6. Chanamai, R., & McClements, D.J. 2002. Comparison of gum arabic, modified starch, and whey protein isolate as emulsifiers: Influence of pH, CaCl₂ and temperature. *Journal of Food Science*, 67:120–125.
7. Dickinson, E. 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17:25–39.
8. DS titration method CXAS. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) 1991. Page 985.
9. Eenschooten, C., Guillaumie, F., Kontogeorgis, G.M., Stenby, E.H., & Schwach-Abdellaoui, K. 2010. Preparation and structural characterisation of novel and versatile amphiphilic octenyl succinic anhydride-modified hyaluronic acid derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 79:597–605.
10. Garti, N., Binyamin, H., & Aserin, A. 1998. Stabilization of water-in-oil emulsions by submicrocrystalline α -form fat particles. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75: 1825–1831.
11. Hui, R., Qi-He, C., Ming-Liang, F., Qiong, X., & Guo-Qing, H. 2009. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. *Food Chemistry*, 114:81–86.
12. Huang, X., Kakuda, Y., & Cui, W. 2001. Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15:533–542.
13. Jeon, Y.S., Viswanathan, A., & Gross, R.A. 1999. Studies of starch esterification: reactions with alkenylsuccinates in aqueous slurry systems. *Starch/Stärke*, 51:90–93.
14. Kim, H.N., Sandhu, K.S., Lee, J.H., Lim, H.S., & Lim, S.T. 2010. Characterisation of 2-octen-1-ylsuccinylated waxy rice amyloextrins prepared by dry-heating. *Food Chemistry*, 119:1189–1194.
15. Liu, C.F., Zhang, A.P., Li, W.Y., Yue, F.X., & Sun, R.C. 2009. Homogeneous modification of cellulose in ionic liquid with succinic anhydride using N-bromosuccinimide as a catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(5):1814–1820.
16. Mohammadzadeh Milani, J., Emam-Jomeh, Z., Safari, M., Mousavi, M., Ghanbarzadeh, B., & Phillips, G.O. 2007. Physicochemical and emulsifying properties of barijeh (*Ferula gumosa*) gum. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26:81–88.
17. Morros, J., Levecke, B., & Infante, M.R. 2011. Hydrophobically modified inulin from alkenyl succinic anhydride in aqueous media. *Carbohydrate Polymers*, 84:1110–1116.
18. Nilsson, L., & Bergenstahl, B. 2007. Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308:508–513.
19. Peng, X., Ren, J., Zhong, L., & Sun, R. 2011. Homogeneous synthesis of hemicellulosic succinates with high degree of substitution in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 86:1768–1774.
20. Sarkar, S., & Singhal, R.S. 2011. Esterification of guar gum hydrolysate and gum Arabic with *n*-octenyl succinic anhydride and oleic acid and its evaluation as wall material in microencapsulation. *Carbohydrate Polymers*, 86:1723–1731.
21. Scheffeler, S.L., Huang, L., Bi, L., & Yao, Y. 2010. In vitro digestibility and emulsification properties of phytylglycogen octenyl succinate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58:5140–5146.

22. Song, X., He, G., Ruan, H., & Chen, Q. 2006. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early *indica* rice starch. *Starch/Stärke*, 58:109–117.
23. Stuart, B. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology. 2nd ed, pp.15–45.
24. Tesch, S., Gerhards, Ch., & Schubert. H. 2002. Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, 54:167–174.
25. Wang, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Yu, L., & Li, B. 2011. Preparation and characterisation of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. *Food Chemistry*, 126:1218–1225.
26. Xiao, B., Sun, X.F., & Sun, R.C. 2001. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability*, 71:223–231.
27. Xu, J., Zhou, C., Wang, R., Yang, L., Du, S., Wang, F., Ruan, H., & He, G. 2012. Lipase-coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 87:2137–2144.

Investigation of Emulsifying Properties of OSA Modified Persian Gum

Somayeh Mohammadi¹, Soleiman Abbasi^{2*}

1- Former MSc. Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-336, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Food Colloids and Rheology Lab., Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-336, Tehran, Iran

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

Abstract

One of the common esterification methods to develop functional properties such as emulsification, is to use octenyl succinic anhydride (OSA). Therefore, in this research, some of the functional properties of OSA modified Persian gum (whole, soluble and insoluble fractions) in the optimal conditions with high degree of substitution were investigated. The FT-IR spectroscopy confirmed the formation of carbonyl groups in OSA treated gums (PG and soluble fraction). In addition, our findings on emulsifying properties demonstrated that modification of PG and its soluble fraction by using OSA improved their emulsifying properties 6 and 4 times in comparison to their untreated counterparts, *respectively*. Moreover, the microstructure of emulsions contained high number of small particles and longer physical stability. Furthermore, rheological investigations showed that flow behavior as well as apparent viscosities were reasonably different than untreated PG and its soluble fraction.

Keywords: Emulsion, Esterification, Octenyl succinic anhydride, Persian gum, Rheology