

خواص رئولوژیکی پایا و دینامیک امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنگ استخراج شده با پیش تیمار فراصوت

رسول نیکنام^۱، علی ایاسه^{*۲}، بابک قنبرزاده^۳

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲-استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳-استاد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۰۴)

چکیده

خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنگ استخراج شده با پیش تیمار فراصوت با مقادیر متفاوت (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۱٪ وزنی - حجمی) در این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات رئولوژیکی پایا در سه گروه اصلی شامل داده‌های سرعت برشی - تنش برشی، ویسکوزیته ظاهری - سرعت برشی و تنش برشی - زمان بررسی شدند. در میان مدل‌های مورد استفاده جهت برآش داده‌های تنش برشی - سرعت برشی، مدل هر شل بالکلی، داده‌های ویسکوزیته ظاهری - سرعت برشی، مدل کارائی و برای داده‌های تنش برشی - زمان، مدل ثنو - بوگر با توجه به مقادیر R^2 و RMSE انتخاب گردید. نتایج آزمون‌های رئولوژی دینامیک شامل آزمون کرنش و فرکانس متغیر مشخص کرد که تمامی امولسیون‌ها رفتار جامد‌گون (الاستیک) از خود نشان دادند. علاوه بر این، از رابطه کوکس - مرز برای بررسی ارتباط بین ویسکوزیته کمپلکس^{*} (η_a) به عنوان تابعی از فرکانس زاویه‌ای و ویسکوزیته ظاهری (۱_a) به عنوان تابعی از سرعت برشی استفاده گردید. نتایج حاصل نشان داد که در همه امولسیون‌ها، مقادیر ویسکوزیته کمپلکس بیشتر از ویسکوزیته ظاهری بود و در نتیجه این نمونه‌ها از قانون پیروی نکردند.

کلید واژگان: صمغ دانه بارهنگ، استخراج با پیش تیمار فراصوت، امولسیون، خواص رئولوژیکی پایا، خواص رئولوژیکی دینامیک

*مسئول مکاتبات: ayaseh@tabrizu.ac.ir

خواص قوام دهنگی و ژل کنندگی هیدروکلولئیدها سبب استفاده گسترده آن‌ها در بررسی خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌های روغن در آب شده است و این مورد در پایداری امولسیون‌های حاصل مؤثر است [۸]. از خواص رئولوژیکی پایا جهت بررسی خصوصیات رئولوژیکی مستقل از زمان و وابسته به زمان امولسیون‌ها استفاده می‌گردد. اغلب امولسیون‌ها رفتار غیر نیوتینی را از خود نشان می‌دهند [۹]. بررسی خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌ها در کنترل کیفیت این مواد در طول فرآیند، انتقال و نگهداری حائز اهمیت است. از طرف دیگر، آزمون‌های رئولوژیکی به تولید کننده این امکان را می‌دهد که محصول با قوام کافی و بافت مناسب تولید کند [۱۰]. رئولوژی فاز پیوسته، ماهیت قطرات و ماهیت برهم‌کنش‌های قطره - قطره به عنوان عواملی هستند که رئولوژی امولسیون‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۱]. مدل‌های مختلفی همچون قانون توان، مدل بینگهام، مدل هرشل بالکلی، مدل کاسون، مدل کارائی و مدل هینز برای توصیف رفتار روان شوندگی با برش امولسیون‌های غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲]. همچنین، مدل‌های ولتمن، فیگونی-شومارکر و تنو-بوگر برای بررسی رفتار تیکسوتروپیک امولسیون‌ها استفاده می‌شوند. بررسی خواص رئولوژیکی دینامیک امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنج برای تعیین پارامترهایی همچون مدول الاستیک (G') و مدول ویسکوز (G'') می‌باشد. این دو پارامتر تشکیل دهنده پارامتر دیگری به نام مدول کمپلکس (G^*) می‌باشند. همچنین، برای ارزیابی رفتار شبه مایع و شبیه جامد امولسیون‌ها از تانژانت افت ($\tan\delta$) استفاده می‌گردد [۱۳ و ۱۴]. در این تحقیق، جهت افزایش پایداری و تغییر خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌های دارای روغن آفتابگردان، از صمغ دانه بارهنج استفاده گردید. انتخاب روغن آفتابگردان به دلیل خصوصیات ظاهری مناسب و غنی بودن از اسیدهای چرب امگا ۶ و آنتی اکسیدان انجام گرفت [۱۵]. هدف اصلی این مقاله، بررسی تأثیر صمغ دانه بارهنج بر خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌های روغن در آب حاوی روغن آفتابگردان (۱۵٪ حجمی - حجمی) می‌باشد.

۱- مقدمه

امولسیون یک سیستم دو فازی متشکل از دو مایع غیر قابل امتزاج است که یکی از آن‌ها به صورت فاز پراکنده در فاز دیگر واقع شده است. امولسیون‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: امولسیون‌های روغن در آب (O/W) و امولسیون‌های آب در روغن (W/O). امولسیون‌ها به طور طبیعی از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند و افزودن امولسیفايرها و پایدارکننده‌ها سبب پایداری امولسیون‌ها در طول نگهداری می‌شود [۱]. امولسیفايرها ترکیبات فعال سطحی هستند که قادر به تجمع در لایه بین سطحی روغن - آب بوده و از انبوهش یا هم‌آمixinن قطرات ممانعت می‌کنند. در مقابل، پایدارکننده‌ها، بیومولکول‌های با وزن مولکولی بالا هستند که پایداری امولسیون را با افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته یا ایجاد ساختار ژل مانند بهبود می‌بخشند که سبب کاهش و یا توقف حرکت قطرات می‌گردد [۲]. هیدروکلولئیدها، بیوپلیمرهای پلی‌ساقاریدی یا پروتئینی هیدروفیلیک یا آمفی فیلیک با خصوصیات عملکرایی همچون قوام دهنگی، ژل کنندگی و پایدار کنندگی هستند که به طور وسیع در محصولات غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. پلی‌ساقاریدها بیشتر عوامل پایدار کننده هستند در حالی که بعضی از آن‌ها می‌توانند به عنوان عامل فعال سطحی عمل کرده و دارای خواص امولسیفايري و کف کنندگی باشند [۴]. فعالیت سطحی پلی‌ساقاریدها می‌تواند به دلیل وجود گروه هیدروفوبیک مانند متیل یا استیل در ساختار پلی‌ساقارید باشد (مانند صمغ تراگاکانت، پکتین، نشاسته‌های تغییر یافته و سلولزهای تغییر یافته) یا می‌تواند به دلیل وجود جزء پروتئینی در ساختار پلی‌ساقارید باشد (مانند صمغ عربی) [۵]. به دلیل افزایش تقاضا برای استفاده از هیدروکلولئیدها در سال‌های اخیر، معرفی منابع هیدروکلولئیدی جدید با خصوصیات کاربردی مناسب به یکی از دغدغه‌های اصلی محققان شیمی مواد غذایی تبدیل شده است [۶]. دانه بارهنج با نام علمی *Plantaginaceae* زیرگروه خانواده *Plantago major L.* می‌باشد که به صورت وسیع در جهان و به ویژه ایران کشت می‌شود. به طور سنتی، از این دانه به عنوان بهبود دهنده زخم، تقویت کننده سیستم ایمنی و آنتی‌اکسیدان استفاده می‌شود [۷].

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده سازی نمونه

دانه‌های بارهنگ استفاده شده در این تحقیق از بازار محلی تبریز خریداری شده و پس از بسته بندی در ظروف پلاستیکی، تا زمان استفاده در جای خشک و خنک نگهداری شدند. همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق درجه دارای آنالیتیکال بودند.

۲-۲- استخراج صمع دانه بارهنگ با پیش تیمار فراصوت

ابتدا برای تمیز کردن دانه‌های بارهنگ، این دانه‌ها به صورت کامل در آب مقطر غوطه ور شدند و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط گشتند. سپس دانه‌های تمیز شده، به نسبت ۱ به ۱۰ با آب مقطر مخلوط شدند تا فرآیند سونیکاسیون صورت گیرد. برای اعمال پیش تیمار فراصوت، از دستگاه فراصوت پررب (فایپن، ایران) استفاده شد و ۳ متغیر توان فراصوت (۲۰۰ تا ۴۰۰ وات)، دمای فراصوت (۲۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان فراصوت (۱۵ تا ۳۰ دقیقه) به عنوان متغیرهای این فرآیند در نظر گرفته شدند که براساس بهینه‌سازی صورت گرفته با روش سطح پاسخ^۱ و طرح Box - Behnken، توان ۴۰۰ وات، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه حالت‌های بهینه این مرحله بودند. سپس، محلول آب و دانه فیلتر شده و دانه‌ها با آب مقطر حرارت داده شده (حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد) مخلوط شدند. ۳ متغیر نسبت دانه به آب مقطر (۱:۱۰ تا ۱:۲۰)، دمای استخراج (۵۵ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد) و زمان استخراج (۲۰ تا ۴۰ دقیقه) به عنوان متغیرهای مؤثر در مرحله استخراج در نظر گرفته شدند که براساس بهینه سازی صورت گرفته، نسبت دانه به آب مقطر ۱ به ۲۰، دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۰ دقیقه حالت‌های بهینه این مرحله بودند. پس از مخلوط شدن کامل دانه‌ها و آب مقطر در دما و زمان مشخص، از یک اکستراکتور مجهر به صفحه چرخنده (پارس خزر، ایران) جهت جدا سازی موسیله از دانه‌ها استفاده شد. سپس، عمل فیلتراسیون صورت گرفت. در مرحله بعد، از اتانول ۹۶٪ به نسبت ۱ به ۳

۲-۳- تولید امولسیون

برای تهیه فاز آبی محلول‌های امولسیونی حاوی صمع دانه بارهنگ، ۳ غلاظت ۰/۳، ۰/۵ و ۱٪ وزنی - حجمی صمع دانه بارهنگ در ۱۰۰ سی سی آب مقطر تهیه شد (در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت). سپس، محلول‌های حاصل به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرار داده شدند تا عمل هیدراسیون به صورت کامل انجام گیرد. برای تهیه فاز روغنی، روغن آفتتابگردان ۱۵٪ حجمی - حجمی به صورت آرام و تدریجی به فاز آبی افزوده شد تا یک امولسیون درشت تشکیل شود. امولسیون اولیه تشکیل شده در ۲۰۰۰۰ دور در دقیقه با هموژنائزر اولتراتوراکس (IKA - WERKEE) آلمان) برای ۶ دقیقه در سیکل‌های هموژنیزاسیون (۱ دقیقه) - استراحت (۲ دقیقه) هموژن شد [۱۸].

۲-۴- اندازه گیری خواص رئولوژیکی

اندازه گیری خواص رئولوژیکی امولسیون‌های حاوی صمع دانه بارهنگ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط دستگاه رئومتر Anton Paar Physica MCR 301 قطر ۵۰ میلی‌متر، اندازه گپ ۰/۲۰۶ میلی‌متر و زاویه ۴ درجه مجهز به سیستم کنترل دمایی و با پررب استوانه‌ای هم مرکز انجام شد [۱۹].

۲-۵- خواص رئولوژیکی پایا^۲

۲-۱-۵- رابطه تنش برشی^۳ - سرعت برشی^۴

2. Steady shear flow
3. Shear stress
4. Shear rate

1. Response surface methodology (RSM)

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s^{-1})، k_C ضریب قوام کاسون ($Pa.s^n$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa) می‌باشد [۲۴].

$$\text{مدل میزراei - بیرک}^{12} \quad (5)$$

$\sigma^{0.5} = k_M (\gamma)^{n_M} + \sigma_0^{0.5}$ در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s^{-1})، k_M ضریب قوام میزراei - بیرک ($Pa.s^n$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa) می‌باشد [۲۵].

$$\text{مدل هینز}^{13}$$

$$\sigma^{\frac{2}{3}} = k_H (\gamma)^{\frac{2}{3}} + \sigma_0^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s^{-1})، k_H ضریب قوام هینز ($Pa.s^n$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa) می‌باشد [۲۶].

۲-۵-۲- رابطه ویسکوزیته ظاهري¹⁴ - سرعت برشی
برازش داده‌های ویسکوزیته ظاهري - سرعت برشی با مدل زیر صورت گرفت [۲۷].

$$\text{مدل کارائی}^{15}$$

$$\eta_a = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{[1 + (\gamma / \gamma_c)^2]^m} \quad (7)$$

در این معادله، η_a ویسکوزیته ظاهري ($Pa.s$)، η_0 ویسکوزیته نیوتیني اوليه ($Pa.s$)، η_{∞} ویسکوزیته بي نهايت ($Pa.s$)، γ_c نشان دهنده سرعت برشی بحراني (s^{-1})، γ سرعت برشی و m نشان دهنده درجه روان شوندگی با برش می‌باشد [۲۸].

۲-۵-۳- رابطه تنش برشی - زمان

برای بررسی خواص رئولوژیکی وابسته به زمان، سرعت برشی ثابت (s^{-1}) در نظر گرفته شد و تنش برشی به عنوان تابعی از زمان در نظر گرفته شد و داده‌های تنش برشی - زمان با مدل‌های زیر برآورد شدند [۲۹].

$$\text{مدل ولمن}^{16}$$

تعیین خواص رئولوژیکی پایا امولسیون‌های حاوی صمغ دانه باهنج در سرعت‌های برشی s^{-1} - ۱ - ۱۰۰ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. برای این منظور، پارامترهای تنش برشی به صورت مستقیم و پیوسته در سرعت‌های برشی ۱ تا ۱۰۰ s^{-1} در منحنی صعودی و ۱۰۰ تا ۱ s^{-1} در منحنی نزولی و ثبت ۷۱ نقطه اندازه گیری شدند که ۳۳ نقطه مربوط به منحنی صعودی، ۳۳ نقطه مربوط به منحنی نزولی و ۵ نقطه مربوط به قسمت استراحت در سرعت برشی s^{-1} ۱۰۰ است. داده‌های تنش برشی - سرعت برشی با مدل‌های زیر برآورد شدند [۲۰]:

قانون توان^۵

$$\sigma = k(\gamma)^{n_p} \quad (1)$$

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s^{-1})، k ضریب قوام⁶ ($Pa.s^n$) و n نشان دهنده شاخص رفتار جریان⁷ (بدون بعد) می‌باشد [۲۱].

مدل بینگهام⁸

$$\sigma = k_B \gamma + \sigma_{0B} \quad (2)$$

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s^{-1})، k_B ضریب قوام بینگهام ($Pa.s^n$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم⁹ (Pa) می‌باشد [۲۲].

مدل هرشل بالکلی¹⁰

$$\sigma = k_H (\gamma)^{n_H} + \sigma_{0H} \quad (3)$$

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s^{-1})، k_H ضریب قوام هرشل بالکلی ($Pa.s^n$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa) می‌باشد [۲۳].

مدل کاسون¹¹

$$(4)$$

$$\sigma^{0.5} = k_C (\gamma)^{0.5} + \sigma_0^{0.5}$$

5. Power law

6. Consistency coefficient

7. Flow behavior index

8. Bingham model

9. Yield stress

10. Herschel – Bulkley model

11. Casson model

12. Mizrahi – Berk model

13. Heinz model

14. Apparent viscosity

15. Carraeu model

16. Weltman model

Rheoplus (32/ version V3.40) قرار گرفتند. جهت بررسی نتایج از نرم افزار $\sigma = A + B \ln(t)$ (۸)

۷-۲- آنالیز آماری

داده‌های رئولوژیکی توسط Rheoplus، نرم افزار ویژه دستگاه رئومتر تعزیه و تحلیل گردید. برای تعیین پارامترهای مدل، کارآیی مدل و مقایسه بین مدل‌های رئولوژیکی مختلف، ضریب تبیین (R^2) و مریع خطای استاندارد که توسط میانگین ریشه مریع خطای (RMSE) $\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$ نشان داده می‌شود، از نرم افزار Matlab (R2014a) استفاده شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- خواص رئولوژیکی پایا

۳-۱-۱- داده‌های سرعت برشی - تنش برشی

عامل اصلی پایداری هیدروکلورئیدها در سیستم‌های امولسیونی از طریق اصلاح ویسکوزیته فاز آبی است. علاوه بر این، پایداری ماده غذایی طی نگهداری طولانی مدت و احساسی که بافت مواد غذایی در دهان ایجاد می‌کنند، تحت تأثیر رفتار رئولوژیکی محصول است و از نظر پذیرش مصرف کننده اهمیت دارد [۱۸]. همان طور که در نمودار شماره ۱ هم مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار صمغ از ۰/۳٪ تا ۱٪ وزنی - حجمی، ویسکوزیته امولسیون-ها افزایش پیدا می‌کند. هم چنین، با افزایش سرعت برشی، ویسکوزیته ظاهری کاهش پیدا می‌کند که نشان دهنده رفتار روان شوندگی با برش در امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنگ با مقادیر مختلف (۰/۳٪، ۰/۵٪ و ۰/۱٪ وزنی - حجمی) می‌باشد. رفتار روان شوندگی با برش یکی از خصوصیات مهم در فرمولاسیون امولسیون‌های روغن در آب است، زیرا کاهش ویسکوزیته ظاهری در فرآیندهایی با تنش برشی بالا مانند پمپ کردن و پر کردن منجر به سهولت فرآیند می‌گردد و در هنگام مصرف با افزایش ویسکوزیته ظاهری محصول احساس دهانی مطلوبی ایجاد می‌کند. هم‌چنین، این رفتار منجر به بهبود پراکنده‌گی ذرات روغن در فاز مایع شده و از به هم چسبیدن ذرات روغن و دو فاز شدن آن‌ها طی نگهداری جلوگیری می‌کند [۳۵]. برآنش داده‌های سرعت برشی - تنش برشی با مدل‌های قانون توان،

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، t ، زمان (s)، A، ضریب تنش برشی اولیه و B نشان دهنده ضریب شکست ساختاری تیکسوتروپیک با زمان است [۳۰] $\sigma = \sigma_e + (\sigma_i - \sigma_e) \exp(-kt)$ (۹)

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، σ_e ، تنش اولیه (Pa)، σ_i ، تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک جامد بعد از گذشت زمان t (s)، k، ثابت سیستیک تخریب ساختاری و t، نشان دهنده زمان است [۳۱].

۳-۱-۲- مدل تئو - بوگر

$$\sigma = \sigma_e + \frac{\sigma_i - \sigma_e}{1 + kt} \quad (10)$$

در این معادله، σ ، تنش برشی (Pa)، σ_e ، تنش اولیه (Pa)، σ_i ، تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک جامد بعد از گذشت زمان t (s)، k، ثابت سیستیک تخریب ساختاری و t، نشان دهنده زمان است [۳۲].

۴-۶-۲- خواص رئولوژیکی دینامیک

برای تعیین خصوصیات ویسکوالاستیک امولسیون‌ها، محاسبات خواص رئولوژیکی دینامیک صورت گرفت که این بخش خود به ۲ بخش مجزا به صورت زیر تقسیم می‌شود:

۴-۶-۲-۱- آزمون رویش کرنش

آزمون کرنش متغیر در فرکانس ثابت ۱ هرتز و در دامنه سرعت برشی ۰/۱٪ تا ۱۰٪ برای تمامی نمونه‌ها به منظور تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی G' انجام گرفت. جهت بررسی نتایج از نرم افزار Rheoplus (32/ version V3.40) استفاده شد [۳۳].

۴-۶-۲-۲- آزمون رویش فرکانس

آزمون فرکانس متغیر در دامنه فرکانس زاویه‌ای ۰/۱٪ تا ۱۰۰٪ و سرعت برشی ثابت ۱٪ انجام شد. مدول‌های ذخیره (G') و تاثرانت افت (tanδ) در این قسمت مورد بررسی

17. Figuni – Shoemaker model

18. Tiu – Boger model

19. Dynamic rheology

20. Strain sweep

21. Linear viscoelastic region (LVR)

22. Frequency sweep

هرشل بالکلی، بینگهام، هینز، کاسون و میزراهی - بیرک صورت گرفت که در جدول ۱ مشاهده می‌گردد.

Table 1 The parameters of shear rate – shear stress based rheological models for the emulsions containing PMS gum

Models	0.3%	0.5%	1%
Power law model			
$k_p(\text{Pa.s}^n)$	0.06344	0.0648	0.5013
n_p	0.8102	0.8077	0.6619
R^2	0.9999	1	0.9996
RMSE	0.006752	0.0046	0.05716
Bingham model			
$\sigma_0(\text{Pa})$	0.1859	0.1941	0.9508
$k_B(\text{Pa.sn})$	0.02543	0.0256	0.09618
R^2	0.994	0.9947	0.9761
RMSE	0.06037	0.0573	0.4615
Herschel – Bulkley model			
$\sigma_0(\text{Pa})$	0.0112	0.0557	0.1929
$k_H(\text{Pa.sn})$	0.06574	0.0766	0.5646
n_H	0.8032	0.7111	0.6395
R^2	0.9999	1	0.9999
RMSE	0.006279	0.0045	0.04173
Casson model			
$\sigma_0(\text{Pa})$	0.6692	0.6697	0.931
$k_C(\text{Pa.sn})$	0.0006988	0.000715	0.01089
R^2	0.992	0.9935	0.97
RMSE	0.1999	0.1843	1.085
Mizrahi – Berk model			
$\sigma_0(\text{Pa})$	0.03723	0.06927	0.907
$k_M(\text{Pa.sn})$	0.004512	0.003927	0.3115
n_M	0.595	0.360	0.276
R^2	0.9999	0.9999	0.9985
RMSE	0.01196	0.01326	0.2778
Heinz model			
$\sigma_0(\text{Pa})$	0.6961	0.7137	0.9532
$k_H(\text{Pa.sn})$	0.08334	0.08348	0.1962
R^2	0.9954	0.9953	0.9784
RMSE	0.03428	0.03479	0.1765

با وزن مولکولی در ارتباط باشد، چون مقادیر وزن مولکولی نقش بسیار مهمی در ویسکوزیته محلول‌های صمغ و امولسیون‌های حاوی آن‌ها دارد [۳۷]. برآش داده‌های تنش برشی – سرعت برشی امولسیون‌ها با مدل بینگهام پارامتر جدیدی به نام تنش تسليم را معرفی کرد. تنش تسليم نقش بسیار مهمی را در ثبات و در کنار هم ماندن اجزای مختلف ماده غذایی ایفا می‌کند [۳۸]. سیستم‌های کلوبیدی دارای شبکه سه بعدی ساختار ژل مانند پلی‌ساقارید اغلب باعث ایجاد تنش تسليم می‌شود که در مقادیر کمتر از آن مانند یک جامد الاستیک و بیشتر از آن مانند یک مایع ویسکوز عمل می‌کند [۳۹]. تنش تسليم باعث پایداری

همه مدل‌های مورد بررسی دارای میزان R^2 بالا (۰/۹۷ – ۰/۹۷) و RMSE پایین (۰/۰۴۶ – ۰/۰۸۵) بود. براساس قانون توان، همه امولسیون‌های مورد بررسی رفتار روان شوندگی با برش را از خود نشان دادند که این امر را می‌توان از مقادیر شاخص جریان (n_p) استنباط کرد که در همه نمونه‌ها این مقدار کمتر از ۱ بود [۳۶]. لازم به توضیح است که با افزایش مقدار صمغ از ۰/۰۳ به ۰/۶۶٪ وزنی – حجمی، مقادیر شاخص جریان از ۰/۰۱۰ به ۰/۰۶۳٪ کاهش یافت. با افزایش مقدار صمغ از ۰/۰۳٪ به ۱٪ وزنی – حجمی، مقادیر ضریب قوام (k) حاصل از قانون توان از ۰/۰۶۳ به ۰/۰۵۰ Pa.Sⁿ رسید. مقادیر ضریب قوام بالاتر می‌تواند

روی رفتار جریانی امولسیون‌ها مؤثر بود. افزایش مقدار صمغ زantan سبب افزایش ضریب قوام در قانون توان و کاهش ساخته جریان شد [۴۱]. نتایج برآزش داده‌های تنش برشی - سرعت برشی نشان داد که مدل هرشل بالکلی به دلیل داشتن مقادیر R^2 بالا (۰/۹۹ - ۰/۹۷) و مقادیر RMSE پایین (۰/۰۴۱۷۳ - ۰/۰۰۶۲۷۹) مناسب ترین مدل جهت برآزش این داده‌ها می‌باشد که در جدول ۱ آورده شده است.

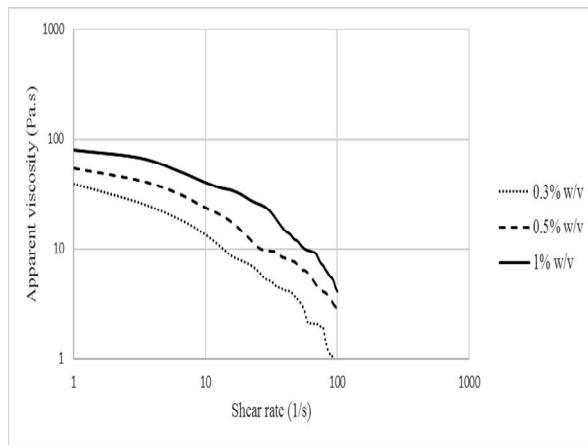


Fig 1 Apparent viscosity of emulsions containing PMS gum as a function of shear rate ($1 - 100 \text{ s}^{-1}$)

۲-۱-۳- داده‌های ویسکوزیته ظاهری - سرعت برشی
همانطور که در بخش قبل بیان شد، امولسیون‌های حاوی صمغ زantan بارهنج رفتار روان شوندگی با برش را از خود نشان دادند که چنین امولسیون‌های غذایی دارای هیدروکلولئید با رفتار روان شوندگی با برش در گستره سرعت برشی، ۳ نوع رفتار قابل پیش‌بینی است [۱۸]: (۱) در سرعت‌های برشی پایین، رفتار نیوتونی نمایان می‌گردد (ناحیه نیوتونی پایینی) و ویسکوزیته در این ناحیه را ویسکوزیته برشی صفر (۰) می‌نامند (۲) در سرعت‌های برشی متوسط با افزایش سرعت برشی، ویسکوزیته کاهش پیدا می‌کند (رفتار روان شوندگی با برش) (۳) در سرعت‌های برشی بالا دوباره رفتار نیوتونی ظاهر می‌شود و ویسکوزیته در این ناحیه، ویسکوزیته بی‌نهایت (∞) نامیده می‌شود. برای برآزش داده‌های ویسکوزیته ظاهری - سرعت برشی از مدل کارائی استفاده گردید (جدول ۲).

امولسیون‌های غذایی تحت تنش پایین می‌شود (به طور مثال، طی نگهداری و حمل و نقل که تنش اعمال شده معمولاً کمتر از تنش تسلیم است). در سیستم‌های امولسیونی دارای تنش تسلیم پدیده خامه‌ای شدن مهار می‌شود، زیرا تنش اعمال شده از طرف قطره برای حرکت از طریق فاز پیوسته کمتر از تنش تسلیم است. با افزایش مقدار صمغ از $0/0/۳\%$ به $0/1\%$ وزنی - حجمی، مقادیر تنش تسلیم بینگهام (σ_{0B}) و ضریب قوام بینگهام (k_B) از $0/۱۸۵$ به $0/۰۹۰$ و $0/۰۲۵$ به $0/۰۹۶ \text{ Pa.s}^n$ افزایش پیدا کرد. با عبور جریان از تنش تسلیم، مدل بینگهام رفتار نیوتونی را از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل، نمی‌تواند در تعیین رفتار جریان امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنج نقش قابل توجهی داشته باشد. در مقدار صمغ $0/1\%$ وزنی - حجمی، مدل‌های کاسون و هینز با $0/۹۷ R^2$ و $0/۰۸۵$ RMSE و $0/۱۷۶$ و $0/۰۸۵$ توانایی کمتری در برآزش داده‌ها نسبت به مدل‌های هرشل بالکلی و میزرانی - بیرک نشان دادند. مدل‌های هرشل بالکلی و میزرانی - بیرک توانایی بالایی در تعیین رفتار جریان امولسیون‌های حاصل از صمغ دانه بارهنج با غلط است (۱٪ نشان دادند (با $0/۹۹ R^2$ و $0/۰۹۹$ RMSE با غلط است با $0/۰۴۱\%$ نشان دادند (با $0/۰۷۷ R^2$ و $0/۰۷۷$). همانطور که در مدل‌های دارای تنش تسلیم مشاهده می‌گردد، امولسیون‌های حاوی $0/1\%$ وزنی - حجمی صمغ دانه بارهنج، بالاترین تنش تسلیم را از خود نشان دادند که نمایانگر پایداری بالای این نمونه‌ها در مقابل خامه‌ای شدن می‌باشد. در طرف دیگر، امولسیون‌های حاوی $0/۰/۳\%$ و $0/۰/۵\%$ وزنی - حجمی از صمغ دانه بارهنج، تنش تسلیم پایین‌تری را نشان دادند که به ساختار ژل ضعیفتر و یا اندازه قطرات بزرگتر آنها ارتباط دارد [۳۹]. نتایج پژوهش‌های پیشین نشان داد که برای برآزش داده‌های تنش برشی - سرعت برشی امولسیون‌های حاوی صمغ دانه ریحان، مدل هرشل بالکلی به دلیل $0/۹۹ R^2$ و RMSE کمتر از $0/۰۴۲$ ، مناسب‌ترین مدل بود [۱۸]. سماواتی و همکاران (۲۰۱۲) داده‌های تنش برشی - سرعت برشی امولسیون‌های حاوی صمغ تراگاکانت را مورد بررسی قرار دادند و قانون توان را به عنوان مناسب‌ترین مدل جهت برآزش انتخاب کردند [۴۰]. نتایج تحقیق Krstonosic و همکاران (۲۰۱۵) روی امولسیون‌های حاوی صمغ زantan نشان داد که همه امولسیون‌ها رفتار روان شوندگی با برش داشتند و وجود صمغ زantan (حتی در غلط‌های کم) در نمونه‌ها به طور معنی‌داری

Table 2 Shear rate – apparent viscosity rheological parameters of the emulsions containing PMS gum

Models	0.3%	0.5%	1%
Carraeu model			
η_0 (Pa.s)	336.8	583.2	608.2
γ_c (s-1)	0.323	0.00075	0.00064
m	0.1499	0.1333	0.1085
R ²	0.9811	0.9973	0.9986
RMSE	0.156	0.8623	0.441

تیکسوتروپی به عنوان ویژگی مهم سیالات غیر نیوتینی به حساب می‌آید که به صورت کاهش در ویسکوزیته با افزایش زمان تعریف می‌گردد و تغییر شکل ایجاد شده در نتیجه این رفتار با حذف تنش دوباره به حالت قبلی بر می‌گردد [۴۳]. نمودار ۲ خصوصیات رئولوژیکی وابسته به زمان امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنگ را نشان می‌دهد. ویسکوزیته امولسیون‌ها با مقدار صمغ متفاوت (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۱ وزنی - حجمی) با گذشت زمان کاهش پیدا می‌کند، اما این کاهش کم است و نشان می‌دهد که امولسیون‌ها به طور کامل رفتار تیکسوتروپیک را از خود نشان نمی‌دهند. لازم به ذکر است که رفتار تیکسوتروپی امولسیون‌ها با شکسته شدن توده‌های قطرات یا از بین رفتگ شیکه به هم پیوسته هیدروکلولئید به دلیل تنش وارد شده در ارتباط است که سبب کاهش ویسکوزیته می‌گردد [۴۴] برای محاسبه خواص رئولوژیکی وابسته به زمان باید دقت کافی صورت گیرد که علت آن ایجاد تغییرات غیر قابل پیش‌بینی در ساختار محلول هنگام انجام آزمون با ویسکومتر و انتقال آن می‌باشد. پس مانند (هیسترسیس) بین منحنی رفت و منحنی برگشت در نمودار تنش برشی - سرعت برشی مشاهده می‌شود که نشان دهنده رفتار وابسته به زمان است. جهت اندازه گیری مساحت لوپ هیسترسیس از نرم افزار Rheoplus ویژه دستگاه رئومتر استفاده شد. مساحت لوپ هیسترسیس به عنوان یک شاخص برای مقایسه کیفی به کار برده می‌شود زیرا میزان انرژی مورد نیاز برای تخریب جزئی ساختار ماده غذایی، متناسب با مساحت لوپ هیسترسیس است. مساحت لوپ هیسترسیس برای امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنگ با مقدار صمغ ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۱ وزنی - حجمی به ترتیب ۱/۸۴، ۴/۴۲ و ۱۵/۶۳ Pa/s به دست آمد.

از آنجایی که مقادیر ویسکوزیته بی نهایت دسپرسیون‌های غذایی به صورت معمول پایین است، لذا محاسبه آن‌ها دشوار است. برای همین، جهت جلوگیری از خطاهای احتمالی در محاسبات پارامترهای رئولوژیکی در این مدل، مقادیر ویسکوزیته بی نهایت در نظر گرفته نمی‌شود و قابل اغماس خواهد بود [۹]. با افزایش مقدار صمغ از ۰/۳ به ۱٪، مقادیر ویسکوزیته اولیه (ویسکوزیته صفر) امولسیون‌ها از ۳۳۶/۸ به ۶۰۸/۲ Pa رسید. به طور معمول، سرعت برشی بحرانی (۰/۵) در مدل کارائی تعیین کننده پایان بخش نیوتینی و شروع رفتار روان شوندگی با برش می‌باشد. این پارامتر با افزایش مقدار صمغ از ۰/۳ به ۱٪ از ۰/۳۲۳ به ۰/۰۰۰۶۴ S⁻¹ رسید. پارامتر m عدد بدون بعدی است که نشان دهنده درجه روان شوندگی با برش می‌باشد و مقادیر آن با افزایش مقدار صمغ، از ۰/۱۴۹ به ۰/۱۰۸ رسید. نتایج برآش داده‌های ویسکوزیته ظاهری - سرعت برشی نشان داد که مدل کارائی دارای مقادیر R² بالا (۰/۹۸ - ۰/۹۹) و RMSE پایین (۰/۸۶۲ - ۰/۱۵۶) می‌باشد که در جدول ۲ نشان داده شده است. دلایل اصلی رفتار روان شوندگی با برش امولسیون‌ها می‌تواند مربوط به شکسته شدن توده‌های قطرات موجود در امولسیون و از بین رفتگ برهمکنش‌های فیزیکی در طول اعمال تنش باشد که سبب کاهش میزان ویسکوزیته می‌گردد [۴۲]. سمواستانی و همکاران (۲۰۱۲) برای برآش داده‌های سرعت برشی - ویسکوزیته ظاهری امولسیون‌های حاوی صمغ تراگاکانت از میان مدل‌های کراس و الیس، مدل کراس را به دلیل R² بالا و RMSE پایین انتخاب کردند. همچنین آن‌ها علت رفتار روان شوندگی با برش را در این امولسیون‌ها، شکسته شدن توده‌های قطرات و رفتار غیرنیوتینی فاز پیوسته تعیین کردند [۴۰].

۳-۱-۳- داده‌های تنش برشی - زمان

ترتیب از ۱/۴۱۹ به ۶/۵۷۷ Pa و از ۱/۴۵ به ۶/۶۲۲ Pa افزایش یافت. مقادیر ثابت سیستیک تخریب ساختاری (k) در این مدل با افزایش مقدار صمغ از ۰/۰۷۲ به ۰/۰۵۳ کاهش یافت. همانند دو مدل بررسی شده، مدل تنو - بوگر نیز برای بررسی خواص رئولوژیکی وابسته به زمان استفاده گردید. مقادیر تنش اولیه (σ_i) و تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک بعد از گذشت زمان (σ_e) با افزایش مقدار صمغ از ۰/۰۳ به ۰/۰۱٪ وزنی - حجمی به ترتیب از ۰/۹۷۲ به ۰/۹۸۵ Pa و از ۱/۴۵۳ به ۶/۵۸۱ Pa افزایش یافت. هم چنان، مقادیر ثابت سیستیک تخریب ساختاری (k) در این مدل با افزایش مقدار صمغ از ۰/۹۹۲ به ۰/۳۱۷ کاهش یافت. نتایج برازش داده‌های تنش برشی - زمان نشان داد که مدل تنو - بوگر به دلیل داشتن مقادیر R^2 بالاتر (۰/۹۸ - ۰/۹۳) و پایین تر (۰/۰۰۱۹ - ۰/۰۰۱۲) بهترین مدل می‌باشد که در جدول ۳ آورده شده است.

Table 3 Shear stress – time rheological parameters of emulsions containing PMS gum

Models	0.3%	0.5%	1%
Weltman model			
A (Pa)	1.424	1.524	6.515
-B (Pa)	0.005901	0.006238	0.01299
R^2	0.8601	0.8782	0.8859
RMSE	0.002768	0.003588	0.005662
Figuni – Shoemaker model			
σ_i (Pa)	1.419	1.526	6.577
σ_e (Pa)	1.450	1.543	6.622
k (s^{-1})	0.07297	0.01803	0.005333
R2	0.9109	0.8602	0.8117
RMSE	0.001736	0.002533	0.008211
Tiu – Bugar model			
σ_i (Pa)	0.9728	1.417	6.385
σ_e (Pa)	1.453	1.551	6.581
k (s^{-1})	0.9929	0.3287	0.3171
R2	0.9872	0.9608	0.9399
RMSE	0.001953	0.001592	0.001206

رئولوژیکی وابسته به زمان به دلیل R^2 بالاتر و RMSE پایین تر مناسب می‌باشد [۴۵].

همانطور که پیش‌بینی می‌شد با افزایش مقدار صمغ، پس‌ماند (هیستریس) افزایش یافت.

برای بررسی خواص تیکسوتروپی و رئوپکتیکی امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنگ، سه مدل ولمن، تنو - بوگر و فیگونی - شومارکر مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۳). به طور معمول، در امولسیون‌های با رفتار تیکسوتروپیک، مقادیر ضربی شکست ساختاری با زمان (B) در مدل ولمن، منفی و در امولسیون‌های با رفتار رئوپکتیک، مثبت است. مقادیر این پارامتر در امولسیون‌های با مقدار صمغ ۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۱٪ وزنی - حجمی، ۰/۰۰۵۹ و ۰/۰۱۲۹ و ۰/۰۰۶۲۳ به دست آمد. مدل دیگری که برای بررسی رفتار تیکسوتروپیک و نزول تنش وابسته به زمان مورد استفاده قرار گرفت، مدل فیگونی - شومارکر می‌باشد. مقادیر تنش اولیه (σ_i) و تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک بعد از گذشت زمان (σ_e) با افزایش مقدار صمغ از ۰/۰۳٪ به ۰/۱٪ وزنی - حجمی به

Singla و همکاران (۲۰۱۳) تحقیقی بر روی امولسیون‌های حاوی صمغ زانتان انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که مدل فیگونی - شومارکر از میان مدل‌های بررسی شده در خواص

آزمون روش فرکانس، تعیین محدوده خطی ضروری محسوب می‌شود. از محدوده ویسکوالاستیک خطی جهت تعیین ژلهای قوی از ضعیف استفاده می‌گردد. بیشتر بودن ناحیه ویسکوالاستیک خطی در امولسیون‌ها نشان دهنده پایداری بیشتر امولسیون در آزمون روش کرنش می‌باشد [۴۶]. همان‌طور که در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است، با انجام آزمون کرنش متغیر امکان تعیین دو ناحیه یعنی ناحیه ویسکوالاستیک خطی و ویسکوالاستیک غیر خطی، با افزایش درصد کرنش، مقادیر G' و G'' کاهش پیدا می‌کند [۴۷]. محدوده ناحیه ویسکوالاستیک خطی و پایان آن توسط کرنش بحرانی (٪) تعیین می‌گردد و تا زمان رسیدن به این محدوده، تغییر قابل توجهی در ساختار امولسیون پدید نمی‌آید. پارامترهای حاصل از آزمون روش کرنش شامل مدول الاستیک (G')، مدول ویسکوز (G'')، تانزانت افت، کرنش بحرانی و کرنشی که از آن به بعد جریان ایجاد می‌شود، در جدول ۴ آورده شده است. مقادیر کرنش بحرانی امولسیون‌های حاوی مقادیر متفاوت صمغ دانه بارهنج ۱ - ۰/۱٪ می‌باشد. مقادیر مدول ذخیره (G') امولسیون‌ها بالاتر از مدول ویسکوز (G'') در محدوده کرنش مورد بررسی می‌باشد (٪). بالاتر بودن مقادیر مدول الاستیک نسبت به مدول ویسکوز نشان دهنده رفتار جامدگون امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنج است. به عبارتی نشان می‌دهد که محلول‌های با مدول الاستیک بالاتر، برهمکنش‌های بیشتر و پایداری بیشتری در محدوده ویسکوالاستیک خطی نشان می‌دهند و محدوده ویسکوالاستیک خطی گستردگتری دارند.

Table 4 Strain sweep parameters of emulsions containing PMS gum (strain% = 0.1 – 10%, angular frequency: 1 rad/s, 25°C)

Concentration	G' (Pa) (Storage modulus)	G'' (Pa) (Loss modulus)	$\tan\delta$ (Yield strain)	γ_L (Pa) (flow point strain)	γ_f (Pa)
0.3%	8.27 ± 0.68	6.98 ± 0.38	0.84 ± 0.17	0.317 ± 0.41	0.464 ± 0.85
0.5%	19.55 ± 0.41	15.51 ± 0.44	0.79 ± 0.52	0.464 ± 0.78	0.682 ± 0.41
1%	28.48 ± 0.03	20.72 ± 0.12	0.72 ± 0.79	1.12 ± 0.04	1.46 ± 0.79

امولسیون می‌باشد. زمانی که تانزانت افت کمتر از ۱ باشد، رفتار الاستیک غالب است، در حالی که مقادیر تانزانت افت بالاتر از ۱

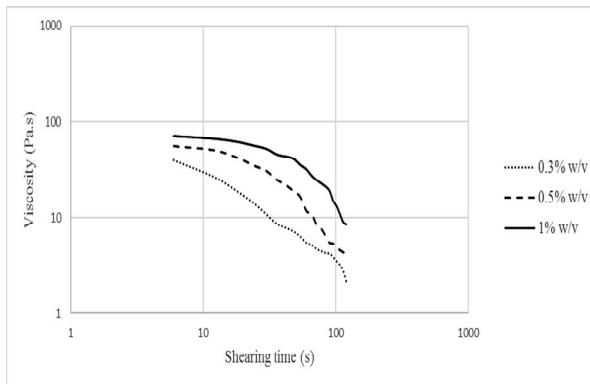


Fig 2 Viscosity of emulsions containing PMS gum as a function of shearing time (Shear rate 50 s⁻¹)

۲-۳-۱-۲-۳-۳ خواص رئولوژیکی دینامیک

انجام آزمون‌های ویسکوالاستیک زمانی ارزشمند و قابل تفسیر خواهد بود که در محدوده ویسکوالاستیک خطی انجام شوند. بنابراین تعیین مقدار کرنش یا تنشی که پایین‌تر از آن رفتار ماده خطی است، بسیار مهم خواهد بود. برای تعیین محدوده ویسکوالاستیک خطی امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنج با مقادیر متفاوت صمغ (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۱٪ وزنی - حجمی) در مقادیر فرکانس معین و پایین، منحنی‌های G' و G'' بر حسب افزایش دامنه کرنش (۱۰ - ۰/۱٪) رسم شد. توجه به این نکته مهم است که فرکانس زاویه‌ای در این آزمون، ثابت (۱ rad/s) و دما، ۲۵ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. مقدار کرنشی که در آن G' و G'' روند نزولی پیدا می‌کند، به عنوان حد نهایی محدوده خطی در نظر گرفته می‌شود. قبل از انجام سایر آزمون‌های نوسانی مانند

نسبت مدول ویسکوز به مدول الاستیک، تانزانت افت ($\tan\delta$) نامیده می‌شود که روشنی برای ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک

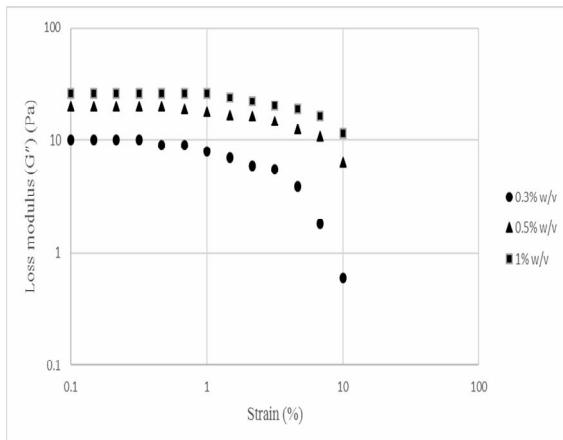


Fig 4 Strain sweep profile of emulsions containing PMS gum for loss modulus (G'') changes with different concentrations (Angular frequency: 1 rad/s, 25°C)

۲-۲-۳ آزمون فرکانس متغیر

آزمون رویش فرکانس، رایج ترین آزمون نوسانی است. در این آزمون، دامنه نوسان تنفس یا کرنش ورودی ثابت نگه داشته می‌شود، در حالی که فرکانس افزایش داده می‌شود. آزمون رویش فرکانس برای بررسی اثر افزودنی‌های مختلف (برای مثال، هیدروکلرولئیدها) و اثر فرآیندهای مختلف (برای مثال، همزدن و گرمایش) بر تغییر رفتار ویسکوالاستیک مواد به کار می‌رود. نتایج آزمون فرکانس متغیر امولسیون‌های حاوی مقادیر مختلف صمغ دانه بارهنج (۰/۰۳٪، ۰/۰۵٪ و ۱٪ وزنی - حجمی) در مقدار کرنش ثابت (۰/۰۱٪) و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در نمودارهای ۶ و ۷ نشان داده شده است. پارامترهای حاصل از آزمون فرکانس متغیر در جدول ۵ آورده شده است.

Table 5 Frequency sweep parameters of emulsions containing PMS gum (Angular frequency = 0.1 – 100%, strain%: 0.01%, 25°C)

Concentration	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan\delta$	η^* (Pa.s)	Slope of η^* -f
0.3%	32.85 ± 0.74	22.00 ± 0.14	0.66 ± 0.41	5.67 ± 0.35	-0.58 ± 0.12
0.5%	39.85 ± 0.41	25.50 ± 0.79	0.63 ± 0.79	6.81 ± 0.46	-0.63 ± 0.78
1%	48.85 ± 0.69	27.92 ± 0.08	0.60 ± 0.88	9.26 ± 0.05	-0.75 ± 0.09

این قابلیت با افزایش مقدار صمغ، افزایش می‌یابد. آزمون فرکانس متغیر چهار نوع سیستم را می‌تواند شناسایی کند: محلول‌های رقیق، محلول‌های غلیظ، ژلهای ضعیف و ژلهای قوی. برای ژلهای ضعیف، در محدوده فرکانس اعمال شده، مقدار مدول

نشان دهنده رفتار ویسکوز می‌باشد. مقادیر تانژانت افت بین ۰/۱ و ۱ به این معنی است که امولسیون‌ها ژل واقعی نیستند و ساختاری بین یک بیopolymer با غلظت بالا و ژل واقعی دارند [۴۸]. همان طور که در جدول ۴ نیز مشاهده می‌گردد، مقادیر تانژانت افت امولسیون‌ها با مقادیر صمغ ۰/۳٪ و ۰/۵٪ وزنی - حجمی به ترتیب ۰/۸۴٪ و ۰/۷۹٪ و ۰/۷۲٪ می‌باشد که کمتر از ۱٪ بیشتر از ۰/۱٪ است که نشان می‌دهد این امولسیون‌ها دارای رفتار الاستیک می‌باشند و قابلیت تشکیل ژل ضعیف را دارند که رفتار معمول امولسیون‌های حاوی هیدروکلرولئید است [۴۸]. با افزایش درصد کرنش، مقادیر G' و G'' کاهش پیدا کرده و برهم‌کش‌های موجود در ساختار جامدگون امولسیون شکسته می‌شود که در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

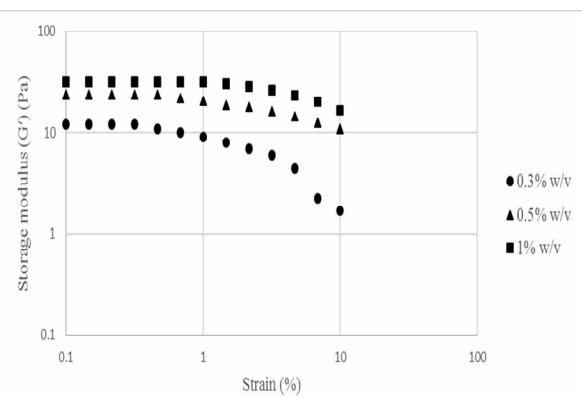


Fig 3 Strain sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') changes with different concentrations (Angular frequency: 1 rad/s, 25°C)

مقادیر مدول الاستیک (G') امولسیون‌ها در محدوده فرکانس اعمال شده (۰/۱ – ۱۰۰ هرتز) بالاتر از مدول ویسکوز (G'') می‌باشد و هیچ نقطه تقاطعی مشاهده نمی‌گردد. در نتیجه، می‌توان گفت همه امولسیون‌ها دارای قابلیت تشکیل ژل ضعیف هستند که

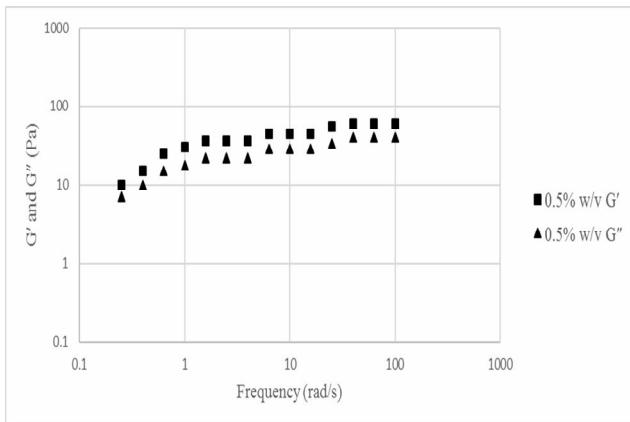


Fig 6 Frequency sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') for 0.5% concentration (Strain: 0.01%, 25°C)

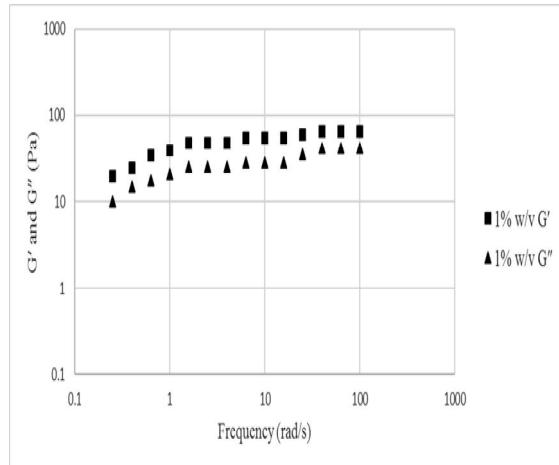


Fig 7 Frequency sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') for 1% concentration (Strain: 0.01%, 25°C)

یک دیگر از پارامترهای مورد بررسی در آزمون فرکانس متغیر، مدول کمپلکس (G^*) می‌باشد که از نسبت تنش حداکثر به کرنش حداکثر در آزمون نوسانی به دست می‌آید. مدول کمپلکس، سفتی کلی را نشان می‌دهد که شامل سفتی الاستیک و سفتی ویسکوز است. از نسبت مدول کمپلکس (G^*) به فرکانس، ویسکوزیته کمپلکس (η^*) به دست می‌آید و معیاری از سفتی کلی ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون‌های حاوی صمغ دانه بارهنج با افزایش فرکانس، کاهش پیدا می‌کند که نشان دهنده رفتار غیر نیوتونی و روان شوندگی با برش امولسیون‌ها می‌باشد. همان طور که در جدول ۵ نیز مشاهده می-

الاستیک (G') همواره بیشتر از مدول ویسکوز (G'') است و هر دو مدول وابسته به فرکانس هستند. تفاوت ژلهای قوی و ضعیف در این است که مدول‌ها در ژل قوی وابسته به فرکانس نیستند. در محلول‌های رقیق در محدوده فرکانس مورد مطالعه، مدول ویسکوز (G'') بزرگتر از مدول الاستیک (G') است و مدول‌ها در فرکانس‌های بالاتر به هم نزدیک می‌شوند، اما در محلول‌های غلیظ، در فرکانس‌های پایین مقدار مدول الاستیک (G') کمتر از مدول ویسکوز (G'') است و در میانه محدوده فرکانس اعمالی یکدیگر را قطع می‌کنند. محل تقاطع دو مدول به ساختار مولکولی، وزن مولکولی و غلظت بستگی دارد [۴۹]. مقادیر مدول الاستیک و ویسکوز به دست آمده در آزمون فرکانس متغیر با مقایر حاصل از آزمون کرنش متغیر مطابقت کامل دارد. مقادیر تاثیرات افت حاصل از نسبت مدول ویسکوز به مدول الاستیک امولسیون‌های حاوی مقایر متفاوت صمغ شامل ۰/۳۰، ۰/۶۰ و ۰/۷۰٪ وزنی - حجمی به ترتیب ۰/۶۳، ۰/۶۶ و ۰/۶۶ دست آمد که نشان دهنده توانایی آن‌ها در تشکیل ژل ضعیف می‌باشد.

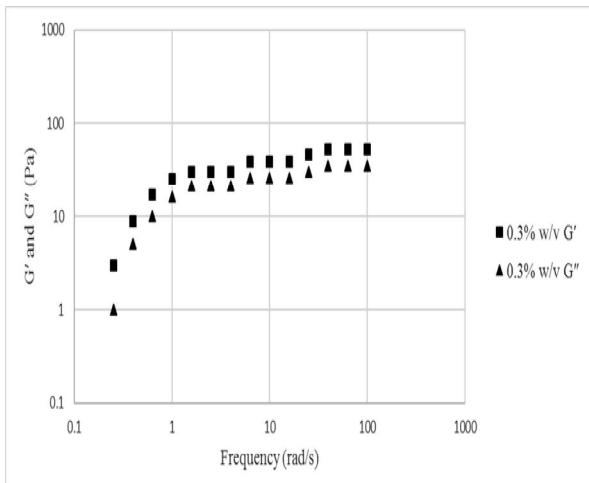


Fig 5 Frequency sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') for 0.3% concentration (Strain: 0.01%, 25°C)

$$G'' = k'' \times \omega^d \quad (13)$$

که در آن ω فرکانس نوسانی است، b و d شاخص‌های قانون توان در مدول الاستیک و ویسکوز می‌باشند. برای ژل کووالانسی (وابستگی کم به فرکانس)، $b=0$ است، در حالی که برای یک ژل فیزیکی، $0 < b < 1$ است. در مقادیر b نزدیک به ۱، سیستم به صورت یک ژل ویسکوز رفتار می‌کند [۵۱]. بنابراین در مقادیر b و d نزدیک به صفر، مدول الاستیک و ویسکوز با فرکانس تغییر نمی‌کنند و الاستیسیته بالای ساختار را نشان می‌دهند [۹]. همان طور که در جدول شماره ۶ مشاهده می‌شود، مقادیر b و d امولسیون‌ها با مقدار صمع 0.03 ، 0.05 و 0.07 وزنی - حجمی با افزایش غلظت کاهش می‌یابد. پایین‌ترین مقدار b مربوط به امولسیون‌های با مقدار صمع 0.01% ، 25°C (وزنی - حجمی می‌باشد که تصدیق کننده نتایج به دست آمده در آزمون فرکانس متغیر و کرنش متغیر در ارتباط با توانایی این امولسیون‌ها برای تشکیل ژل پایدار است. نتایج آزمون فرکانس متغیر به دست آمده توسط سماواتی و همکاران [۲۰] روی امولسیون‌های حاوی صمع تراکاکانت نشان از وابستگی مقادیر مدول الاستیک و ویسکوز به فرکانس داشت و چون مقادیر مدول ویسکوز بیشتر از مدول الاستیک بود، این امولسیون‌ها به عنوان امولسیون‌های رقیق در نظر گرفته شدند [۴۰].

گردد، مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون‌های با مقدار صمع 0.026 Pa.s (وزنی - حجمی) بالاتر از سایر امولسیون‌ها با مقادیر 0.0781 Pa.s برای مقدار صمع 0.05 ٪ و 0.057 Pa.s برای مقدار صمع 0.03 ٪ می‌باشد. مقدار شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس (η^*) در مقابل فرکانس زاویه‌ای (ω) یکی از روش‌های مهم تعیین قدرت ژل است. مقادیر بالای این شیب نشان دهنده رفتار الاستیک (ژل) امولسیون مورد بررسی است که این امر خود به پارامترهای متفاوتی از جمله غلظت هیدروکلولئید به عنوان پایدار کننده در امولسیون بستگی دارد. لازم به ذکر است شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس - فرکانس زاویه‌ای نزدیک به 0.08 - بیانگر یک ژل ضعیف پلی-ساقاریدی است که توسط در هم تینیده شدن و تداخل زنجیره‌های حلقه تصادفی پلی‌ساقاریدها حاصل می‌شود [۵۰]. مقادیر شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس - فرکانس زاویه‌ای برای امولسیون‌های حاوی صمع دانه بارهنگ با مقادیر صمع 0.03 ، 0.05 و 0.07 ٪ وزنی - حجمی به ترتیب 0.058 ، 0.073 و 0.075 به دست آمد که نشان دهنده قابلیت تشکیل ژل ضعیف توسط امولسیون‌ها است.

وابستگی بین مدول الاستیک (G') و مدول ویسکوز (G'') با فرکانس را می‌توان با استفاده از قانون توان توجیه کرد که به صورت زیر است:

(۱۲)

$$G' = k' \times \omega^b$$

Table 6 Power law parameters calculated for the G' and G'' of emulsions containing PMS gum at frequency sweep test

Concentration	$G' = a\omega^b$			$G'' = c\omega^d$		
	b	R^2	RMSE	d	R^2	RMSE
0.3%	0.238	0.965	0.593	0.218	0.962	0.543
0.5%	0.216	0.994	1.546	0.192	0.915	1.483
1%	0.171	0.955	2.692	0.136	0.905	1.771

برشی پایا می‌باشد و نشان دهنده عدم تبعیت از قانون کوکس - مرز است که در نمودارهای ۸ (قسمت a,b,c) مشاهده می‌شود.

براساس قانون کوکس - مرز، منحنی ویسکوزیته کمپلکس (η^*) در برابر فرکانس (ω) با منحنی ویسکوزیته جریان پایا (η_a) در برابر سرعت برشی (γ) رابطه دارد [۵۲]. در همه امولسیون‌های مورد بررسی، مقادیر ویسکوزیته کمپلکس بیشتر از ویسکوزیته

خوبی دارند. انحراف از معادله فوق معمولاً در نتیجه وجود برهم-کش‌های قوی و دامنه بلند بین زنجیرها و وجود خواص الاستیک بالا در سیالات ویسکوالاستیک است و می‌تواند ناشی از پدیده‌هایی مانند ساختار میله‌ای سفت و منظم در هیدروکلرید، وجود ساختار ناهمگون در هیدروکلرید، تشکیل ساختار ژل و توده شدن قطرات در امولسیون باشد [۵۳، ۵۲، ۱۱.۹]

۴- نتیجه گیری کلی

در این مقاله، خواص رئولوژیکی پایا و دینامیک امولسیون‌های حاوی مقادیر مختلف صمغ دانه بارهنگ (۰/۳، ۰/۵، ۰/۰۵ و ۰/۲٪ وزنی - حجمی) مطالعه شد. نتایج آزمون‌های خواص برشی پایا نشان داد که برای برآذش داده‌های تنفس برشی - سرعت برشی، مدل هرشل بالکلی، داده‌های سرعت برشی - ویسکوزیته ظاهری، مدل کارائی و برای داده‌های تنفس برشی - زمان، مدل ثنو - بوگر به عنوان مدل‌های بهتر انتخاب شدند. همه امولسیون‌های مورد بررسی رفتار روان شوندگی با برش را از خود نشان دادند. بررسی نتایج آزمون‌های رئولوژی دینامیک شامل آزمون فرکانس متغیر و کرشن متغیر نشان داد که همه امولسیون‌ها دارای رفتار الاستیک (جامدگون) بودند و توانایی تشکیل ژل ضعیف را داشتند که این توانایی با افزایش مقدار صمغ، بیشتر شد. به طور کلی افزودن صمغ دانه بارهنگ سبب بیشتر شدن پایداری امولسیون‌ها گردید که این پایداری با افزایش مقدار صمغ و به دنبال آن، افزایش ویسکوزیته، افزایش یافت.

۵- منابع

- [1] Shao, P., Ma, H., Zhu, J., & Qiang, Q. (2017). Impact of ionic strength on physicochemical stability of o/w emulsions stabilized by *Ulva fasciata* polysaccharide. Food Hydrocolloids, 69, 202 – 209.
- [2] Desplanques, S., Renou, F., Grisel, M., & Malhiac, C. (2012). Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil in water emulsions. Food Hydrocolloids, 27, 401 – 410.
- [3] Naji, S., Razavi, S.M.A., & Karazhiyan, H. (2012). Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (*Lepidium*

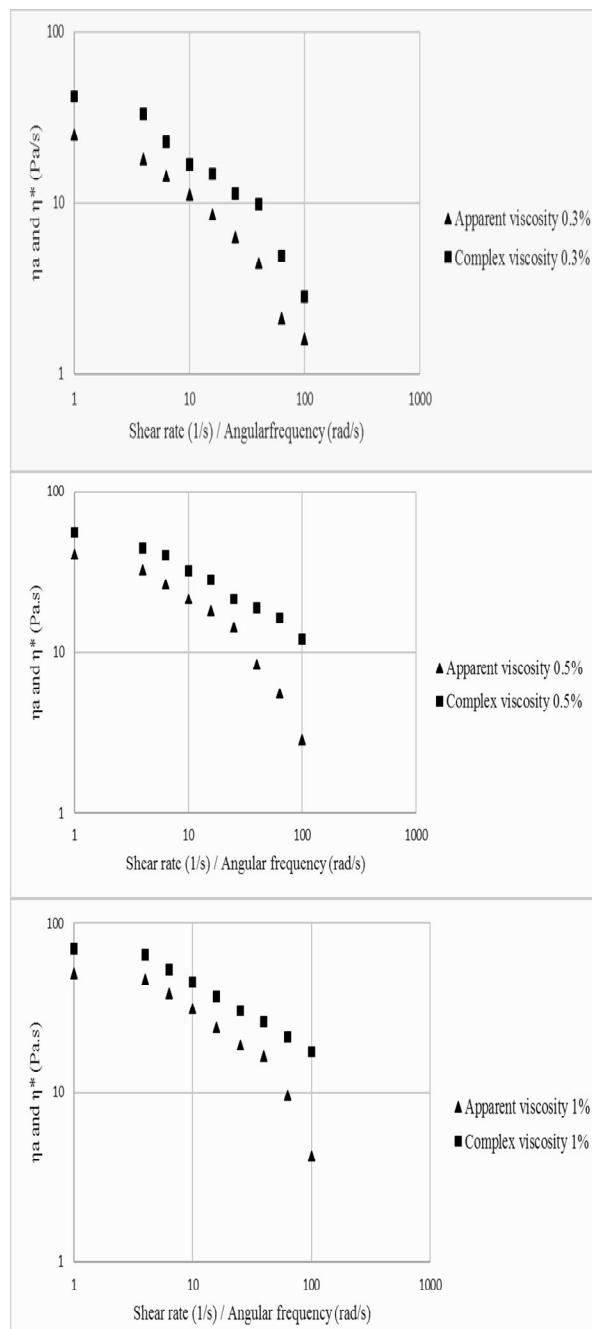


Fig 8 Cox – Merz plots of complex viscosity against apparent viscosity for emulsions containing PMS gum (0.3, 0.5 and 1% w/v)

معادلات کوکس - مرز برای امولسیون‌های با ساختار مارپیچ نامنظم و تصادفی و دارای ساختار یکنواخت مانند محلول‌های رقیق نشاسته، محلول دکستران غلیظ، صمغ دانه خربنوب، گوار و پکتین کم متکسیل که حالت ویسکوالاستیک مایع دارند، برآذش

- viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science*, 49, 1–4.
- [14] Gigli, L., Gamier, C., & Piazza, L. (2009). Rheological behaviour of low – methoxyl pectin gels over an extended frequency window. *Food Hydrocolloids*, 23, 1406 – 1412.
- [15] Rafe, A., & Razavi, S.M.A. (2013). Dynamic viscoelastic study on the gelation of basil seed gum. *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 556 – 563.
- [16] Alghooneh, A., Razavi, S.M.A., & Behrouzian, F. (2017). Rheological characterization of hydrocolloids interaction: A case study on sage seed gum – xanthan blends. *Food Hydrocolloids*, 66, 206 – 215.
- [17] Alizadeh Behbahani, B., Tabatabaei Yazdi, F., Shahidi, F., Hesarinejad, M., Mortazavi, S., & Mohebbi, M. (2016). *Plantago major* seed mucilage: Optimization of extraction and some physicochemical and rheological aspects. *Carbohydrate Polymers*, 155, 68 – 77.
- [18] Naji – Tabasi, S., & Razavi, S.M.A. (2016). New studies on basil (*Ocimum basilicum* L.) seed gum: Part 2 – Emulsifying and foaming characterization. *Carbohydrate Polymers*, 149, 140 – 150.
- [19] Silva, C., Torres, M.D., Chenlo, F., & Moreira, R. (2017). Rheology of aqueous mixtures of tragacanth and guar gums: Effects of temperature and polymer ratio. *Food Hydrocolloids*, 69, 293 – 300.
- [20] Chaharlang, M., & Samavati, V. (2015). Steady shear flow properties of *Cordia myxa* leaf gum as a function of concentration and temperature. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 56 – 62.
- [21] Adeli, M., & Samavati, V. (2015). Studies on the steady shear flow behaviour and chemical properties of water – soluble polysaccharide from *Ziziphus lotus* fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 580 – 587.
- [22] Razavi, S.M.A., Taheri, H., & A. Quinchia, L. (2011). Steady shear flow properties of wild sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum as a function of concentration and temperature. *Food Hydrocolloids*, 25, 451 – 458.
- [23] Salehi, F., Kashaninejad, M., & Behshad, V. (2014). Effects of sugars and salts on rheological properties of Balangu seed sativum) and xanthan gums: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 28, 75 – 81.
- [4] Simas – Tosin, F.F., Barraza, R.R., Petkowicz, C.L.O., Silveira, J.L.M., Sasaki, G.L., Santos, E.M.R., Gorin, P.A.J., & Iacomini, M. (2010). Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudates. *Food Hydrocolloids*, 24, 486 – 493.
- [5] Buffo, R.A., Reineccius, G.A., & Oehlert, G.W. (2001). Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum *Acacia* in beverage emulsions. *Food Hydrocolloids*, 15, 53 – 66.
- [6] Vianna – Filho, R., Petkowicz, C., & Silveira, J. (2013). Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 93, 266 – 272.
- [7] Samuelsen, A. (2000). The traditional uses, chemical constituents and biological activities of *Plantago major* L. A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 71, 1 – 21..
- [8] Razmkhah, S., Razavi, S.M.A., & Mohammadifar, M. (2017). Dilute solution, flow behaviour, thixotropy and viscoelastic characterization of cress seed (*Lepidium sativum*) gum fractions. *Food Hydrocolloids*, 63, 404 – 413.
- [9] Naji – Tabasi, S., & Razavi, S.M.A. (2015). New studies on basil (*Ocimum basilicum* L.) seed gum: Part 3 – Steady and dynamic shear rheology. *Food Hydrocolloids*, 1, 1 – 8.
- [10] Razavi, S.M.A., Alghooneh, A., Behrouzian, F., & Cui, S. (2016). Investigation of the interaction between sage seed gum and guar gum: Steady and dynamic shear rheology. *Food Hydrocolloids*, 60, 67 – 76.
- [11] Timilsena, Y., Adhikari, R., Kasapis, S., & Adhikari, B. (2015). Rheological and microstructural properties of chia seed polysaccharide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 991 – 999.
- [12] Karazhiyan, H., Razavi, S.M.A., Phillips, G.O., Fang, Y., Al-Assaf, S., Nishinari, K., & Farhoosh, R. (2009). Rheological properties of *Lepidium sativum* seed extract as a function of concentration, temperature and time. *Food Hydrocolloids*, 23 (8), 2062 – 2068.
- [13] Mills, P.L., & Kokini, K.E. (1984). Comparison of steady shear and dynamic

- [35] Koocheki, A., Kadkhodaee, R., Mortazavi, S.A., Shahidi, F., & Taherian, A. (2009). Influence of *Alyssum homolocarpum* seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity ultrasound. *Food Hydrocolloids*, 23, 2416 – 2424.
- [36] Koocheki, A., Mortazavi, S.A., Shahidi, F., Razavi, S.M.A., & Taherian, A. (2009). Rheological properties of mucilage extracted from *Alyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. *Journal of Food Engineering*, 91, 490 – 496.
- [37] Sadar, L.N. (2004). Rheological and textural characteristics of copolymerized hydrocolloidal solutions containing curdlan gum.
- [38] Rao, M., & Kenny, J. (1975). Flow properties of selected food gums. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 8, 142 – 148.
- [39] McClements, D.J. (2004). Food emulsions: principles, practices and techniques. CRC Press.
- [40] Samavati, V., Emam-Djomeh, Z., Mohammadifar, M.A., Omid, M., & Mehdinia, A. (2012). Application of rheological modeling in food emulsions. *Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 31 (2), 71 – 83.
- [41] Krstonosic, V., Dokic, L., Nikolic, I., & Milanovic, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 45, 9 – 17.
- [42] Surh, J., Decker, E.A., & McClements, D.J. (2006). Influence of pH and pectin type on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil in water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 20, 607 – 618.
- [43] Durairaj, R., Ekere, N.N., & Salam, B. (2004). Thixotropy flow behaviour of solder and conductive adhesive pastes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15 (10), 677 – 683.
- [44] Chandra, M.V., & Shamasundar, B.A. (2015). Rheological properties of gelatin prepared from the swim bladders of freshwater fish Catla catla. *Food Hydrocolloids*, 48, 47 – 54.
- (*Lallemantia royleana*) gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 16 – 21.
- [24] Koocheki, A., Taherian, A., & Bostan, A. (2013). Studies on the steady shear flow behaviour and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Food Research International*, 50, 446 – 456.
- [25] Mizrahi, S., & Berk, Z. (1972). Flow behaviour of concentrated orange juice: Mathematical treatment. *Journal of Texture Studies*, 3, 69 – 79.
- [26] Song, K., Kim, Y., & Chang, G. (2006). Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behaviour. *Journal of Fibres and Polymers*, 7 (2), 129 – 138.
- [27] Costa, K.K.F.D., Garcia, M.C., O. Ribeiro, K., Soares Junior, M.S., & Caliari, M. (2016). Rheological properties of fermented rice extract with probiotic bacteria and different concentrations of waxy maize starch. *LWT – Food Science and Technology*, 72, 71 – 77.
- [28] Khounvilay, K., & Sittikijyothin, W. (2012). Rheological behaviour of tamarind seed gum in aqueous solutions. *Food Hydrocolloids*, 26, 334 – 338.
- [29] Rao, M.A. (1999). Rheology of fluid and semi-solid foods (Principles and Applications). Aspen publication.
- [30] Steffe, J.F. (1996). Rheological methods in food process engineering (second edition). Michigan, Freeman Press.
- [31] Figoni, P.I., & Shoemaker, C.F. (1983). Characterization of time dependant flow properties of mayonnaise under steady shear. *Journal of Texture Studies*, 14, 431 – 442.
- [32] Tiu, C., & Boger, D.V. (1974). Complete rheological characterization of time-dependant food products. *Journal of Texture Studies*, 5, 329 – 338.
- [33] Chen, Y., Zhang, J., Sun, H., & Wei, Z. (2014). Pectin from *Abelmoschus esculentus*: Optimization of extraction and rheological properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 70, 498 – 505.
- [34] Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D., & Prieto, D.M. (2010). Influence of the particle size on the rheological behaviour of chestnut flour doughs. *Journal of Food Engineering*, 100, 270 – 277.

- [50] Morris, E.R. (1990). Shear-thinning of random coil polysaccharides: characterization by two parameters from a simple linear plot. *Carbohydrate Polymers*, 13, 85 – 96.
- [51] Hesarinejad, M.A., Koocheki, A., & Razavi, S.M.A. (2014). Dynamic rheological properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum: effect of concentration, temperature and heating/cooling rate. *Food Hydrocolloids*, 35, 583 – 589.
- [52] Cox, W., & Merz, E. (1958). Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28, 619 – 622.
- [53] Fang, Y., Takemasa, M., Katsuta, K., & Nishinari, K. (2004). Rheology of schizophyllan solutions in isotropic and anisotropic phase regions. *Journal of Rheology*, 48, 1147 – 1166.
- [45] Singla, N., Verma, P., Ghoshal, G. & Basu, S. (2013). Steady state and time dependent rheological behavior of mayonnaise (egg and eggless). *International Food Research Journal*, 20 (4), 2009 – 2016.
- [46] Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in Food process engineering*. Freeman Press.
- [47] Clark, A.H., & Ross – Murphy, S.B. (1987). Structural and mechanical properties of biopolymer gels. In *Biopolymers* (pp. 57 – 192). Springer.
- [48] Mandala, I., Savvas, T., & Kostaropoulos, A. (2004). Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. *Journal of Food Engineering*, 64, 335 – 342.
- [49] Kutz, M. (2013). *Handbook of farm, dairy and food machinery engineering*. Academic Press.

Steady shear flow and dynamic rheology of the emulsions containing ultrasound-assisted extracted *Plantago major* seed gum

Niknam, R.¹, Ayaseh, A.^{2*}, Ghanbarzadeh, B.³

1. MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz
2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz
3. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

(Received: 2017/12/19 Accepted: 2018/08/26)

The rheological properties of emulsions containing ultrasound-assisted extracted *Plantago major* seed gum with different concentrations (0.3, 0.5 and 1% w/v) were discussed in this paper. The results of steady shear flow experiments were categorized in three main groups: Shear rate – shear stress (fitted well with Herschel - Bulkley model), apparent viscosity – shear rate (fitted well with Carraeu model) and shear stress – time relationships (fitted well with Tiu - Bugar model). Models were selected due to their R^2 and RMSE values. The dynamic rheology experiment results including strain and frequency sweep demonstrated that all emulsions showed gel-like behavior which is resulted from more stable interactions and chains in the structure. Cox – Merz rule was applied to investigate the relationship between complex viscosity (η^*) as a function of frequency and apparent viscosity (η_a) as a function of shear rate in which the results considered that in all samples the complex viscosity was higher than apparent viscosity. Therefore, the PMS gum based emulsions did not obey this rule.

Key Words: *Plantago major* L. seed gum, Ultrasound-assisted extraction, Emulsion, Steady shear flow, Dynamic rheology

* Corresponding Author E-Mail Address: ayaseh@tabrizu.ac.ir