



اثر پلاسمای سرد بر خصوصیات ساختاری و رئولوژیکی صمغ گوار

فاطمه فاضلی^۱، رضا فرهمندفر^{۲*}، فرشاد صحبت زاده^۳

۱- کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، موسسه آموزش عالی خزر، ایران

۲- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۳- استاد، گروه فیزیک اتمی و مولکولی، دانشگاه مازندران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخ های مقاله :</p> <p>تاریخ دریافت: ۹۹/۰۶/۲۴</p> <p>تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۱۸</p> <p>کلمات کلیدی:</p> <p>آنالیز FTIR،</p> <p>پلاسمای سرد،</p> <p>صمغ گوار،</p> <p>ویژگی های رئولوژیکی.</p> <p>DOI: 10.52547/fsct.18.05.04</p> <p>* مسئول مکاتبات: r.farahmandfar@sanru.ac.ir</p>	<p>در این پژوهش، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی پودر تجاری صمغ گوار پس از تیمار پلاسمای سرد فشار هوای اتمسفر در سه زمان مختلف (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) بررسی شد. نتایج حاصل از آزمون جریان برشی پایا نشان داد که رفتار هردو نمونه شاهد و نمونه های تیمار شده با پلاسمای سرد، شل شونده با برش بود. بین مدل های رئولوژیکی، مدل هرشل بالکلی از ضریب تبیین (R^2) بالاتری برخوردار بود. مقدار n_H در نمونه شاهد و تیمار کمتر از ۱ بود. با افزایش زمان، مقدار K_H (به جز ۵ دقیقه) به طور معنی داری کاهش یافت. در روبش کرنش، با افزایش زمان تیمار مقدار مدول های ذخیره G' و افت G'' با اختلاف معنی داری کاهش یافت. نمونه تیمار شده به مدت ۵ دقیقه نقطه برخورد ($G' = G''$) بزرگتری نسبت به نمونه شاهد داشت که با افزایش زمان تیمار کاهش یافت. در محدوده فرکانس پایین آزمون روبش فرکانس نمونه های شاهد و نمونه تیمار، مدول G'' بالاتر از مدول G' بود. از فرکانس ۱-۰/۱ Hz مدول G' و مدول G'' وابسته به فرکانس بودند. پس از برخورد، مدول G' به مدول G'' غالب شد و صمغ گوار رفتار ژل مانند ضعیف نشان داد. مقدار $\tan\delta$ در نمونه ها کمتر از ۱ و بزرگتر از ۰/۱ بود. مقدار ویسکوزیته کمپلکس (η^*) با افزایش زمان تیمار با اختلاف معنی داری کاهش یافت. شیب ویسکوزیته کمپلکس با افزایش زمان، کاهش یافت. داده های حاصل از FTIR نشان داد که طیف جذب نمونه های تیمار مشابه نمونه شاهد بود.</p>

۱- مقدمه

هیدروکلونیدها ترکیبات متنوعی از پلیمرهای بلند زنجیر هستند که در آب به آسانی پراکنده و متورم و به صورت کامل یا جزئی حل می‌شوند. آنها ویژگی‌های فیزیکی محلول را به شکل ژل تغییر می‌دهند و قادر به غلیظ کردن، امولسیون‌سازی، پوشش‌دهی و پایدارسازی هستند [۱]. ویژگی‌های عملکردی هیدروکلونیدها به میزان قابل توجهی به خصوصیات فیزیکوشیمیایی آنها از جمله وزن مولکولی، ترکیبات شیمیایی، توالی منواسکارد، ساختار، موقعیت پیوند گلیکوزیدی، اندازه ذرات، ویسکوزیته و غیره بستگی دارد [۲]. ویژگی‌های رئولوژیکی هیدروکلونیدها، اساس کاربرد گسترده آنها در صنعت را فراهم می‌آورد. رفتار رئولوژیکی منحصربه‌فرد هیدروکلونیدها را می‌توان به حضور تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیل در ساختار آنها نسبت داد که منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی در سیستم‌های آبی می‌شود. طی دهه‌های گذشته، جستجو برای منابع جدید هیدروکلونیدها و خصوصیات آنها به دلیل نیاز به ویژگی‌های عملکردی جدید یا بهبود یافته، موضوع مطالعات ارزشمندی بوده است و در سال‌های اخیر، مطالعات مهمی بر ویژگی‌های عملکردی هیدروکلونیدها برای گسترش کاربرد آنها در صنعت غذا منتشر شده است [۳]. صمغ گوار یکی از ارزان‌ترین منابع گالاتومانان است که از اندوسپرم *Cyamopsis tetragonolobus* بدست می‌آید و متعلق به خانواده باقلاییان است [۴]. صمغ گوار پلی‌ساکاریدی است که از زنجیره اصلی مانوز و زنجیره جانبی گالاتوز با نسبت متوسط ۲:۱ تشکیل می‌گردد و شامل پلی‌ساکاریدهایی با وزن مولکولی بالای گالاتومانان، متشکل از زنجیره اصلی $(\beta\text{-}4\rightarrow1)$ D-مانوپیرانوزیل متصل به زنجیره جانبی $(\alpha\text{-}6\rightarrow1)$ D-گالاتوپیرانوزیل هستند [۵]. در صنعت غذا صمغ گوار یکی از ارزان‌ترین هیدروکلونیدها با کمترین میزان خطر برای سلامتی است. به عنوان یک ماده افزودنی، صمغ گوار با آب پیوند برقرار می‌کند، از تشکیل کریستال یخ در محصولات منجمد جلوگیری می‌کند، قابلیت امولسیون‌سازی، غلیظ کنندگی و پایدارسازی دارد و بسیاری از سیستم‌های جامد-مایع را به حالت تعلیق در می‌آورد [۴]. برای بسیاری از این کاربردها، صمغ گوار به منظور

بهبود یا اصلاح ویژگی‌های فیزیکی نیاز به فرآوری دارد. دپلمریزاسیون برای انتقال ویژگی‌های مطلوب به گالاتومانان گوار مانند افزایش انحلال پذیری در آب، شفافیت محلول، افزایش ماندگاری و ویژگی یونی باتوجه به کاربردهای بخصوص در نظر گرفته می‌شود [۵]. امروزه استفاده از فناوری‌هایی مانند میدان پالس الکتریکی، تابش گاما و پلاسمای سرد به دلیل فرآوری مناسب بدون ضایعات صنعتی برای اصلاح پلی‌ساکاریدهای طبیعی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. اصطلاح پلازما یک واژه یونانی (به معنی مواد شکل پذیر) است که اولین بار توسط ابروینگ لانگمویر در سال ۱۹۲۰ توصیف شد. پلازما به دلیل ویژگی‌های متفاوت به چهارمین حالت ماده گفته می‌شود. پلازما یک گاز بسیار داغ یونیزه شده است. هنگامی که مقداری انرژی خارجی به اتم‌ها وارد می‌شود، الکترون‌ها از هسته اتم جدا شده و محصولات پلاسمایی واکنش‌دهنده مانند الکترون‌ها، یون‌ها، نوترون‌ها، پروتون‌ها، اکسیژن و اکشن‌پذیر، اکسیژن اتمی (O)، ازن (O_3)، رادیکال هیدروکسیل و گونه‌های نیتروژنی وجود می‌آیند. منابع انرژی خارجی می‌تواند انرژی الکتریکی، جریان مغناطیسی، امواج رادیو فرکانسی، اشعه ماوراء بنفش یا نور لیزر باشد [۷]. براساس چگالی و دمای الکترون، پلازما به دو دسته پلاسمای دمای بالا (حرارتی) و دمای پایین (غیرحرارتی) تقسیم می‌شود [۸]. برای تولید پلاسمای حرارتی به فشار بسیار بالا ($\geq 10^5$ pa) و حداکثر توان (۵۰ MW) احتیاج است [۹]. محدودیت‌های پلاسمای حرارتی شامل مصرف انرژی، اثر سرکوب بالای واکنش‌های شیمیایی و عمل کردن در دمای بسیار بالاتر از دمای محیط است که می‌تواند کاربرد آنها در محصولات غذایی را تحت تاثیر قرار دهد [۱۰]. پلاسمای غیرحرارتی یا پلاسمای سرد از منابع تخلیه در فشارهای متفاوت تولید می‌شود. در سیستم پلازما، فشار گاز پایین‌تر باعث می‌شود ولتاژ کمتری برای یونیزاسیون احتیاج باشد [۱۱]. پلاسمای سرد از طریق فناوری‌های تولید آن تعریف می‌شود برای مثال تخلیه کرونا، تخلیه سد دی الکتریک، جت‌های پلاسمای فشار اتمسفری و تخلیه مایکروویو [۱۲]. از مزایای پلاسمای سرد می‌توان به غیرفعالسازی میکروارگانیسم‌ها در دمای پایین، تیمار مواد غذایی خام و تازه، توان ورودی کم، حفظ مواد مغذی ضروری، کاهش خطرات ناشی از فرآیندهای حرارتی و شیمیایی، کاهش مصرف

۲-۳-۱-آزمون برشی پایا

برای انجام آزمون برشی پایا، محلول‌های صمغ گوار در محدوده سرعت برشی 10^{-1} تا 10^3 s⁻¹، فرکانس ۱ Hz و دمای ۲۵ °C قرار گرفتند. همچنین از مدل‌های رئولوژیکی پاورلا، هرشل بالکلی و سیسکو برای بررسی رفتار جریان استفاده شد.

۱-قانون توان (پاورلا)

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

که τ تنش برشی (N/m²)، k ضریب قوام (pa.sⁿ) بوده، n شاخص جریان (بدون بعد) و $\dot{\gamma}$ سرعت برشی (s⁻¹) می‌باشد.

۲-مدل هرشل بالکلی

$$\tau = k \dot{\gamma}^n + \tau_y$$

که τ تنش برشی (N/m²)، k ضریب قوام (pa.sⁿ) بوده، n شاخص جریان (بدون بعد)، $\dot{\gamma}$ سرعت برشی (s⁻¹) و τ_y (pa) تنش تسلیم می‌باشد.

۳-مدل سیسکو

$$\eta = \eta_\infty + k_s \dot{\gamma}^{n_s-1}$$

که η ویسکوزیته (pa.s)، η_∞ ویسکوزیته بی‌نهایت (pa.s)، k_s ضریب قوام (pa.sⁿ)، $\dot{\gamma}$ سرعت برشی (s⁻¹) و n شاخص جریان (بدون بعد) می‌باشد.

۲-۳-۲-آزمون برشی نوسانی

رویش کرنش در کرنش ۱۰۰-۰/۰۱ درصد، فرکانس ۱ Hz و دمای ۲۵ °C برای دستیابی به ناحیه ویسکوالاستیک خطی و رویش فرکانس نیز در کرنش بحرانی ۱٪، فرکانس ۱-۱۰۰ Hz و ۰/۱۰۰ و دمای ۲۵ °C انجام شد.

۲-۴-آنالیز FTIR

برای تشخیص شباهت‌ها یا تفاوت در ساختار و گونه‌های شیمیایی پودر صمغ گوار از طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری (FTIR) استفاده شد. نمونه‌های صمغ تیمار شده به صورت پودر در محفظه نمونه دستگاه اسپکترومتر رومیزی (مدل Cary 630، Aligent، آمریکا) در محدوده عدد موج $4000-650$ cm⁻¹ و با دقت ۱ cm⁻¹ مورد آنالیز قرار گرفتند [۱۶].

آب و حلال، سازگاری با محیط زیست و کاهش هزینه تجهیزات اشاره کرد [۱۴ و ۱۵]. لذا این تحقیق با هدف بررسی ساختار شیمیایی و خصوصیات رئولوژیکی پودر صمغ گوار پس از تیمار پلاسما سرد صورت پذیرفته است.

۲-مواد و روش‌ها

۲-۱-تهیه پودر تجاری صمغ گوار

پودر صمغ گوار تجاری با ۸/۶٪ رطوبت، ۰/۶٪ خاکستر، ۴٪ پروتئین (Abdullabhai Abdul Kader، هندوستان) و همچنین سدیم آزید (مرک، آلمان) با فرمول NaN₃ به عنوان ضد میکروب تهیه شد.

۲-۲- تیمار پودر صمغ گوار با پلاسما سرد

برای تولید پلاسما سرد از دستگاه پلاسما تخلیه سد دی الکتریک استفاده شد. این سیستم شامل دو الکترود آلومینیومی با پوشش دی الکتریکی از جنس میکا به همراه پروانه خنک کننده بود. تخلیه پلاسما سرد در فرکانس ۳۷۵ Hz، ولتاژ ۲۲ V و فشار هوای اتمسفر در فضای بین دو الکترود (۳ mm) انجام شد. نمونه‌های ۳ گرمی پودر صمغ گوار پس از قرار گرفتن بر سطح دی الکتریک در سه زمان ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه تحت تیمار پلاسما سرد قرار گرفتند. پس از اتمام عملیات، نمونه‌های تیمار شده به صورت جداگانه در کیسه‌های پلاستیکی زیپ‌دار برای انجام آنالیزهای مورد نظر نگهداری شدند.

۲-۳-آنالیز رئولوژی

برای انجام آزمون‌های رئولوژیکی، محلول‌های صمغ گوار با غلظت ۱٪ (w/w) تهیه شدند. محلول‌ها روی همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت در دمای محیط قرار گرفتند. مقدار ۰/۰۲٪ سدیم آزید به محلول‌ها اضافه شد. سپس محلول‌ها برای تکمیل آگیری به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند. آزمون‌های برشی پایا و نوسانی با رئومتر چرخشی (مدل Physica Anton paar, MRC-301، استرالیا) انجام شد. این دستگاه مجهز به سیستم Peltier Plate با حساسیت ± 0.01 به همراه گردش آب برای کنترل دما و دارای پروپ مخروط و صفحه بود [۱۵].

۲-۵- تجزیه و تحلیل آماری

پردازش مدل‌های رئولوژیکی با استفاده از نرم افزار متلب R2014b (8.4.0.150421) انجام شد. برای تجزیه و تحلیل آماری از نرم افزار SAS (1.3.9) در سطح معنی‌داری ۰.۰۵٪ و برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel (2016) استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن صورت گرفت.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آزمون‌های جریان برشی پایا

نمودارهای ویسکوزیته در مقابل سرعت برشی (شکل ۱) نشان می‌دهند که در نمونه‌های شاهد (کنترل) و تیمار شده صمغ گوار توسط پلاسمای با افزایش سرعت برشی ویسکوزیته کاهش یافت، لذا دارای رفتار شل شونده با برش (سودوپلاستیک) هستند. پارامترهای رئولوژیکی مدل‌های پاورلا، هرشل بالکلی و سیسکو در جدول ۱ نشان داده شده است. مدل‌های رئولوژیکی، صمغ گوار تیمار شده با پلاسمای با ضریب تبیین (R^2) بالا توصیف کردند، اما به طور کلی مدل هرشل بالکلی در مقایسه با مدل‌های برازش شده دارای ضریب تبیین بالاتری (۰/۹۹۹) بود. در مدل هرشل بالکلی، مقدار ضریب جریان (n_H) در نمونه شاهد و تیمار شده صمغ گوار با پلاسمای کمتر از یک و بین ۰/۲۹۰-۰/۱۶۷ بدست آمد. با افزایش مدت زمان تیمار پلاسمای سرد تا ۵ دقیقه، مقدار ضریب قوام (k_H) در مدل هرشل بالکلی افزایش و پس از آن (تا ۱۵ دقیقه) کاهش یافت ($p < 0.05$). مدل پاورلا نیز به خوبی تاثیر پلاسمای بر کاهش k_p در صمغ گوار را نشان داد. عدد k_p بین ۱۰/۱۸-۱۰۷/۶۲۰ Pa.sⁿ بدست آمد و مقدار آن با افزایش زمان پلاسمای نسبت به نمونه شاهد به طور معنی‌داری کاهش یافت (به جز زمان ۵ دقیقه که k_p بزرگتری نسبت به نمونه شاهد داشت) ($p < 0.05$). عدد n_p کمتر از یک و بین ۰/۳۸۰-۰/۲۹۰ بود و کمترین مقدار آن در زمان ۵ دقیقه بدست آمد، بنابراین ویژگی شل شونده با برش بیشتری نسبت به بقیه تیمارها داشت. در مدل سیسکو مقدار n_s کمتر از ۱ بدست آمد و همچنین مقدار k_s به طور معنی‌داری با افزایش زمان (۱۵ دقیقه)

کاهش یافت ($p < 0.05$). مومنی و همکاران (۲۰۱۸) در تیمار پکتین با پلاسمای سرد مشاهده کردند که ویسکوزیته ظاهری نمونه‌ها افزایش یافت. نمونه‌های شاهد و تیمار شده، هر دو رفتار شل شونده با برش نشان دادند. در نمونه تیمار شده، کاهش درجه استریفیکاسیون و شکستن زنجیره جانبی، ویسکوزیته پکتین را از طریق برهمکنش‌های الکتروستاتیک و تشکیل باند هیدروژنی تحت تاثیر قرار داد [۱۷]. آنالیز رفتار جریان نشاسته ذرت نشان داد که با افزایش زمان تیمار پلاسمای، مقدار k کاهش و مقدار n افزایش یافت و نمونه‌ها، دارای رفتار شل شونده با برش بودند [۱۸]. تاثیر پلاسمای روی ویژگی‌های رئولوژیکی نشاسته در مطالعات مختلف می‌تواند مربوط به شرایط تیمار (مدت زمان تیمار و توان ورودی) و نوع نشاسته مربوط باشد. تیمار پلاسمای ممکن است خمیر/گرانول‌های نشاسته را از طریق اتصالات عرضی پایدار کند یا آنها را از طریق تجزیه مولکولی یا گرانولی ناپایدار کند. احتمالاً تیمار طولانی مدت، باعث ناپایداری بیش از حد سیستم‌های نشاسته شده و ویسکوزیته کاهش می‌یابد. گروه‌های عاملی ممکن است در تغییرات رئولوژیکی نشاسته موثر باشند [۱۹]. در مطالعه‌ای که روی نوشیدنی آب پنیر با طعم گاوآباد انجام شد، پلاسمای باعث کاهش k و افزایش n نمونه‌ها شد و شکل ماکرومولکول‌های مسئول رفتار جریان را تغییر داد [۲۰]. پلاسمای منبعی از گونه‌های واکنش دهنده است که مسئول بسیاری از اصلاحات شیمیایی از جمله غیر فعال کردن آنزیم، تغییر ماهیت پروتئین و تجزیه شیمیایی می‌باشند [۲۱].

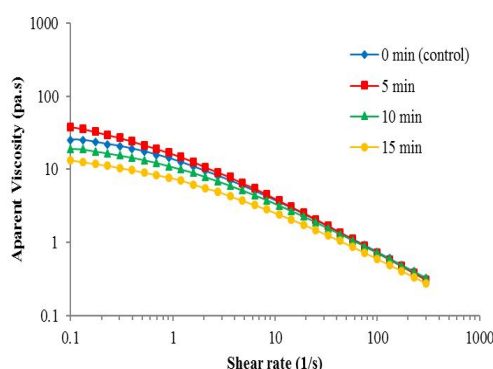


Fig 1 Apparent viscosity of guar gum solution under plasma treatment (0, 5, 10 and 15 min)

Table 1 Effect of plasma treatment (0, 5, 10 and 15 min) on rheological parameters of Power law, Hershel bulkily and Sisko models of guar gum solutions

Parameter	control	5 (min)	10 (min)	15 (min)
<i>Power law</i>				
K_p (pa s ⁿ)	16.667 ± 0.495 ^b	18.620 ± 0.830 ^a	14.110 ± 0.260 ^c	10.107 ± 0.140 ^d
n_p	0.323 ± 0.006 ^c	0.290 ± 0.000 ^d	0.350 ± 0.000 ^b	0.380 ± 0.010 ^a
R^2	0.986	0.983	0.987	0.991
<i>Hershel bulkely</i>				
k_H (pa s ⁿ)	37.327 ± 0.006 ^b	47.450 ± 4.185 ^a	29.167 ± 1.200 ^c	18.290 ± 0.960 ^d
n_H	0.210 ± 0.000 ^c	0.167 ± 0.006 ^d	0.240 ± 0.000 ^b	0.290 ± 0.000 ^a
τ_{0H} (Pa)	-22.600 ± 0.570 ^c	-30.370 ± 0.495 ^d	-17.130 ± 1.105 ^b	-9.943 ± 1.075 ^a
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999
<i>Sisko</i>				
η_s (pa s)	-0.168 ± 0.007 ^{ab}	-0.145 ± 0.013 ^a	-0.186 ± 0.018 ^b	-0.170 ± 0.027 ^{ab}
K_s (Pa s ⁿ)	14.773 ± 0.540 ^b	16.857 ± 0.685 ^a	12.200 ± 0.120 ^c	8.557 ± 0.014 ^d
n_s	0.402 ± 0.007 ^c	0.362 ± 0.003 ^d	0.440 ± 0.008 ^b	0.480 ± 0.016 ^a
R^2	0.995	0.994	0.996	0.998

۳-۲-آزمون‌های دینامیک (نوسانی)

۳-۲-۱-آزمون روبش کرنش

این آزمون تحمل ماده ویسکوالاستیک را در برابر تجزیه ساختاری نشان می‌دهد. آزمون روبش کرنش برای زمان‌های صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه در فرکانس ۱ Hz و دمای ۲۵ °C انجام شد (شکل ۲). پارامترهای روبش کرنش شامل تانژانت افت ($\tan\delta_{LVE}$)، کرنش بحرانی (γ_L)، مدول ذخیره (G'_{LVE})، مدول افت (G''_{LVE})، تنش تسلیم (τ_y)، نقطه برخورد (G_f) و تنش در ناحیه برخورد (τ_f) نمونه‌های تیمار شده با پلاسما در جدول ۲ نشان داده شده است. در ناحیه خطی، برای نمونه‌های شاهد و تیمار شده، مقدار G' بزرگتر از G'' بدست آمد که غالب بودن رفتار الاستیک نمونه‌ها را نشان داد. با افزایش کرنش در ناحیه غیرخطی، هردو مدول شروع به کاهش کردند. با افزایش مدت زمان اعمال پلاسمای سرد، مقدار هر دو مدول نسبت به نمونه شاهد با اختلاف معنی‌داری کاهش یافته، به جز زمان ۵ دقیقه که G' و G'' بزرگتری نسبت به نمونه کنترل داشتند ($p < 0.05$). محققین در سال ۲۰۱۷ گزارش دادند که در نشاسته برنج پس از تیمار پلاسمای سرد (۶۰ W به مدت ۵ دقیقه) مدول‌های G' و

G'' افزایش می‌یابند که ممکن است به علت تشکیل شبکه اتصالات عرضی بیشتر باشد [۲۲]. میسرا و همکاران (۲۰۱۵) تاثیر پلاسما روی ویژگی‌های رئولوژی آرد گندم نرم و سخت را بررسی و اعلام کردند که افزایش در مدول ذخیره و افت بعد از تیمار با پلاسما ممکن است به علت اکسیداسیون گروه‌های سولفیدریل پروتئین و تشکیل پیوند دی‌سولفید بین قسمت‌های سیستمین باشد [۲۳]. مومنی و همکاران (۲۰۱۸) گزارش دادند که با اعمال پلاسما بر پکتین، مدول ذخیره و افت افزایش می‌یابد [۱۷]. در محیط پلاسما، گونه‌های نیتروژنی با انرژی بالا ممکن است زنجیره‌های جانبی پکتین و یا پیوند متیل استر را تجزیه و در نتیجه با نزدیک کردن زنجیره‌های پکتین باعث تقویت نیروهای شبکه شوند و همچنین با تشکیل شبکه سه بعدی از طریق پیوندهای هیدروژنی گروه‌های کربوکسیلات باعث افزایش مدول‌ها در نمونه پکتین تیمار شده با پلاسما می‌گردند. سه عامل اصلی که بر ساختار ژل تاثیر می‌گذارند شامل ساختار مولکولی (نیروهای بین مولکولی که شبکه را در کنار هم قرار می‌دهند) و ماهیت مناطق اتصال می‌باشند [۱۷]. $\tan\delta = G''/G'$ نشان دهنده ویژگی‌های ویسکوالاستیک نمونه‌ها است، که در این تحقیق کمتر از یک و بیشتر از ۰/۱ بدست آمد و این امر حضور

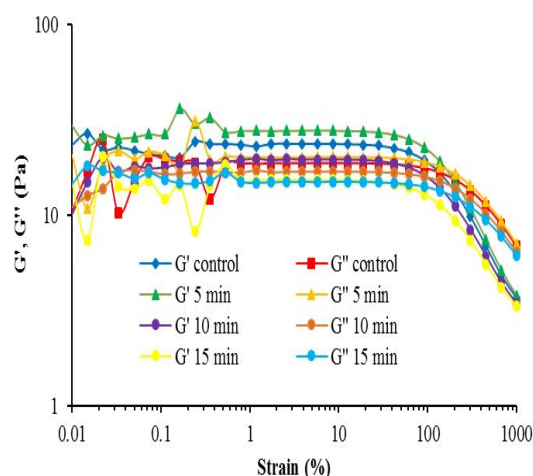


Fig 2 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') in strain sweep (1Hz, 25 °C) for plasma-treated guar gum (0, 5, 10 and 15 min)

ساختارهای الاستیک در ژل ضعیف را نشان می‌دهد. بین تانژانت نمونه‌ها اختلاف معنی‌داری وجود داشت به طوری که بیشترین مقدار تانژانت افت در ۱۵ دقیقه (۰/۹۷۵) و کمترین مقدار آن مربوط به زمان ۵ دقیقه (۰/۷۲۴) بود. نقطه برخورد ($G'=G''$) یک شاخص مناسب برای زمانی است که ساختار شکسته شده و رفتار جریانی آغاز می‌شود. زمان ۵ دقیقه، نقطه برخورد بزرگتری ($17/281 \text{ pa}$) نسبت به نمونه شاهد داشت اما با افزایش زمان (۱۰ و ۱۵ دقیقه) مقدار این پارامتر به ترتیب به $15/777 \text{ pa}$ و $14/793 \text{ pa}$ کاهش یافت، اما اختلاف معنی‌داری بین نمونه‌ها وجود ندارد ($p < 0/05$). مقدار تنش در نقطه برخورد (که نشان دهنده مقاومت در برابر جریان است) نتایج مشابه را داشت و با افزایش زمان پلازما (۱۰ و ۱۵ دقیقه) به جز زمان ۵ دقیقه، مقدار آن نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت ($p < 0/05$).

Table 2 Storage modulus (G'_{LVE}), loss modulus (G''_{LVE}), critical strain (γ_L), loss tangent ($\tan\delta_{LVE}$), yield stress (τ_y), crossover point ($G_f, G'=G''$) and flow-point stress (τ_f) in strains weep (1Hz, 25 °C) for 1% solutions of guar gum under plasma treatment (0, 5, 10 and 15 min)

Time(min)	$G'_{LVE}(\text{pa})$	$G''_{LVE}(\text{pa})$	$\gamma_L(\%)$	$\tan\delta$	$\tau_y(\text{pa})$	$G_f(\text{pa})$	$\tau_f(\text{pa})$
Control	23.610 ± 1.454^b	18.732 ± 1.104^a	8.530 ± 0.000^a	0.793 ± 0.003^c	2.571 ± 0.156^a	16.786 ± 1.050^a	32.377 ± 1.851^b
5 (min)	27.736 ± 0.145^a	20.087 ± 0.214^a	5.730 ± 0.000^b	0.724 ± 0.004^d	1.963 ± 0.015^b	17.281 ± 0.186^a	40.632 ± 0.631^a
10 (min)	19.513 ± 0.828^c	16.887 ± 1.083^b	8.530 ± 0.000^a	0.865 ± 0.019^b	2.201 ± 0.115^{ab}	15.777 ± 1.140^{ab}	22.525 ± 0.460^c
15 (min)	15.297 ± 0.227^d	14.925 ± 0.351^c	4.690 ± 1.819^b	0.975 ± 0.009^a	1.006 ± 0.004^c	14.793 ± 0.375^b	7.284 ± 0.153^d

غالب بودن مدول الاستیک بر ویسکوز باشد و نشان دهنده تمایل به تشکیل شبکه‌های ماکرومولکولی است [۲۴]. با افزایش زمان اعمال پلازما، مقدار مدول‌های G' و G'' در نمونه‌ها نسبت به نمونه کنترل کاهش بیشتری یافت، به جز زمان ۵ دقیقه که دارای G' ($32/700 \text{ pa}$) و G'' ($24/000 \text{ pa}$) بزرگتری نسبت به نمونه شاهد بود. بنابراین الاستیسیته نمونه‌ها با افزایش زمان روند کاهشی به خود گرفت. همچنین مومنی و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند پکتین تیمار شده با پلازما (PTP) مدول ذخیره بالاتری نسبت به نمونه شاهد داشت که علت این امر را می‌توان به شبکه فشرده‌تر و قدرت ژلی بیشتر نسبت داد. بنابراین با تشکیل شبکه جدید در PTP، زمان بیشتری برای ایجاد یک نقطه درگیری جدید مورد نیاز است و در نتیجه باعث کاهش G' در طول آزمایش رویش فرکانس می‌شود [۱۷]. در تحقیقی با افزایش اعمال پلازما، روند صعودی در مدول ذخیره و افت نشاسته

۳-۲-۲-آزمون رویش فرکانس

آزمون رویش فرکانس دینامیک در ناحیه خطی برای شناسایی وابستگی به فرکانس G' ، G'' ، $\tan\delta$ ، η^* و شیب ویسکوزیته کمپلکس صمغ گوار تیمار شده با پلازما در زمان‌های صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه انجام پذیرفت. تاثیر فرکانس بر پارامترهای رئولوژیکی آزمون رویش فرکانس در شکل ۳ و جدول ۳ مشخص شده است. در صمغ گوار (شاهد و تیمار شده با پلازما) در فرکانس پایین، مدول ویسکوز بالاتر از مدول ذخیره بود که نشان دهنده رفتار شبه مایع است. بین فرکانس ۱-۰/۱ Hz، مقدار G' و G'' وابسته به فرکانس بوده و در فرکانسی معین با یکدیگر برخورد کردند. بعد از ناحیه برخورد، با وابستگی کم G' و G'' به فرکانس، مدول الاستیک بر ویسکوز غالب شد، بنابراین صمغ گوار دارای رفتار ژل مانند ضعیف است. فاصله زیاد بین مدول الاستیک (G') و ویسکوز (G'') در صمغ‌ها ممکن است به علت

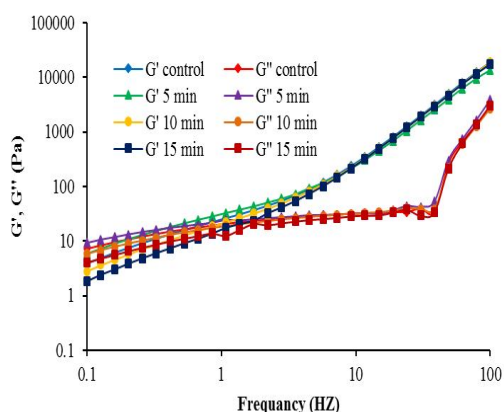


Fig 3 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') in frequency sweep (1% strain, 25 °C) for plasma-treated guar gum (0, 5, 10 and 15 min)

تایپوکا نسبت به نمونه شاهد مشاهده شد که نشان دهنده ساختار ژل قوی‌تر است و می‌تواند به دلیل افزایش اتصالات عرضی پس از تیمار پلاسما باشد [۲۵]. مقدار تانژانت ($\tan\delta$) در نمونه‌ها کمتر از یک و بزرگتر از ۰/۱ بود که نشان دهنده رفتار الاستیک و ساختار ژل مانند ضعیف نمونه‌ها است. اختلاف معنی‌داری بین تانژانت نمونه شاهد و تیمار شده با پلاسما مشاهده نشد. با افزایش زمان پلاسما از ۵ به ۱۵ دقیقه، ویسکوزیته کمپلکس با اختلاف معنی‌داری از ۵/۹۶۷ pa.s به ۳/۱۴۳ pa.s کاهش یافت ($p < 0.05$). مقدار شیب ویسکوزیته کمپلکس برای زمان ۵ دقیقه بالاتر از نمونه شاهد بوده است، اما با افزایش زمان تیمار با پلاسما مقدار آن کاهش یافت که این امر حضور ژل‌هایی با رفتار الاستیک کمتر را نشان می‌دهد.

Table 3 Storage modulus (G'), loss modulus (G''), loss tangent ($\tan\delta$), complex viscosity (η^*) and slope of complex viscosity in frequency sweep (1Hz), strain (1%) and temperature 25 °C for 1% solutions of plasma-treated guar gum (0, 5, 10 and 15 min)

Time (min)	$G'_{LVE}(\text{pa})$	$G''_{LVE}(\text{pa})$	$\tan\delta$	$\eta^* (\text{pa.s})$	Slope of η^*
control	26.267±0.551 ^b	20.533±0.252 ^b	0.781±0.007 ^a	4.900±0.090 ^b	-0.399±0.005 ^c
5(min)	32.700±0.400 ^a	24.000±2.000 ^a	0.734±0.052 ^a	5.967±0.225 ^a	-0.449±0.003 ^d
10(min)	22.033±0.351 ^c	18.733±0.153 ^b	0.851±0.007 ^a	4.250±0.050 ^c	-0.362±0.001 ^b
15(min)	17.200±1.852 ^d	15.075±0.275 ^c	0.736±0.221 ^a	3.143±0.015 ^d	-0.314±0.011 ^a

به حضور اورونیک اسید است، در حالی که پیک‌های جذب شده در محدوده طول موج $1000-1050 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور حلقه‌های پیرانوز در مولکول‌های مونوساکارید است [۲۸]. محدوده بین 1500 و 1800 cm^{-1} مربوط به حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید می‌باشد [۲۶]. بر اساس تجزیه و تحلیل FTIR استنباط می‌شود که ارتعاشات کششی همه گروه‌های عاملی در صمغ گوار تحت تیمار با پلاسما بدون تغییر در موقعیت پیک‌های اصلی بسیار نزدیک به نمونه‌های شاهد بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که زنجیره پلی‌ساکارید اصلی صمغ گوار پس از تیمار با پلاسما بدون تغییر باقی مانده است. نتایج ما مطابق با میسرا و همکاران (۲۰۱۸) بوده است که تاثیر پلاسما در زمان‌های صفر، ۲۰ و ۳۰ دقیقه بر روی صمغ زانتان را مورد بررسی قرار دادند [۱۶].

۳-۳- طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

طیف FTIR نمونه‌های صمغ گوار تحت تیمار پلاسما برای مقایسه تغییرات در ساختار شیمیایی آنها در شکل ۴ نشان داده شده است. محدوده عدد موج‌های $2500-3400 \text{ cm}^{-1}$ و $2800-3000$ در اکثر پلی‌ساکاریدها مشترک است و منشاء آن به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH - و ارتعاشات کششی پیوندهای C-H گروه‌های متیل (CH_3) است [۱۶، ۲۶ و ۲۷]. پیک در محدوده 3300 cm^{-1} آب درگیر شده با پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهد. محدوده طول موج‌های $900-1200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات گروه‌های C-O-H گلیکوزیدی و C-O-C است [۲۶ و ۲۷]. باندهای جذب داده شده در صمغ گوار در محدوده طول موج $1740-1730 \text{ cm}^{-1}$ مربوط

(۱۰ و ۱۵ دقیقه) کاهش یافت. نتایج مربوط به FTIR تغییر چندانی در گروه‌های عاملی و باندهای نمونه شاهد و تیمار شده با پلاسما را نشان نداد.

۵- منابع

- [1] Li, J.-M., & Nie, S.-P. 2016. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloids*, 53: 46–61.
- [2] Fathi, M., Mohebbi, M., and Koocheki, A. 2016. Introducing *Prunus cerasus* gum exudates: chemical structure, molecular weight, and rheological properties. *FoodHydrocolloids*, 61: 946–955.
- [3] Kapoor, M., Khandal, D., Seshadri, G. et al. 2013. Novel hydrocolloids: preparation & applications – a review. *IJRRAS* 16 (3): 432–482.
- [4] Thombare, N., Jha, U., Mishra, S., & Siddiqui, M. Z. 2016. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 88: 361–372.
- [5] Mudgil, D., Barak, S., & Khatkar, B. S. 2012. Effect of enzymatic depolymerization on physicochemical and rheological properties of guar gum. *Carbohydrate Polymers*, 90(1): 224–228.
- [6] Ma, S., Wang, Z.-h. 2013. Pulsed electric field-assisted modification of pectin from sugarbeet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 92(2): 1700–1704.
- [7] Mishra R, Bhatia S, Pal R, Visen A, Trivedi H. 2016. Cold plasma: emerging as the new standard in food safety. *International Journal of Engineering Sciences*, 6(2): 15–20.
- [8] Surowsky, B., Schlüter, O. and Knorr, D. 2015. Interactions of non-thermal atmospheric pressure plasma with solid and liquid food systems: a review. *Food Engineering Reviews*, 7(2): 82–108.
- [9] Scholtz, V., Pazlarova, J., Souskova, H., Khun, J., & Julak, J. 2015. Nonthermal plasma-A tool for decontamination and disinfection. *Biotechnology Advances*, 33(6 Pt 2): 1108–1119.
- [10] Moreau, M., Orange, N. and Feuilloley, M. 2008. Non-thermal plasma technologies: new

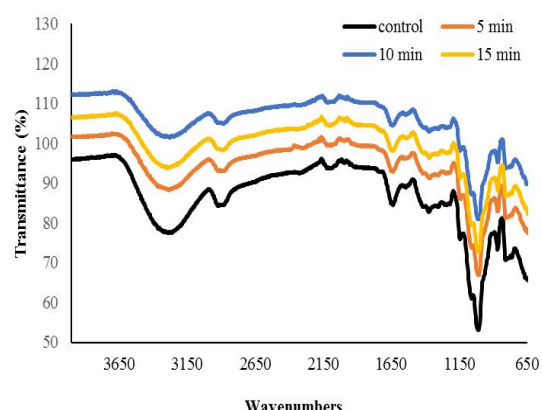


Fig 4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of guar gum samples treated with plasma (0, 5, 10 and 15 min)

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تاثیر پلاسمای سرد اتمسفری در زمان‌های صفر، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه بر روی ویژگی‌های رئولوژی و FTIR صمغ گوار مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌ها، ویژگی‌های رئولوژیکی صمغ گوار (شاهد و تیمار شده با پلاسما) را با R^2 بالا توصیف کردند، اما مدل هرشل بالکلی دارای R^2 بالاتری نسبت به سایر مدل‌ها بود. کلیه نمونه‌ها دارای رفتار شل شونده با برش بودند. با افزایش در زمان پلاسما (۱۰ و ۱۵ دقیقه) مقدار ویسکوزیته به طور معنی‌داری در نمونه‌ها کاهش یافت. در نمونه‌های تیمار شده با پلاسما، مقدار مدول الاستیک بالاتر از مدول افت بدست آمد که غالب بودن طبیعت الاستیک را نشان می‌دهد. مقدار مدول الاستیک (G'_{LVE}) و افت (G''_{LVE}) با افزایش زمان پلاسما (۱۰ و ۱۵ دقیقه) کاهش یافت به جز زمان ۵ دقیقه که مقدار بالاتری دارد. نتایج مربوط به مقدار نقطه برخورد ($G' = G''$) و تنش در ناحیه برخورد مانند مدول‌ها بود و با افزایش زمان پلاسما (۱۰ و ۱۵ دقیقه) کاهش یافت. در آزمون رویش فرکانس، در ابتدا در فرکانس پایین مدول ویسکوز بر الاستیک غالب شد و سپس در فرکانس بالا مدول الاستیک افزایش یافت. بنابراین صمغ گوار دارای رفتار ژل مانند ضعیف بود. مقدار G' و G'' با افزایش زمان پلاسما (۱۰ و ۱۵ دقیقه) کاهش یافت. مقدار تانژانت افت رفتار الاستیک و ژل مانند ضعیف نمونه‌ها را تایید کرد. همچنین مقدار ویسکوزیته کمپلکس با افزایش زمان زمان پلاسما

- [21] Coutinho, N.M., Silveira, M.R., Pimentel, T.C., Freitas, M.Q., Moraes, J., Fernandes, L.M., Silva, M.C., Raices, R.S., Ranadheera, C.S., Borges, F.O. and Neto, R.P. 2019. Chocolate milk drink processed by cold plasma technology: Physical characteristics, thermal behavior and microstructure. *LWT*, 102:324-329.
- [22] Thirumdas, R., Trimukhe, A., Deshmukh, R.R. and Annapure, U.S. 2017. Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch. *Carbohydrate polymers*, 157:1723-1731.
- [23] Misra, N.N., Kaur, S., Tiwari, B.K., Kaur, A., Singh, N. and Cullen, P.J. 2015. Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of wheat flour. *Food Hydrocolloids*, 44 :115-121.
- [24] Farahmandfar, R., Asnaashari, M., Salahi, M.R. and Rad, T.K. 2017. Effects of basil seed gum, Cress seed gum and Quince seed gum on the physical, textural and rheological properties of whipped cream. *International journal of biological macromolecules*, 98: 820-828.
- [25] Wongsagonsup, R., Deeyai, P., Chaiwat, W., Horrungsawat, S., Leejariensuk, K., Suphantharika, M., Fuongfuchat, A., & Dangtip, S. 2014. Modification of tapioca starch by non-chemical route using jet atmospheric argon plasma. *Carbohydrate Polymers*, 102: 790-798.
- [26] Ma, X. and Pawlik, M. 2007. Intrinsic viscosities and Huggins constants of guar gum in alkali metal chloride solutions. *Carbohydrate Polymers*, 70(1):15-24.
- [27] Mudgil, D., S. Barak and Khatkar, B.S. 2012. X-ray diffraction, IR spectroscopy and thermal characterization of partially hydrolyzed guar gum. *Int. J. Biol. Macromol*, 50:1035-1039.
- [28] Hamdani, A.M., Wani, I.A. and Bhat, N.A. 2017. Effect of gamma irradiation on the physicochemical and structural properties of plant seed gums. *International journal of biological macromolecules*, 106:507-515.
- tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances*, 26(6):610-617.
- [11] Conrads, H. and Schmidt, M. 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*. 9:441.
- [12] Fridman, A., Chirokov, A., & Gutsol, A. 2005. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(2): R1-R24.
- [13] Coutinho, N.M., Silveira, M.R., Rocha, R.S., Moraes, J., Ferreira, M.V.S., Pimentel, T.C., et al. 2018. Cold plasma processing of milk and dairy products. *Trends in Food Science & Technology*, 74:56-68.
- [14] Hertwig, C., Meneses, N., Mathys, A. 2018. Cold atmospheric pressure plasma and low energy electron beam as alternative nonthermal decontamination technologies for dry food surfaces: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 77:131-142.
- [15] Naji, S., Razavi, S.M.A. 2014. Functional and textural characteristics of cress seed (*Lepidium sativum*) gum and xanthan gum: Effect of refrigeration condition. *Food Bioscience*, 5:1-8.
- [16] Misra, N.N., Yong, H.I., Phalak, R. and Jo, C. 2018. Atmospheric pressure cold plasma improves viscifying and emulsion stabilizing properties of xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 82:29-33.
- [17] Momeni, M., Tabibiazar, M., Khorram, S., Zakerhamidi, M., Mohammadifar, M., Valizadeh, H. and Ghorbani, M. 2018. Pectin modification assisted by nitrogen glow discharge plasma. *International journal of biological macromolecules*, 120:2572-2578.
- [18] Bie, P., Pu, H., Zhang, B., Su, J., Chen, L. and Li, X. 2016. Structural characteristics and rheological properties of plasma-treated starch. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 34:196-204.
- [19] Zhu, F. 2017. Plasma modification of starch. *Food Chemistry*, 232: 476-486.
- [20] Silveira, M.R., Coutinho, N.M., Rocha, R.S., Moraes, J., Esmerino, E.A., Pimentel, T.C., Freitas, M.Q., Silva, M.C., Raices, R.S., Ranadheera, C.S. and Borges, F.O. 2019. Guava flavored whey-beverage processed by cold plasma: Physical characteristics, thermal behavior and microstructure. *Food Research International*, 119:564-570.



Effect of cold plasma on structural and rheological properties of Guar gum

Fazeli, F. ¹, Farahmandfar, R. ^{2*}, Sohbatzadeh, F. ³

1. MSc, Department of Food Science and Technology, Khazar Institute of Higher Education, Iran

2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Iran

3. Professor, Department of Atomic and Molecular Physics, University of Mazandaran, Iran

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2020/09/14

Accepted 2021/02/06

Keywords:

FTIR analysis,
Cold plasma,
Guar gum,
Rheological properties.

DOI: 10.52547/fst.18.05.04

*Corresponding Author E-Mail:
r.farahmandfar@sanru.ac.ir

ABSTRACT

In this work, the physicochemical properties of commercial guar gum powder were investigated after air atmospheric pressure cold plasma treatment at three different times (5, 10 and 15 min). The results of steady shear flow test showed that behavior of both control and cold plasma treated samples was pseudoplastic. Among the rheological models, the Hershel bulkley model had higher coefficient of determination (R^2). The n_H in the control and treated samples was less than 1. Also, K_H decreased significantly with time (except 5 minutes). In strain sweep, storage module G' and loss module G'' decreased significantly as the time increased. The crossover point ($G'=G''$) of 5 minutes treated sample for 5 minutes was higher than the control samples, which decreased with increasing the treatment time. In the low frequency range of frequency sweep, G'' module of the control and treated samples was higher than G' module. From the frequency of 0.1 to 1 Hz, the G' and G'' modules depended on the frequency. After crossover, the G'' module prevailed over the G' module and the guar gum showed weak gel behavior. The value of $\tan\delta$ in samples was less than 1 and higher than 0.1. The complex viscosity (η^*) significantly decreased, as the time of treatment increased. The slope of complex viscosity decreased with the increasing time. The FTIR data demonstrated that the absorption spectrum of the treated samples was similar to the control one.