

ژل کتیرا: تشکیل و کاربردهای آن

نوشین نیک‌نیا^۱، رسول کدخدایی^{۲*}

۱- دکتری، گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد

۲- دانشیار، گروه نانوفناوری مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۱۴)

چکیده

کتیرا به دلیل ساختار ویژه‌ای که دارد به آسانی با روش‌های متداول ژل تشکیل نمی‌دهد و از این رو غالباً از اتصال دهنده‌های شیمیایی همانند گلو تار آلدهید برای این منظور استفاده می‌شود. این ترکیبات غالباً سمی بوده و باقیمانده آنها می‌بایست پس از انجام واکنش از محیط حذف گردند. از سوی دیگر امکان واکنش ماده موثره بارگذاری شده با عامل اتصال دهنده نیز وجود دارد. مخاطرات بالقوه ژل‌های شیمیایی کاربرد آنها را در صنعت غذا و مهندسی بافت محدود می‌نماید. در این مقاله علاوه بر معرفی ویژگی‌های ساختمانی و فیزیکوشیمیایی کتیرا به عنوان یک پلی‌ساکارید بومی و پرکاربرد در صنعت غذا و دارو، روش‌های ایجاد ژل آنکه در برگرفته روش‌های شیمیایی و فیزیکیاست، مورد بحث قرار می‌گیرد. همچنین تولید ژل-های سبز و فاقد اتصال دهنده‌های عرضی شیمیایی از این صمغ که برگرفته از پژوهش اخیر نگارندگان این مقاله می‌باشد، به همراه سایر روش‌های کم‌خطر نظیر پرتودهی تشریح می‌شوند.

کلید واژگان: صمغ کتیرا، ژل، روش‌های شیمیایی، روش‌های فیزیکی

*مسئول مکاتبات: r.kadkhodae@rifst.ac.ir

۱- مقدمه

هیدروکلوئیدها به مجموعه پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها اطلاق می‌شود که به دلیل ویژگی‌های عملکردی چون تشکیل و پایدارسازی امولسیون‌ها و کف‌ها، قوام‌دهندگی و افزایش گرانشوری، ایجاد ژل، کاهش آب آزاد و جلوگیری از کریستالیزاسیون و نیز رهش کنترل شده عطر و طعم به طور گسترده‌ای در صنایع غذایی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. هیدروکلوئیدهای مهم تجاری از منابع مختلف گیاهی، جلبکی، میکروبی و حیوانی تولید می‌شوند. صمغ‌های گیاهی نظیر گوار، دانه خرنوب، تارا، تاماریند، کنجک و پلی ساکاریدهای دیگری از قبیل نشاسته، پکتین و سلولز عمدتاً از بخش‌های مختلف گیاهان استخراج می‌شوند و صمغ‌های عربی، کارابا، گاتی، کتیرا و فارسی ترشحات جمع آوری شده از سطح ساقه و تنه گونه‌های گیاهی مختلف می‌باشند [۲]. صمغ کتیرا حاصل ترشحات بوته‌های کوچک *آستراگالوس*^۱، به ویژه *آستراگالوس میکروسفالیوس*^۲ و *گامیفیر*^۳ می‌باشد [۳]. نام تراگاکانت برگرفته از دو واژه یونانی تراگوس^۴ به معنای بز و آکانتا^۵ به معنی شاخ می‌باشد که مبین شکل طبیعی این ترشحات است. در ایران به صورت نواری^۶ یا پرک^۷ جمع‌آوری می‌گردند که عمدتاً به رنگ زرد یا سفید مایل به زرد (نیم شفاف) هستند. با این وجود، بهترین نوع کتیرا نواری و نیم شفاف می‌باشد [۱]. مرغوبترین نوع کتیرا نواری نیم شفاف است که گرانشوری بالاتر و رنگ بهتری ایجاد می‌کند و آلودگی میکروبی کمتری دارد [۱، ۳].

کتیرا یکی از مقاوم‌ترین صمغ‌ها در برابر اسید و حرارت است. این پلی ساکارید در گستره وسیعی از pH پایدار بوده و حتی می‌تواند pH ۲ را نیز تحمل کند، ولی بالاترین گرانشوری پایدار را در pH ۵ دارد [۴] و از سال ۱۹۶۱ به عنوان یک هیدروکلوئید با کیفیت در فهرست افزودنی‌های کلاً ایمن یا گرس^۸ قرار گرفته است و افزودن آن ۱/۳-۰/۲ درصد جرم محصول مجاز است [۵] و از سوی اداره نظارت بر سلامت مواد غذایی اروپا^۹ با شماره اختصاصی E ۴۱۳ در رده صمغ‌های

طبیعی و زیرمجموعه گروه قوام دهنده‌ها، پایدارکننده‌ها و امولسیفایرها طبقه بندی گردیده است. این صمغ به عنوان جایگزین چربی، امولسیون‌کننده [۶]، پایدار کننده و قوام‌دهنده [۷، ۸]، ریزپوشانی ترکیبات مختلف [۹، ۱۰] و تهیه فیلم و پوشش‌های خوراکی و زیست تخریب پذیر کاربرد وسیعی در صنایع غذایی و دارویی دارد [۱۱، ۱۲]. علاوه بر این ثابت شده که کتیرا خاصیت ضد میکروبی دارد، از رشد سلول‌های سرطانی ممانعت کرده [۱۳]، مصرف دائمی آن باعث تعدیل قند خون در بیماران دیابتی می‌شود و در بهبود و التیام و زخم‌ها نیز مؤثر است [۱۴]. کاربرد کتیرا در صنعت غذا به موارد عنوان شده محدود نمی‌شود و از آن برای افزایش ماندگاری نان [۱۵]، بهبود خصوصیات ساختاری بستنی [۱۶] نیز استفاده می‌گردد.

یکی از مهمترین خصوصیات عملکردی مورد انتظار از پلی ساکاریدها قابلیت استفاده از آنها در تشکیل ژل می‌باشد. با این حال تنها تعداد معدودی از آنها از این توانایی برخوردارند. برخی از پلی ساکاریدها پس از اعمال تیمار حرارتی و پس از سرد شدن و بعضی در دمای محیط و در حضور کاتیون‌های خاص، با تنظیم pH و یا از طریق افزودن کمک حلال‌ها ژل ایجاد می‌کنند [۱۷]. به طور کلی ژل یک شبکه سه بعدی پلیمری می‌باشد که قادر است آب را درون خود محبوس سازد و با مقاومت در برابر تنش‌های وارده جاری نشده و ساختار خود را پس از رفع تنش تا حدود زیادی بازیابی نماید [۱۷، ۱۸]. معمولاً اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلیمری باعث بروز این رفتار ویسکوالاستیک می‌گردد. طراحی سامانه-های ژلی بسته به نوع کاربرد آنها می‌تواند بسیار متنوع باشد. در این میان انواع زیست تخریب پذیر و زیست سازگار که خود و یا محصولات حاصل از تجزیه آنها سمی نباشند و باعث تحریک سیستم ایمنی بدن نگردند، از اهمیت زیادی در صنعت غذا و دارو برخوردار می‌باشند [۱۸]. سامانه‌های ژلی برای مقاصد چون بارگذاری و رسانش هدفمند غذا-داروها، اعم از ترکیبات آبدوست یا آبگریز، به حالت هیدروژل و یا ساختار-های خشک شده نظیر ایروژل، کریوژل و زیروژل مورد استفاده قرار می‌گیرند. در فرآیند تولید این شبکه‌های خشک، به دلیل وارد آمدن تنش و لزوم مقاومت در برابر آن رفتار ویسکوالاستیک هیدروژل اولیه نقش بسزایی در حفظ شبکه میکروسکوپی نهایی دارد [۱۹، ۲۰]. لازم به ذکر است که شبکه‌های هیدروژلی به واسطه نقش حفاظتی که بر ساختارهای

1. *Astragalus*
2. *A. microcephalus*
3. *A. gummifer*
4. *Tragos*
5. *Acantha*
6. *Ribbon*
7. *Flake*
8. GRAS (Generally Recognized as Safe)
9. Scientific Committee for Food of the European Community

نیست. جنس *آستراگالوس* شامل گیاهان علفی است که معمولاً به صورت بوته‌های چوبی خاردار یا بدون خار دیده می‌شوند. صمغ کتیرا از گونه‌های بوته‌ایو دارای ساقه‌های چوبی که اصطلاحاً گون نامیده می‌شوند، به دست می‌آید (شکل ۱). طول این بوته‌ها از ۱۰ سانتی‌متر (*A. microcephalus*) تا ۱ متر (*A. gummifer*) متغیر است [۳]. محل رشد گونه‌های گون بطور گسترده در نواحی خشک صحرایی بخصوص ایران (تامین کننده ۷۰ درصد صمغ کتیرای جهان) و با گستردگی کمتر در ترکیه، سوریه و افغانستان می‌باشد [۴، ۲۳].



Fig 1 *stragalus* spp.

جمع‌آوری صمغ معمولاً توسط روستائیان انجام می‌شود که در ماه‌های تیر و مرداد به نواحی مرتفعی رفته و با چاقوهای مخصوصی شکاف طولی در ساقه اصلی ایجاد می‌کنند؛ سپس بعد از دو هفته به محل بازگشته و صمغ مترشحه که بصورت نوار یا پرک خشک شده است را جمع‌آوری می‌کنند. لازم به ذکر است که اولین صمغ جمع‌آوری شده دارای کیفیت بالاتری نسبت به دومین جمع‌آوری می‌باشد [۳].

۳- ترکیب شیمیایی و ساختار صمغ کتیرا

ترکیب شیمیایی صمغ کتیرا متفاوت است و به فاکتورهایی نظیر نوع صمغ، گونه گیاه، منطقه برداشت، شرایط آب و هوایی و زمان برداشت مربوط می‌شود. کتیرا پلی ساکاریدی جذب شونده، اسیدی، منشعب، ناهمگون و آبدوست با وزن مولکولی ۸۴۰۰۰۰ دالتون است که از هیدرولیز اسیدی آن، قندهای ال-آرابینوز، د-گالکتوز، د-گلوکز، د-گزیلوز، ال-فوکوز، ال-رامنوز و د-گالاکترونیک اسید به دست می‌آید. مقدار دقیق

لیپیدی نظیر لیپوزم‌ها و نیوزوم‌ها از خود نشان می‌دهند، می‌توانند به عنوان حامل‌های بارگذاری شده نیز مورد استفاده قرار گیرند. تحقیقات نشان می‌دهد که هیدروژل‌ها می‌توانند از آسیب پذیری این سامانه‌ها در دستگاه گوارشی جلوگیری کرده و در رسانش ترکیبات موثره غذایی و دارویی کمک نمایند [۲۱]. شبکه‌های ژلی برای مقاصد دیگری غیر از ریزپوشانی نیز بکار می‌روند و از این رو بسته به نوع کاربرد ویژگی‌های ساختاری و رئولوژیکی مورد نیاز متفاوت است. به عنوان مثال در سامانه ژل مایع که در نوشیدنی‌های حاوی ذرات معلق استفاده می‌شود، رفتار تیکسوتروپی از اهمیت زیادی برخوردار است [۲۲].

با توجه به این که کتیرا یکی از صمغ‌های بومی مهم ایران است، مطالعات گسترده‌ای بر روی شناسایی ساختار، ویژگی‌های فیزیکی‌شیمیایی و رئولوژیکی آن صورت گرفته و برخی از کاربردهای آن در صنایع غذایی، دارویی و بهداشتی مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال پژوهش‌های اندکی در خصوص توانایی تشکیل ژل این صمغ به عمل آمده است. از اینرو در این مقاله پس از ارائه توضیحات اجمالی پیرامون خاستگاه صمغ کتیرا و ساختار شیمیایی آن، به پژوهش‌هایی که تاکنون با هدف تشکیل ژل این پلی ساکارید به انجام رسیده، پرداخته می‌شود و کارایی هر یک از روش‌های بکار رفته و تاثیر آنها بر ویژگی‌های ساختاری و مکانیکی ژل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- تاریخچه کتیرا

صمغ کتیرا یک پلی ساکارید با قدمت طولانی است که چندصد سال پیشاز میلاد مسیح توسط تئوفراستوس^{۱۱} معرفی و توصیف شده است. این صمغ تراوشات خشک تنه بوته‌ای گیاهی است که متعلق به خانواده لگومیناسه^{۱۲}، زیرخانواده پاپیلیونیدیا^{۱۳} و جنس *آستراگالوس* (گون) می‌باشد [۴]. این جنس دارای بیش از ۲۰۰۰ گونه می‌باشد که تنها بخشی از آنها قادر به تراوش صمغ می‌باشند. حدود ۱۵ گونه مختلف جنس *آستراگالوس* بطور گسترده در آسیا وجود دارند که توانایی ترشح صمغ دارند، هرچند اهمیت آنها از نظر میزان تولید و کیفیت صمغ یکسان

10. Filled hydrogels
11. Theophrastus
12. Leguminosae
13. Papilionidiae

الکتریکی سطحی صمغ کتیرا منفی است و دلیل آن را وجود گروه‌های گالاکترونیک اسید آزاد در زنجیر اصلی تراگاکانتین دانستند [۲۶].

۴- ژل کتیرا

هیدروژل ساختار سه بعدی است که در آن زنجیره‌های پلیمری آبدوست از طریق پل‌های عرضی فیزیکی و یا شیمیایی به هم متصل شده‌اند. این ساختار در آب متورم شده، ولی دچار از هم پاشیدگی و یا انحلال نمی‌شود. شبکه ژلی به دلیل نحوه خاص تجمع رشته‌های پلیمری از استحکام کافی برخوردار بوده و در عین حال نفوذپذیری لازم برای مولکول‌ها و یون‌ها را فراهم می‌آورد. بسته به ماهیت اتصالات عرضی که زنجیرهای پلیمری را در کنار هم نگه می‌دارند ژل‌ها به دو نوع فیزیکی و شیمیایی دسته بندی می‌شوند [۱۸، ۲۷].

در ژل‌های فیزیکی اتصالات عرضی از طریق برهمکنش- هایبونی، پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و آبگریز، تشکیل کمپلکس‌های فضایی و نیز کریستالیزاسیون ایجاد می‌شوند (شکل ۲) [۲۷، ۲۸].

برخلاف ژل‌های فیزیکی، در ژل‌های شیمیایی اتصالات عرضی زنجیره‌های پلیمری ماهیت دارند (شکل ۳). برای ایجاد این اتصالات می‌توان یک مونومر یا ترکیب شیمیایی را به بدنه اصلی پلیمر متصل نمود (گرفتنینگ^{۱۶}) و یا از ترکیبات تشکیل دهنده پل‌های عرضی بین رشته‌های پلیمری استفاده کرد. برقراری اتصالات عرضی از طریق واکنش گروه‌های عاملی پلیمر (نظیر هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و سولفات) با ترکیبات ایجاد کننده اتصالات عرضی همانند آلدهیدها (گلو تار آلدهید^{۱۷}، آدیپیک اسید دی‌هیدرازاید، N,N' -متیلن بیس آکریل آمید (NN-MBA)^{۱۸}) انجام می‌شود. ایجاد اتصالات عرضی از طریق پرتو دهی نیز جزو این گروه طبقه بندی می‌شود [۲۹، ۳۰].

هر یک از این قندها بین گونه‌های مختلف کتیرا متفاوت است [۵، ۲۴]. این صمغ ناهمگون متشکل از حداقل دو جزء است: بخش متورم شونده در آب (باسورین) و بخش محلول در آب (تراگاکانتین). دو بخش مذکور به سادگی با سانتریفوژ کردن از هم جدا می‌شوند. جزء تراگاکانتین خود از دو بخش محلول در اتانول (آرابینوگالاکتان) و نامحلول در اتانول (تراگاکانتیک اسید) تشکیل شده است که بر همین مبنا می‌توان آنها را از هم تفکیک نمود [۲۴]. صمغ کتیرا حاوی مقادیر کمی نشاسته، سلولز به همراه یون‌های کلسیم، منیزیم، پتاسیم و نیز مقادیر اندکی پروتئین می‌باشد [۵]. بر حسب نوع گونه گون، نسبت بخش محلول به نامحلول کتیرا متغیر است، به عنوان مثال در کتیرای حاصل از گونه فلوکوسوس^{۱۴} بخش محلول بیشترین مقدار صمغ (حدوداً ۷۵ درصد) را شامل می‌شود، در حالی که در کتیرای گونه گوسپیوس^{۱۵} این نسبت برعکس است و جزء نامحلول بخش اعظم (۶۵ درصد) ماده جامد پلی ساکاریدی را تشکیل می‌دهد [۲۵].

دو جزء محلول و نامحلول در آب کتیرا از لحاظ ساختار شیمیایی، محتوای قندی، میزان اورونیک اسید و گروه‌های عاملی از جمله متیل و آسیل متفاوت بوده و از لحاظ ویژگی‌های عملکردی نیز با هم تفاوت دارند. قند گالاکترونیک اسید بیشترین واحد سازنده بخش محلول تمام گونه‌های کتیرا می‌باشد، این درحالیست که ال-فوکوز و تا حدودی زایلوز واحدهای تشکیل دهنده بخش نامحلول کتیرا هستند. از سوی دیگر بین نسبت متوکسیل و گالاکترونیک اسید رابطه خطی و مستقیمی وجود دارد، که این احتمالاً به قرارگیری گروه‌های متوکسیل بر روی زنجیر اصلی گالاکترونیک اسید مربوط باشد [۵، ۲۴، ۲۵].

بخش نامحلول کتیرا وزن مولکولی بیشتری داشته و خطی است؛ در مقابل تراگاکانتین بسیار منشعب بوده و کروی شکل می‌باشد [۲۳]. آذری کیا و عباسی (۲۰۱۱) گزارش کردند که بار

16. Grafting

17. Glutaraldehyde (GA)

18. N,N'-methylenebisacrylamide (NN-MBA)

14. *flucosus*15. *gossypinus*

۴-۱-۱-۴ ژل شیمیایی کتیرا

۴-۱-۱-۴-۱ پیوند زدن گروه‌های عاملی^{۱۹} به ساختار کتیرا

۴-۱-۱-۴-۱-۱ اتصال به تیرامین^{۲۰}

به منظور تشکیل ژل کتیرا با این روش، ابتدا تیرامین به بخش محلول آن اتصال داده می‌شود و سپس با استفاده از آنزیم پراکسیداز تربچه^{۲۱} و در حضور آب اکسیژنه پل‌های عرضی بین زنجیره‌ای و نهایتاً شبکه سه بعدی ایجاد می‌گردد (شکل ۴). برقراری اتصالات آمیدی بین تیرامین و کربوکسیل تراکانتین با بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن و طیف سنجی مرئی-فرابنفش قابل ردیابی می‌باشند. نتایج آزمون روبش فرکانس موید الاستیک بودن ژل‌های تهیه شده این روش می‌باشد [۳۱].

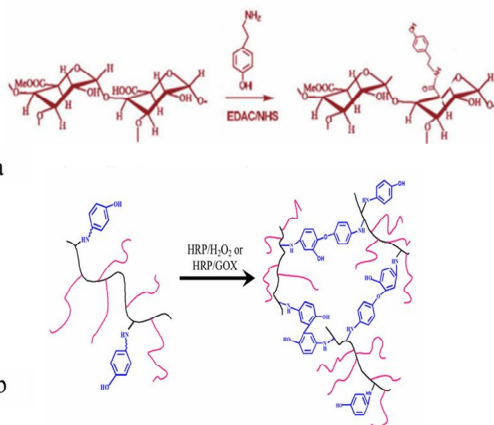


Fig 4 a) Synthesis of tyramine-GT conjugate, b) schematic representation for enzymatic gelation of tyramine-gum tragacanth in the presence of horseradish peroxidase and H₂O₂ [31].

۴-۱-۱-۴-۲ اتصال به آکرلیک اسید^{۲۲}

سینگ و شارما (۲۰۱۴) از N^۱,N^۱-متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی، در حضور آمونیوم پیر سولفات به عنوان آغازگر واکنش تشکیل هیدروژل کتیرا برای رسانش ترکیبات ضد میکروبی به روده بزرگ استفاده کردند (شکل ۵). در این روش از آمونیوم پیرسولفات، رادیکال‌های سولفات ایجاد می‌گردد که به عنوان آغازگر عمل کرده و با جدا نمودن اتم هیدروژن از اسکلت پلی‌ساکاریدی و آکرلیک اسید رادیکال آزاد ایجاد می‌نماید. که در ادامه این رادیکال‌ها به هم پیوسته و

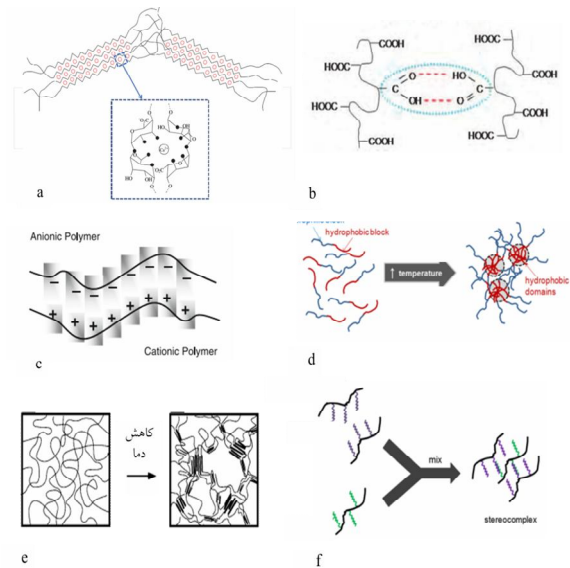


Fig 2 Mechanism of physical gelation driven by a) ionic interactions, b) hydrogen bonding, c) electrostatic interactions, d) hydrophobic interactions, e) crystallization, f) steric complexation [18, 27].

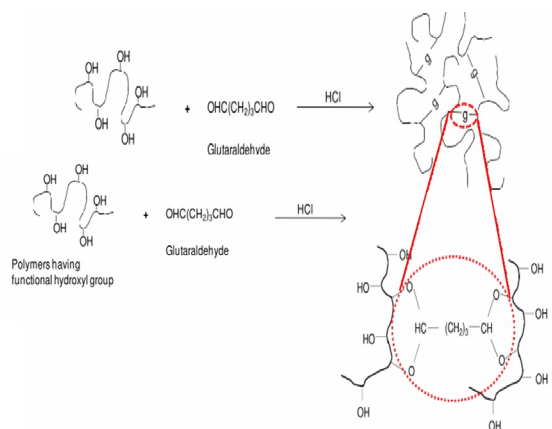


Fig 3 Schematic illustration for the preparation of linked hydrogel network by covalently cross-linking glutaraldehyde [18].

در حال حاضر اقبال زیادی به تهیه ژل به روش‌های فیزیکی وجود دارد؛ زیرا فرآیند تشکیل آنها چندان پیچیده و مشکل نیست، ضمن این که نیازی به استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی که عمدتاً سمی هستند، وجود ندارد و مخاطرات زیست محیطی ناشی از بکارگیری حلال‌های شیمیایی نیز ایجاد نمی‌شود.

19. Chemical grafting
20. Tyramine
21. Horseradish peroxidases
22. Acrylic acid

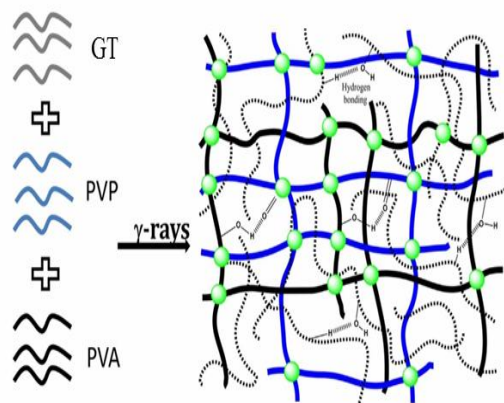


Fig 6 Graphical representation for the formation of semi-interpenetrated network of GT-cl-PVA-co-PVP by radiation [36].

تشکیل پیوند کوالانسی بین رشته‌ای را می‌توان به کمک آزمون-های طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز توزین حرارتی بررسی کرد. به طور کلی با افزایش اتصالات عرضی مقاومت حرارتی ژل افزایش می‌یابد. به علاوه مشاهدات میکروسکوپی نگاره^{۴۲} مویید ساختار متخلخل و یکنواخت ژل در غلظت‌های بالای عامل برقرکننده اتصالات عرضی می‌باشند.

تحقیقات نشان می‌دهد که آهنگ رهش دارو و ترکیبات زیست فعال از شبکه هیدروژل وابسته به نرخ تورم آن می‌باشد، که به نوبه خود تابع چگالی اتصالات عرضی و تخلخل ساختار ژل است. ساختارهای بهینه غالباً در غلظت‌های نسبتاً بالای اتصال دهنده بدست می‌آیند.

اگرچه نتیجه تمامی مطالعات، حاکی از موفق بودن روش‌های شیمیایی در دستیابی به هیدروژل کثیرا است، ولی از آنجاییکه در مراحل مختلف تهیه این ساختارها از ترکیبات بسیار سمی همچون پراکسید هیدروژن، گلو تار آلدهید و ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، آمونیوم پر سولفات و NN-MBA استفاده می‌شود، امکان پلیمریزاسیون خود این ترکیبات در مراحل مختلف تهیه، دور از ذهن نیست؛ و می‌بایست به روش-های گوناگون این باقیمانده‌ها به طور کامل از ژل نهایی حذف گردند. از سوی دیگر امکان واکنش ماده موثره بارگذاری شده با عامل اتصال دهنده نیز وجود دارد. این مخاطرات بالقوه کاربرد ژل‌های شیمیایی رادر صنعت غذا، زیست پزشکی^{۴۳}، مهندسی بافت^{۴۴} نامناسب می‌نماید.

نکرد [۳۵]. تاثیر پرتودهی بر افزایش راندمان تشکیل ژل با اندازه‌گیری کسر ژلی^{۳۴} و تورم بررسی شد.

در پژوهش‌های مشابه دیگر، به منظور دستیابی به ژل التیام بخش زخم از پرتودهی صمغ کنیرا در حضور پلی‌وینیل الکل، پلی‌وینیل پیرولیدین و آلژینات برای تشکیل ژل نیمه‌تنیده استفاده شده است [۳۴، ۳۶].

بررسی خصوصیات ژل‌های به دست آمده با میکروسکوپ نیروی اتمی^{۳۵}، طیف سنجی مادون قرمز، تفرق پرتو ایکس، رزونانس مغناطیسی هسته اتم کربن، آنالیز توزین حرارتی و گرماسنجی رویشی افتراقی^{۳۶} انجام شد. در این پژوهش‌ها غلظت ۴ درصد کنیرا غلظت بهینه برای تشکیل هیدروژل با حداکثر قدرت جذب ترشحات زخم تعیین گردید.

لازم به ذکر است که پرتودهی صمغ جامد گونه‌های فلوکوسوس^{۳۷} و گوسپینوس^{۳۸} تا ۳ کیلوگری از طریق حذف زنجیره‌های جانبی سبب بهبود خصوصیات رئولوژیکی محلول آنها می‌گردد اما پرتودهی با دوزهای بالاتر به دلیل شکستن پیوندهای گلیکوزیدی زنجیر اصلی سبب کاهش جرم مولکولی و تخریب هر دو پلی‌ساکارید می‌شود [۳۷]. برخلاف دو نوع کنیرای قبلی صمغ حاصل از گونه کمپتوس^{۳۹} به پرتودهی حساس است و در این شرایط با کاهش جرم مولکولی، حذف زنجیره‌های جانبی و شکستن پیوندهای گلیکوزیدی دچار تخریب کامل ساختار می‌شود [۳۸]. به این ترتیب بدون در نظر گرفتن گونه کنیرا پرتودهی همواره به نتیجه یکسان و مطلوبی نمی‌انجامد.

۴-۱-۳- ایجاد پل‌های عرضی مستقیم بین زنجیری

از دی‌گلیسیدیل اتر^{۴۱} و گلو تار آلدهید می‌توان به عنوان اتصال دهنده‌های عرضی برای تشکیل ژل کثیرا استفاده کرد. در این ساختارها چنانچه ترکیبات اصلاح کننده‌ای نظیر ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^{۴۱} و پلی‌وینیل الکل بکار برده شود، بازده تشکیل ژل افزایش می‌یابد (شکل ۷ و ۸) [۳۹]. معمولاً این شبکه‌های ژلی با هدف بارگذاری و رسانش دارو تولید می‌شوند.

34. Gel fraction

35. AFM

36. DSC

37. *Astragalus flucosus*

38. *Astragalus gossypinus*

39. *Astragalus compactus*

40. Diglycidylether (GDE)

41. 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)

42. SEM

43. Biomedical

44. Tissue engineering

نمی‌دهند؛ زیرا ساختار به شدت منشعب آن باعث می‌شود که گروه‌های کربوکسیلیک‌آزاد زنجیره اصلی به سادگی در دسترسی کاتیون‌ها قرار نگیرند [۴۰].

در پژوهشی که دبستانی و همکاران (۱۳۸۸) بر روی تاثیر نمک‌های مختلف بر روی گرانروی بخش محلول صمغ کتیرا انجام دادند، مشاهده کردند که افزودن مقادیر اندک کلرید سدیم به دلیل از بین بردن دافعه الکترواستاتیک بین زنجیره اصلی و شاخه‌های جانبی گرانروی ظاهری را به طور ملموسی کاهش داد. نمک کلرید کلسیم نیز همانند کلرید سدیم گرانروی ظاهری را کاهش داد؛ اما به رغم قدرت یونی بالاتر تاثیر آن در کاهش گرانروی کمتر از نمک کلرید سدیم بود. این رفتار غیرمنتظره به توانایی یون‌های کلسیم در ایجاد پل‌های عرضی محدود بین زنجیره‌ها نسبت داده شد که با تشکیل شبکه‌های ضعیف از کاهش گرانروی شدید ممانعت کردند. افزودن نمک سه ظرفیتی کلرید آلومینیوم باعث افزایش قابل ملاحظه گرانروی و تشکیل ژل تیکسوتروپیک گردید [۴۱]. قابلیت تشکیل ژل کتیرا با افزودن نمک این را این گونه می‌توان توضیح داد که بسپارهای با گروه‌های با قابلیت یونیزاسیون و بار الکتریکی بالا به طور معمول ساختار غیر قابل انعطاف از خود نشان می‌دهند، ولی با افزودن نمک انعطاف پذیر شده و ساختارشان تغییر می‌کند به طوری که می‌توانند با ایجاد آرایش مناسب شبکه سه بعدی ایجاد کنند [۴۰]. ژل کتیرا به دلیل داشتن ویژگی برگشت پذیری با برش می‌تواند برای معلق نگه داشتن ذرات جامد در محیط‌های مایع نظیر دانه‌های خاکشیر در نوشیدنی‌ها بکار رود [۴۲].

لازم به ذکر است که استفاده از تیمار فراصوت به همراه یون سه ظرفیتی آلومینیوم امکان دستیابی به نانوذرات هیدروژل کتیرا را فراهم می‌کند. آزمون طیف سنجی مادون قرمز ایجاد پیوندهای بین رشته‌ای در ساختار این نوع ژل را تایید کرده است [۴۳].

در پژوهشی که فتاحی و همکاران (۲۰۱۳) برای تشکیل ژل کتیرا با یون‌های دو و سه ظرفیتی انجام دادند، ابتدا با داستریفیکاسیون گروه‌های متوکسیل گالاکتورونیک اسید و حذف جزئی انشعابات زنجیره‌ها، کتیرای محلول (WST) ^{۴۵} بدست آوردند و سپس رفتار ژل دهندگی آن را در حضور یون‌های مختلف بررسی کردند. از بین کاتیون‌های آهن، روی و کلسیم، ذرات ژل پایدار فقط زمانی تشکیل شد که

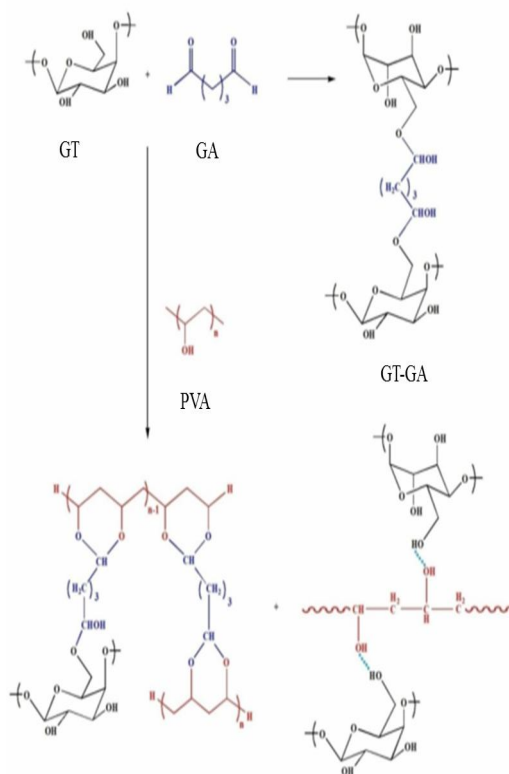


Fig 7 Proposed mechanism for the synthesis of GT-GA-PVA hydrogel; GA as a cross linker and PVA as a structure modifier [39].

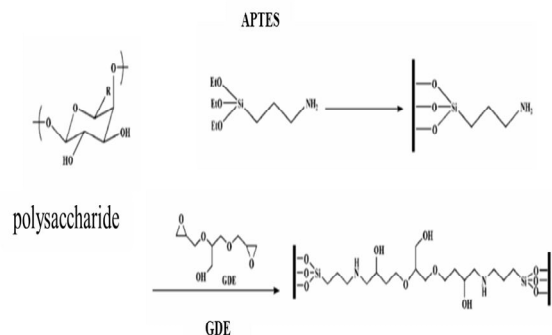


Fig 8 Proposed mechanism for the synthesis of GTAP-GDE hydrogel; GDE as a cross-linker and APTES as a structure modifier [39].

۴-۲- ژل فیزیکی کتیرا

۴-۲-۱- تشکیل ژل در حضور یون

تشکیل ژل در حضور یون‌ها، بیشتر در مورد پلی‌ارونیک اسیدها صادق است و قدرت ژل دهندگی آنها به خصوصیات ساختاری پلی‌ساکاریدها از درجه استریفیکاسیون، شاخه‌ای بودن ساختار و نحوه توزیع گروه‌های کربوکسیلیک اسید در اسکلت اصلی بستگی دارد.

صمغ کتیرا برخلاف پلی‌ساکاریدهای گالاکترونی دیگر نظیر پکتین با کاتیون‌های دو ظرفیتی پیوندهای بین زنجیره‌ای تشکیل

45. Water-soluble tragacanth (WST)

انجماد مورد بررسی قرار گرفته است [۵۰، ۵۱]. این ساختار-های ژلی به دلیل

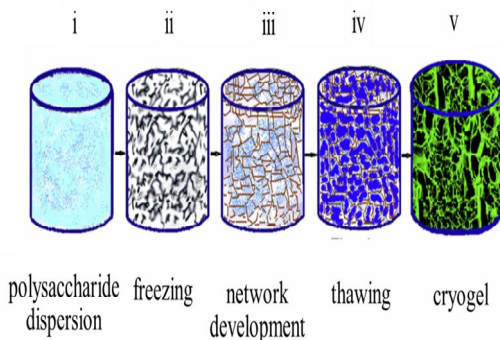


Fig 9 Graphical illustration for the preparation of cryogel by freeze-thaw method: (i) polysaccharide dispersion, (ii) freezing, (iii) network development, (iv) thawing, (v) cryogel [49]

برخورداری از شبکه بهم پیوسته‌ای از حفرات، به سهولت قابلیت بارگذاری با ترکیبات زیست فعال و غذا داروهای مختلف اعم از محلول و نامحلول در آب را داشته و می‌توانند برای کاربردهای گوناگون غذایی و دارویی استفاده شوند.

۵- نتیجه گیری

کثیرا یکی از مهمترین پلی‌ساکاریدهای بومی ایران است که به دلیل ویژگی‌های عملکردی مطلوب کاربردهای مختلفی در صنایع غذایی، دارویی، بهداشتی و آرایشی پیدا کرده است. با این حال ژل کثیرا تاکنون به صورت جدی مورد توجه قرار نگرفته است که احتمالاً عدم ژل دهندگی آسان آن و لزوم استفاده از مواد شیمیایی و روش‌های پیچیده، پرهزینه و زمان بر علت اصلی آن بوده است. مقاله حاضر نشان می‌دهد که روش‌های فیزیکی تولید ژل کثیرا بویژه فرایند ساده انجماد-رفع انجماد کارآمد و مقرون به صرفه بوده و برخلاف روش‌های شیمیایی مخاطره آمیز نمی‌باشند و آلودگی‌های زیست محیطی را نیز به دنبال ندارند. از این رو با توجه ساختار میکروسکوپی متخلخل و ویژگی‌های رئولوژیکی و مکانیکی مناسب ژل فیزیکی کثیرا و نیز خاصیت چسبندگی به مخاط آن انتظار می‌رود در آینده‌ای نچندان دور در صنایع غذایی و دارویی به عنوان سامانه ریزپوشانی و رسانش ترکیبات فراسودمند و زیست فعال به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گیرد، هرچند کاربردهای متنوع دیگری نیز می‌توان برای آن متصور شد.

محلول WST به داخل محلول نمک سه ظرفیتی کلرید آهن اضافه شد؛ این درحالی بود که یون‌های دو ظرفیتی کارایی‌چندانی در تشکیل ژل نداشتند [۴۳]. رفتار ژل دهندگی متفاوت WST در مقایسه با آلژینات و پکتین در حضور یون‌های دو ظرفیتی همانند کلسیم را می‌توان به فراوانی و توزیع گروه‌های کربوکسیلیک اسید قابل دسترس و نیز محل قرار گرفتن شاخه‌های جانبی و وزن مولکولی این شاخه‌ها نسبت داد.

۴-۲-۱- تشکیل ژل با فرآیند انجماد-رفع انجماد^{۴۶}

تشکیل ژل فیزیکی کثیرا با استفاده از فرآیند انجماد-رفع انجماد اولین بار توسط نیک نیا و کدخدایی در سال ۲۰۱۷ گزارش گردید [۴۴]. اساس این روش به این ترتیب است که در اثر انجماد محلول کلونیدی فاز پیوسته (حلال) کریستاله شده و با افزایش غلظت پلیمرها در فاز غیر منجمد باعث فشرده شدن زنجیرهای پلیمری در کنار هم می‌شود. این تجمعات پهلویه پهلوه به هنگام رفع انجماد دست نخورده باقی می‌ماند و مناطق اتصال^{۴۷} را برای تشکیل شبکه سه بعدی و بدام انداختن حلال به وجود می‌آورند (شکل ۹). مهم‌ترین عواملی که تشکیل ژل با این روش را تحت تاثیر قرار می‌دهند شامل مدت زمان انجماد، آهنگ انجماد، آهنگ رفع انجماد، دمای انجماد و رفع انجماد، تعداد دفعات انجام فرآیند انجماد-رفع انجماد، غلظت بیوپلیمرها در محیط، pH اولیه دیسپرسیون، حضور سایر افزودنی‌ها (قندها، نمک‌ها) می‌باشد [۴۵-۴۸].

نیک‌نیا و کدخدایی (۲۰۱۷) در مطالعات خود بر روی تولید ژل نیمه‌تنیده کثیرا-پلی‌وینیل‌الکل با افزایش نسبت پلی‌وینیل‌الکل در دیسپرسیون اولیه پلیمرها، افزایش تعداد چرخه‌های انجماد-رفع انجماد و کاهش دمای رفع انجماد خصوصیات مکانیکی و ساختاری ژل را بهبود دادند [۴۴]. رفتار ژل دهندگی مشابهی برای سایر صمغ‌ها از جمله زانتان، دانه خرنوب و هیالورونیک اسید در اثر انجماد-رفع انجماد گزارش شده است [۴۵-۴۸]. استفاده از پلی‌وینیل‌الکل به دلیل ویژگی‌های مناسب آن از جمله زیست سازگاری بالا، عدم تجمع در بدن و نیز عدم سمیت به طور گسترده‌ای در تشکیل ژل ترکیبی با پلی‌ساکاریدهای مختلف به روش انجماد-رفع

46. Freeze-thaw

47. Junction knots

۶- منابع

- antimicrobial nanocapsules loaded with plant extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 514–520.
- [11] Mostafavi, F. S., Kadkhodae, R., Emadzadeh, B., Koocheki, A. 2016. Preparation and characterization of tragacanth-locust bean gum edible blend films. *Carbohydrate Polymers*, 139, 20–27.
- [12] Mohebbi, M., Ansarifar, E., Hasanpour, N., Amiryousefi, M. R. 2012. Suitability of Aloe Vera and Gum Tragacanth as Edible Coatings for Extending the Shelf Life of Button Mushroom. *Food and Bioprocess Technology*, 5(8), 3193–3202.
- [13] Tyler, V. E. 1996. *Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs, and Cosmetics*, Second Edition By Albert Y. Leung (Consultant, Natural Products) and Steven Foster (Consultant, Medicinal and Aromatic Plants). John Wiley & Sons, New York, NY. 1996. xxxvi. *Journal of Natural Products*, 59(12), 1212–1213.
- [14] Ranjbar-Mohammadi, M., Bahrami, S. H., Joghataei, M. T. 2013. Fabrication of novel nanofiber scaffolds from gum tragacanth/poly(vinyl alcohol) for wound dressing application: In vitro evaluation and antibacterial properties. *Materials Science and Engineering C*, 33(8), 4935–4943.
- [15] Sheikholeslami, Z., Hejrani, T., Karimi, M., Davoodi, M., Fatemian, H. 2016. Sativum seed gum, tragacanth and concentrations on properties of partly baked frozen barbari bread. *Journal of innovation in food science and technology*, 5(4), 395–404.
- [16] Kurt, A., Cengiz, A., Kahyaoglu, T. 2016. The effect of gum tragacanth on the rheological properties of salep based ice cream mix. *Carbohydrate Polymers*, 143, 116–123.
- [17] Banerjee, S., Bhattacharya, S. 2012. *Food Gels: Gelling Process and New Applications. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(4), 334–346.
- [18] Gulrez, S. K. H., Al-Assaf, S., Phillips, G. O. 2003. *Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering*, 51, 117–150.
- [19] Mitchell, J. R. 1980. The Rheology of Gels. *Journal of Texture Studies*, 11(4), 315–337.
- [20] Ganesan, K., Dennstedt, A., Barowski, A., Ratke, L. 2016. Design of aerogels, cryogels
- [1] Weiping, W., Branwell, A. 2000. Tragacanth and karaya. In G. O. Phillips & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids (second.)*. Woodhead Publishing Limited.
- [2] Williams, P. A., Phillips, G. O. 2009. Introduction to food hydrocolloids. In *Handbook of Hydrocolloids (pp 1–22)*. Elsevier.
- [3] López-Franco, Y., Higuera-Ciapara, I., Goycoolea, F. M., Wang, W. 2009. Other exudates: tragacanth, karaya, mesquite gum and larchwood arabinogalactan. In *Handbook of Hydrocolloids (pp. 495–534)*. Elsevier.
- [4] Meer, G., Wiliam, A. M., Gerard, T. 1993. Gum Tragacanth. In R. L. Whistler & J. N. BeMiller (Eds.), *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives (pp 289–302)*. Academic Press.
- [5] Anderson, D. M. W., Grant, D. A. D. 1988. The chemical characterization of some Astragalus gum exudates. *Food Hydrocolloids*, 2(5), 417–423.
- [6] Abdolmaleki, K., Mohammadifar, M. A., Mohammadi, R., Fadavi, G., Meybodi, N. M. 2016. The effect of pH and salt on the stability and physicochemical properties of oil-in-water emulsions prepared with gum tragacanth. *Carbohydrate Polymers*, 140, 342–348.
- [7] Karimi, N., Mohammadifar, M.A., & Nayebzade, K. 2013. Effect of two types of Iranian gum tragacanth on stability and rheological properties of oil-in-water emulsion. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*, 3, 78–98 (In Persian).
- [8] Ahmadzadeh, T., Mohammadifar, M.A., Azizi, M.H., Ghanati, K. 2010. Effect of two different species of Iranian gum tragacanth on the rheological properties of mayonnaise sauce. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, 3, 127–141 (In Persian).
- [9] Raoufi, N., Kadkhodae, R., Phillips, G. O., Fang, Y., Najafi, M. N. 2016. Characterisation of whey protein isolate-gum tragacanth electrostatic interactions in aqueous solutions. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, (5), 1220–1227.
- [10] Ghayempour, S., Montazer, M., Mahmoudi Rad, M. 2015. Tragacanth gum as a natural polymeric wall for producing

- Synthesis and Characterization of an Enzyme Mediated in situ Forming Hydrogel Based on Gum Tragacanth for Biomedical Applications. *Iranian Journal of Biotechnology*, 12(1), e15811.
- [32] Singh, B., Sharma, V. 2014. Influence of polymer network parameters of tragacanth gum-based pH responsive hydrogels on drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), 928–940.
- [33] Şen, M., Yolaçan, B., Güven, O. 2007. Radiation-induced degradation of galactomannan polysaccharides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265(1), 429–433.
- [34] Singh, B., Varshney, L., Francis, S., Rajneesh. 2016. Designing tragacanth gum based sterile hydrogel by radiation method for use in drug delivery and wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, 586–602.
- [35] Khoylou, F., Naimian, F. 2009. Radiation synthesis of superabsorbent polyethylene oxide/tragacanth hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry*, 78(3), 195–198.
- [36] Singh, B., Varshney, L., Francis, S., Rajneesh. 2017. Synthesis and characterization of tragacanth gum based hydrogels by radiation method for use in wound dressing application. *Radiation Physics and Chemistry*, 135(November 2016), 94–105.
- [37] Alijani, S., Balaghi, S., Mohammadifar, M. A. 2011. Effect of gamma irradiation on rheological properties of polysaccharides exuded by *A. flucosus* and *A. gossypinus*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49(4), 471–479.
- [38] Teimouri, S., Abbasi, S., Sheikh, N. 2016. Effects of gamma irradiation on some physicochemical and rheological properties of Persian gum and gum tragacanth. *Food Hydrocolloids*, 59, 9–16.
- [39] Sadat Hosseini, M., Hemmati, K., Ghaemy, M. 2016. Synthesis of nanohydrogels based on tragacanth gum biopolymer and investigation of swelling and drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 806–815.
- [40] Mohammadifar, M. A., Musavi, S. M., Kiumarsi, A., Williams, P. A. 2006. Solution properties of targacanthin (water-soluble part of gum tragacanth exudate from *Astragalus gossypinus*). *International Journal of*
- and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. *Materials & Design*, 92, 345–355.
- [21] Mehregan Nikoo, A., Kadkhodae, R., Ghorani, B. 2016. Niosome- and liposome-loaded calcium alginate microhydrogels for encapsulation and sustainable release of hydrophilic low molecular weight compounds. *Innovative food technologies (In Persian)*.
- [22] Fernández Farrés, I., Moakes, R. J. A., Norton, I. T. 2014. Designing biopolymer fluid gels: A microstructural approach. *Food Hydrocolloids*, 42(P3), 362–372.
- [23] Mayes, J. M. 2010. Gum Tragacanth and Karaya. In I. Alan (Ed.), *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents* (pp 167–173). A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- [24] Balaghi, S., Mohammadifar, M. A., Zargaraan, A., Gavlighi, H. A., Mohammadi, M. 2011. Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*. *Food Hydrocolloids*, 25(7), 1775–1784.
- [25] Gavlighi, H. A., Meyer, A. S., Zaidel, D. N. A., Mohammadifar, M. A., Mikkelsen, J. D. 2013. Stabilization of emulsions by gum tragacanth (*Astragalus* spp.) correlates to the galacturonic acid content and methoxylation degree of the gum. *Food Hydrocolloids*, 31(1), 5–14.
- [26] Azarikia, F., Abbasi, S. 2010. On the stabilization mechanism of Doogh (Iranian yoghurt drink) by gum tragacanth. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 358–363.
- [27] Hoare, T. R., Kohane, D. S. 2008. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*, 49(8), 1993–2007.
- [28] Hennink, W. E., Van Nostrum, C. F. 2012. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 223–236.
- [29] Hennink, W. E., van Nostrum, C. F. 2012. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(SUPPL.), 223–236.
- [30] Ahmed, E. M. 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121.
- [31] Tavakol, M., Vasheghani-Farahani, E., Soleimani, M., Mohammadifar, M. A., Hashemi-Najafabadi, S., Hafizi, M. 2014.

- [47] Giannouli, P., Morris, E. R. 2003. Cryogelation of xanthan. *Food Hydrocolloids*, 17(4), 495–501.
- [48] Lazzeri, L., Barbani, N., Cascone, M. G., Lupinacci, D., Giusti, P., Laus, M. 1994. Physico-chemical and mechanical characterization of hydrogels of poly (vinyl alcohol) and hyaluronic acid. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5(12), 862–867.
- [49] Gun'ko, V. M., Savina, I. N., Mikhalovsky, S. V. 2013. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 187–188, 1–46.
- [50] DeMerlis, C. ., Schoneker, D. 2003. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*, 41(3), 319–326.
- [51] Muppalaneni, srinath. 2013. Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. *Journal of Developing Drugs*, 2(3), 2-5.
- Biological Macromolecules, 38(1), 31–39.
- [41] Dabestani, M. 2011. Influence of some parameters on functional properties of Persian-Tragacanth gums and mechanism of their interactions (In Persian).
- [42] Behbahani, M., S, A. 2014. Stabilization of Flixweed (*Descurainia sophia* L.) syrup using native hydrocolloids. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*, 9(1), 31–38.
- [43] Ghayempour, S., Montazer, M., Mahmoudi Rad, M. 2016. Encapsulation of Aloe Vera extract into natural Tragacanth Gum as a novel green wound healing product. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 344–349.
- [44] Niknia, N., Kadkhodae, R. 2017. Factors affecting microstructure, physicochemical and textural properties of a novel Gum tragacanth-PVA blend cryogel. *Carbohydrate Polymers*, 155, 475–482.
- [45] Tanaka, R., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. 1998. Formation of locust bean gum hydrogel by freezing–thawing. *Polymer International*, 45(1), 118–126.
- [46] Iijima, M., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. 2013. Gelation of cassia gum by freezing and thawing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113(3), 1073–1078.

Gum tragacanth gel: formation and applications

Niknia, N. ¹, Kadkhodaei, R. ^{2*}

1. Ph.D., Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad

2. Associate Professor, Department of Food Nanotechnology, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad

(Received: 2017/05/26 Accepted: 2017/09/05)

Gum tragacanth (GT) does not readily form a true gel using conventional methods owing to its specific structure and thus chemical cross-linkers e.g. glutaraldehyde have often to be used. The residue of these chemicals and their derivatives have to be removed/extracted from the final gel not only due to their toxicity but also because of the possible interactions they may have with the bioactive compounds carried and/or delivered by the network. These drawbacks limit their application in food industry and tissue engineering. This review article deals with the structural characteristics and physicochemical properties of GT as one of the most widely used polysaccharide in food and pharmaceutical industry and discusses the various methods commonly employed for gelation including physical and chemical approaches. Moreover, a novel green approach which is based on the authors' recent studies as well as other safe and cross-linker free techniques such as irradiation that can be used for making GT gel will be introduced.

Key words: Gum tragacanth, Gels, Chemical methods, Physical methods

* Corresponding Author E-Mail Address: r.kadkhodaei@rifst.ac.ir