



مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی-پژوهشی

کربوکسی متیلاسیون صمغ کندرو بررسی گرانروی و شاخص‌های رنگ‌سنجی

آوا دلیری^۱، حمید توکلی‌پور^{۱*}، بهنام مهدوی^۲، محمدرضا سعیدی اصل^۱، امیرحسین الهامی‌راد^۱

۱- گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سبزوار، سبزوار، ایران.

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

کندر یک صمغ رزینی است که از برخی گونه‌های جنس *Boswellia* به دست می‌آید. استفاده از کندر جهت مصارف غذایی و دارویی به بیش از پنج هزار سال قبل باز می‌گردد ولی با وجود اهمیت و کاربرد آن فقط ۲۷-۳۵٪ از آن محلول در آب می‌باشد. با توجه به نامحلول بودن بخش اعظم صمغ کندر، در پژوهش حاضر با استفاده از روش سطح پاسخ، تاثیر استفاده از شرایط مختلف اصلاح شیمیایی (غلظت NaOH (X1)، دمای واکنش (X2)، غلظت منوکلرواستیک اسید^۱ (MCA) (X3)) بر روی افزایش درصد حلالیت صمغ کندر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از فرآیند بهینه‌سازی اصلاح شیمیایی صمغ کندر بیانگر این مطلب است که بیشترین میزان درصد حلالیت برابر ۸۵،۴۹٪ بود. لذا غلظت NaOH و MCA به ترتیب برابر ۰،۰۴۸، ۰،۰۱۶ مول و دما ۷۵ درجه سلسیوس به عنوان بهترین شرایط بهینه سازی انتخاب شد. در ضمن، گرانروی ذاتی و وزن مولکولی صمغ بومی بیشتر از صمغ اصلاح شده در شرایط بهینه بود. بین ویسکوزیته ظاهری صمغ طبیعی (۰/۷۲۶ mPa.s) و اصلاح شده (۱۸/۰۲ ± ۰/۶۸۱ mPa.s) تفاوت معنی‌داری دیده می‌شود (p<0.05). نتایج حاکی از این است که صمغ بومی و اصلاح شده در شرایط بهینه رفتار نسبی رقیق شونده با افزایش سرعت برشی را نشان داده و رفتار آنها مشابه سودوپلاستیک می‌باشد. آزمون رنگ‌سنجی با نرم‌افزار image J حاکی از آن بود که کربوکسی متیلاسیون صمغ کندر منجر به تغییرات معنی‌داری (P<0.05) در فاکتور اختلاف رنگی کل (ΔE) و مقادیر شاخص روشنایی (WI)، فاکتور روشنی (L*)، فاکتور قرمزی-سبزی (a*) و فاکتور زردی-آبی (b*) شده است.

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۷/۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۲۴

کلمات کلیدی:

صمغ کندر،

منوکلرواستیک اسید،

اصلاح شیمیایی،

رئولوژی،

کربوکسی متیلاسیون،

رنگ‌سنجی.

DOI: 10.22034/FSCT.20.137.18
DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.137.2.2

* مسئول مکاتبات:

۱- مقدمه

کندر صمغی رزینی است که از برخی درخت‌های جنس بوسولیا گرفته میشود. جنس بوسولیا، متعلق به خانواده بوسراسه از راسته افراها است که به طور عمده از ترکیباتی به نام ترپنوئیدها تشکیل شده است [۱، ۲]. این صمغ از برش‌های تنه درختان کندر گرفته می‌شود، که در کشورهای جنوب صحرای آفریقا، عربستان و شبه قاره هند توزیع شده است. عمده ترین گونه‌های آن که منبع اصلی تولید کندر هستند، شامل: ۱- *B. frereana*, *B. carteri*، ۲- *B. serrate* و ۳- *B. papyrifera* میباشند. کندر به نام‌های *Gum olibanum*, *Frankincense*، *Salai guggal* نیز در جوامع مختلف شناخته می‌شود [۷-۱] و در حدود ۵۰۰۰ سال در سیستم‌های پزشکی سنتی مورد استفاده قرار گرفته است؛ به همین دلیل می‌توان آن را یکی از قدیمی‌ترین داروها در جهان در نظر گرفت [۸، ۹].

صمغ‌ها به دلیل ارزان، در دسترس، غیر سمی بودن، زیست تخریب پذیری و سازگاری بالا کاربرد زیادی در صنایع غذایی و دارویی و..... دارند [۱۰]. اما به دلیل برخی معایب نظیر حلالیت کم، پایداری حرارتی کم، ظرفیت جذب آب پایین، توانایی کم در تشکیل ژل و به دلیل خاصیت امولسیون کنندگی اندک کاربرد آن‌ها با محدودیت رو به رو شده است ولی می‌توان با کمک روش‌های شیمیایی، آنزیمی و فیزیکی تغییراتی در ساختار آن‌ها به منظور افزایش عملکرد ایجاد کرد. در بین روش‌های که جهت اصلاح استفاده می‌شود، روش‌های فیزیکی ایمنی قابل توجهی نسبت به سایر روش‌ها دارد، اما نسبت به روش‌های دیگر، تغییرات کمتری ایجاد می‌کند. روش‌های اصلاح آنزیمی به دلیل قیمت زیاد آنزیم‌ها و اختصاصی عمل کردن آن نیاز به

شناخت ساختار صمغ‌ها می‌باشد. به همین دلایل، روش‌های مورد استفاده جهت اصلاح اغلب شیمیایی هستند [۱۱]. در راستای استفاده از روش‌های اصلاح شیمیایی، لی و همکاران (۲۰۱۹) به منظور بهبود خواص صمغ ولان از دو روش اصلاح کربوکسی‌اتیل و اسیدسیتریک جهت اصلاح کربوکسیلیک این صمغ استفاده کردند. در این روش‌ها زمان حلالیت به مراتب کم شد و میزان ویسکوزیته پس از اتصال عرضی به طور قابل توجهی افزایش یافت [۱۲]. شی و همکاران (۲۰۱۷) صمغ عربی را با کمک اکتینیل سوکسینات آنیدرید (OSA) اصلاح کردند. نتایج نشان داد وزن مولکولی و فعالیت امولسیون صمغ عربی اصلاح شده افزایش چشمگیری داشته است [۱۳]. در مطالعه دیگر، صمغ عربی با غلظت‌های مختلف تری متیل فسفات سدیم (STMP) اصلاح شد. نتایج نشان داد افزایش غلظت STMP موجب کاهش ویسکوزیته و غلظت‌های بیشتر STMP میزان آب حفظ شده در صمغ عربی اصلاح شده را کاهش داده و همچنین رشد اتصال عرضی موجب کاهش اندازه ذرات شده است [۱۴]. شارما و همکاران (۲۰۰۲) ویژگی‌های صمغ تورا را با منوکلرواستیک اسید و هیدروکسید سدیم تحت شرایط واکنش مختلف اصلاح کردند. نتایج نشان داد که با افزایش درجه جانشینی، صمغ حاصل گرانیروی و پایداری بیشتری داشت، همچنین، این روش باعث افزایش حلالیت و پایداری صمغ حاصل شده است [۱۵]. با توجه به اینکه صمغ کندر در آب، امولسیون به رنگ تقریباً سفید تشکیل میدهد [۱۶] و به عنوان یک صمغ مهم و کاربردی دارای ۲۷-۳۵٪ بخش محلول می‌باشد و میزان بخش محلول نیز معیاری از کیفیت صمغ در نظر گرفته می‌شود [۱۷، ۱۸].

سانتی‌گراد) غوطه‌ور شد که به آن اجازه داده شد تا در مدت زمان مورد نظر (۹۰ دقیقه) واکنش ادامه یابد (محتویات فلاسک به صورت مدام هم زده شد). پس از آن، مخلوط واکنش سرد و با اسید استیک رقیق (۱:۱، حجم/حجم) یا سدیم هیدروکسید (۵:۰، مولار) خنثی شد. آنگاه مخلوط حاصل سانتریفیوژ (۳۰۰۰ دور، ۱۵ دقیقه) و فیلتر شد، رسوب حاصل یک بار با محلول متانول: آب (۸۰:۲۰)، دو بار با اتانول (۹۵٪) و دو بار با آب مقطر شسته شد. محصولات ابتدا در دمای اتاق و سپس در آون تحت خلا (Memmert, VO49, آلمان) با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک شد [۱۹].

۲-۴- بررسی حلالیت

به منظور ارزیابی حلالیت محلول ۲٪ از صمغ‌های اصلاح شده تهیه و به مدت یک روز در یخچال جهت جذب کامل آب نگهداری شد. سپس پراکنش‌ها به فاکون پلاستیکی منتقل شد و فاز محلول و نامحلول با استفاده از سانتریفیوژ (به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق) جداسازی شد. آنگاه ماده خشک موجود در فاز محلول با استفاده از آون (دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت) اندازه‌گیری و میزان حلالیت با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۲۰]. جهت مقایسه حلالیت صمغ بهینه اصلاح شده و بومی نیز از روش ذکر شده استفاده گردید.

رابطه ۱

$$\text{حلالیت} \% = \frac{\text{میزان ماده خشک موجود در فاز محلول (گرم)}}{\text{ماده خشک اولیه (گرم)}}$$

۲-۵- آزمون‌های شیمیایی

رطوبت به روش آون (Une 500, Memmert, آلمان)، طبق استاندارد ملی شماره ۳۶۱۶، خاکستر به روش کوره (FM2, Fan Azma Gostar, ایران)، طبق استاندارد ملی شماره ۳۹۱۳، پروتئین به روش

هدف از این تحقیق بررسی اعمال اصلاح شیمیایی در بهبود حلالیت صمغ کندر و یافتن تیمار بهینه و مقایسه بین ویژگی‌های گرانروی و شاخص‌های رنگ‌سنجی صمغ بومی و صمغ بهینه اصلاح شده از جمله اهداف مهم بررسی حاضر بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

صمغ کندر از عطاری محلی (ایران، سبزوار) خریداری شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق با درجه خلوص بالا و مخصوص آنالیزهای شیمیایی از شرکت مرک (آلمان) تهیه گردید.

۲-۲- آسیاب کردن و آماد سازی صمغ کندر

به صورت دستی تمام مواد خارجی و ناخالصی‌ها از صمغ جدا شد. تراوه کندر با استفاده از آسیاب برقی صنعتی (الکتروکار، ایران) پودر شد و جهت بدست آوردن نمونه‌های یکنواخت از الک آزمایشگاهی (دماوند، ایران) با مش ۴۵ عبور داده شد. پودر به دست آمده در ظروف دربسته دودی بسته بندی و تا زمان انجام فرآیند کربوکسی متیلاسیون در جای خشک نگهداری شد.

۲-۳- کربوکسی متیلاسیون صمغ کندر با مونوکلرواستیک اسید

اصلاح صمغ کندر طبق روش گوپتا و همکاران (۲۰۰۴) با کمی اصلاح به شرح زیر انجام شد: پودر صمغ کندر (۴,۵۶ گرم) در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شد. جهت کاهش pH، ۱.۰۶-۲.۲۶ NaOH در دمای اتاق (با هم زدن مداوم) به مدت ۲۰ دقیقه به آرامی به مخلوط اضافه و به محلول حاصل مونوکلرواستیک اسید (۱-۳ گرم) (با هم زدن مداوم) به مدت ۲۰ دقیقه اضافه شد. در انتها، فلاسک در یک حمام روغن سیلیکونی در دمای (۳۰-۷۵) درجه

به منظور ارزیابی فاکتورهای رنگی (a^* , L^* و b^*) محلول ۴٪ (وزنی/حجمی) از صمغ اصلاح شده و بومی تهیه و به مدت یک روز در یخچال هیدراته شد، سپس در داخل پلیت های کاملاً شفاف به وسیله اسکنر (HP, Scanjet ۳۶۷۰) (به طور کامل توسط یک پوشش سیاه پوشانده شده بود) تصویربرداری شد. تصاویر گرفته شده با فرمت JPEG و وضوح dpi600 (رنگ RGB) ذخیره شدند و با نرم افزار Image J (نسخه 1.46 r) تجزیه و تحلیل شدند و پارامترهای RGB نمونه ها به مقادیر a^* , L^* و b^* تبدیل شد. ۵ نقطه مختلف از هر نمونه برای گزارش مقادیر میانگین انتخاب شد [۲۴، ۲۵]. در انتها فاکتور اختلاف رنگی کل (ΔE) و شاخص روشنایی (WI) به ترتیب با استفاده از رابطه (۲) و (۳) محاسبه گردید.

رابطه ۲

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2}$$

رابطه ۳

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}$$

۲-۱۰- تجزیه و تحلیل داده ها

جهت بهینه سازی صمغ کندر از طرح باکس-یکن (BBD) نرم افزار دیزاین اکسپرت (ورژن ۱۲) و تأثیر متغیرهای مستقل شامل غلظت ۰.۰۳-۰.۰۱ NaOH (X1)، دمای واکنش (۳۰-۷۵°C) (X2) درجه سلسیوس (و غلظت ۰.۰۱-۰.۰۳ MCA (X3) (مول) به منظور مطالعه فرآیند اصلاح صمغ کندر و افزایش درصد حلالیت (Y1) استفاده شد. سطوح متغیرها با استفاده از پیش تیمارهای انجام شده و بررسی منابع انتخاب گردید. ۱۷ تیمار بر اساس طرح BBD و هر متغیر مستقل شامل سه سطح و پنج نقطه مرکزی و کلیه آزمایشات نیز با ۳ تکرار انجام گردید. متغیر وابسته با

کج‌دال، طبق استاندارد ملی ایران شماره ۳۹۱۳ اندازه‌گیری شد. درصد کربوهیدرات به روش زرگران (۱۳۸۷) اندازه‌گیری شد [۲۱].

۲-۶- آزمون pH

ابتدا محلول از صمغ اصلاح شده و بومی با غلظت ۲٪ (وزنی/حجمی) در آب مقطر تهیه شد و جهت حداکثر جذب آب، به مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگه داری شد. آنگاه میزان pH محلول ها با کمک pH متر (HANNA، HI3220، آمریکا) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد [۲۲].

۲-۷- اندازه‌گیری گرانیروی ذاتی

محلول از صمغ اصلاح شده و بومی با غلظت ۴٪ (وزنی/حجمی) در آب مقطر تهیه شد. آنگاه به مدت نیم ساعت به کمک هم‌زن مغناطیس همگن و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرار داده شدند. سپس از هر کدام از این محلول ها، به ترتیب غلظت ۰.۰۱، ۰.۰۰۱، ۰.۰۰۰۱ درصد به دست آمد و گرانیروی ذاتی با استفاده از گرانیروی سنج موئین شیشه‌ای (Fenske & Canon)، آمریکا) اندازه‌گیری شد [۲۳].

۲-۸- بررسی گرانیروی صمغ بومی و اصلاح شده بهینه به منظور بررسی ویژگی گرانیروی محلول ۴٪ (وزنی/حجمی) از صمغ اصلاح شده و بومی تهیه و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرار گرفت، سپس با استفاده از دستگاه گرانیروی سنج برنامه پذیر بروکفیلد (مدل DV-III ULTRA / ساخت آمریکا) مورد آنالیز قرار گرفت. با استفاده از اسپندل شماره ۲، تغییرات سرعت برشی و تنش برشی کنترل شده اندازه‌گیری گردید و رفتار جریانی آنها در سرعت برشی ۲۰۰ تا ۳۰۰ بر ثانیه بررسی شد. کلیه آزمایش‌ها در شرایط کاملاً یکسان و در دمای محیط انجام شد و ویسکوزیته نمونه ها بر حسب سانتی پواز (میلی پاسگال ثانیه) گزارش گردید.

۲-۹- ارزیابی شاخص‌های رنگی

متغیر مستقل توسط یک چند جمله ای درجه دوم جهت همبستگی شرایط واکنش بهینه برازش داده شد:

رابطه ۴

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^3 A_i X_i + \sum_{i=1}^3 A_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 A_{ij} X_i X_j$$

که در این معادله Y متغیر پاسخ درصد حلالیت (Solubility%) و A_0 , A_i , A_{ii} و A_{ij} به ترتیب ضرایب رگرسیون متغیرها برای حالت ثابت، خطی، درجه دوم و متقابل هستند. X_i و X_j متغیرهای مستقل معادله هستند ($i \neq j$).

Table 1- Independent variable values of the process and their corresponding levels

Independent variable	Symbol	-1	0	+1
NaOH (mol)	X1	0.03	0.045	0.06
Temperature(°C)	X2	30	52.5	75
MCA(mol)	X3	0.01	0.02	0.03

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اعتبارسنجی و برازش مدل

برازش مدل با توجه به میزان R^2 تایید شد، که طبق نتایج به دست آمده، مقادیر R^2 و R_{Adj}^2 به ترتیب ۰٫۹۱۹ و ۰٫۸۷ بود. این مقادیر بیانگر همبستگی خوب نتایج تجربی و نشان می دهد ۹۱٫۹٪ از کل تغییرات توسط مدل توضیح داده شده است. به طور معمول R^2 بالاتر از ۷۰ درصد بیانگر ضریب همبستگی نسبتاً خوبی است، بنابراین صحت مدل پیش بینی شده بر مبنای این دو فاکتور تأیید می شود [۲۶]. درصد ضریب تغییر (CV%) برای متغیرهای وابسته ۷٫۶۳ بود که نشانگر دقت اندازه گیری ها و پایایی آزمون بود.

۳-۲- بررسی اثر متغیرهای مستقل بر درصد حلالیت

تأثیر متغیرهای مستقل شامل: غلظت (X1) NaOH، دمای واکنش (X2)، غلظت (X3) MCA بر روی متغیر وابسته (درصد حلالیت (Y1)) با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) که رابطه بین متغیر وابسته را با متغیرهای مستقل تعیین می کند بررسی شد. با استفاده از آنالیز رگرسیون چندگانه بر روی داده های تجربی و حذف ضرایب بی تأثیر، رابطه تجربی بین متغیر پاسخ و متغیر مستقل توسط معادله چند جمله ای مرتبه دوم زیر برازش داده شد:

رابطه ۵

$$\text{Solubility}(\%) = 78.350 + 4.441X_1 + 10.786X_2 - 5.038X_3 - 14.435X_1^2 - 5.985X_2^2 - 8.503X_3^2$$

بزرگی ضرایب متغیرها در این چندجمله ای صرف نظر از مثبت یا منفی بودن بیانگر اهمیت ضرایب مربوطه در متغیر پاسخ (درصد حلالیت صمغ کندر اصلاح شده) می باشند. باتوجه به رابطه (۴)، از بین سه متغیر مستقل، به طور کلی دما و غلظت سود دارای اثر مثبت و غلظت MCA دارای اثر عکس بر میزان حلالیت صمغ کندر اصلاح شده در شرایط آزمون بودند. همچنین در بین فاکتورهای مذکور دما و غلظت منوکلرواستیک اسید به ترتیب دارای بالاترین و پایین ترین اثر بر راندمان حلالیت صمغ کندر اصلاح شده داشت.

مقدار p به عنوان ابزاری برای بررسی اهمیت ضرایب می باشد، که با توجه به جدول آنالیز آماری (۲) مقادیر p کل مدل (> 0.001) و مقدار p عدم برازش (۰٫۳۶۲۵)، برازش خوب و مناسب مدل رگرسیونی را تایید می کند. علاوه بر این مقادیر p نشان دهنده ی این است که متغیر مستقل X_1 ، X_2 ، X_3 ، X_1X_2 ، X_2X_3 ، X_1X_3 به طور قابل توجهی بر مقادیر درصد حلالیت (Y1) تأثیر می گذارد. اما جملات مربوط به اثر متقابل دما، غلظت سود و غلظت منوکلرواستیک اسید تأثیر معنی داری بر درصد حلالیت

نداشتند، بنابراین این اثرات از مدل حذف شدند. با بررسی مقادیر عددی ضرایب برای غلظت سود و دما می توان دریافت که دما تاثیر مثبت بیشتری بر میزان حلالیت صمغ کندر اصلاح شده داشته است. بررسی مقادیر F نشان داد که در بین اثرات خطی مدل سطح پاسخ، دما (X_2) با مقدار ($F = 38,10$) بیشترین تاثیر را روی حلالیت صمغ کندر داشت.

Table 2 - Analysis of variance (ANOVA) and significance of regression coefficient on solubility percentage

Source	Sum of squares	d f	Mean square	F-value	P-value	
Model	2754.31	6	459.05	18.79	<0.001*	significant
NaOH(X₁)	157.80	1	157.80	6.46	0.0293*	
Temperature(X₂)	930.75	1	930.75	38.10	0.0001**	
MCA(X₃)	203.01	1	203.01	8.31	0.0163*	
X₁X₁	877.34	1	877.34	35.92	0.0001**	
X₂X₂	150.82	1	150.82	6.17	0.032*	
X₃X₃	304.39	1	304.39	12.46	0.005*	
Residual	244.28	10	24.43			
Lack of Fit	169.03	6	28.17	1.50	0.3625 ^{n.s}	not significant

** : Significant at the 99% statistical level, * : Significant at the 95% statistical level, n.s: Non-significant

تاثیر متغیرهای مستقل بر درصد حلالیت صمغ کندر به صورت شکل های سه بعدی (۲، ۱ و ۳) نشان داده شده است. شکل (۱) تغییرات دو متغیر دما واکنش و غلظت سود در سطح ثابت متغیر غلظت MCA بر میزان درصد حلالیت نشان می دهد؛ چنین به نظر می رسد که رابطه دما با درصد حلالیت به صورت منحنی که روند رو به افزایش دارد، که این روند توسط معنی دار بودن عبارت های خطی و درجه دوم مدل ($P < 0.05$) تایید می شود (جدول ۲). به طوری که با افزایش دما تا 30°C به صورت سهمی افزایش معنی داری داشته است. که این تفاوت در انحلال در دماها ممکن است به دلیل افزایش دما واکنش و با تامین انرژی لازم جهت شکستن پیوندها، واکنش انحلال را تسهیل کند [۲۷] و در دمای بالا برخی از مولکول ها (اجزای با وزن مولکولی بالا) حل می شوند که در دماهای پایین این امکان وجود ندارد و همچنین در دماهای بالاتر، پیوندهای هیدروژنی در بین زنجیره های شکسته می شود و گروه های OH در معرض آب قرار می گیرند [۲۸]. با توجه به نتایج آنالیز واریانس و شکل های (۱ و ۲) چنین به نظر می رسد که افزایش غلظت NaOH ابتدا تاثیر مثبت بر افزایش درصد حلالیت داشته و با افزایش غلظت NaOH درصد حلالیت به طور چشمگیری کاهش نشان می دهد. به دلیل معنی دار بودن اثر توان دوم NaOH در رویه پاسخ آن انحنا وجود دارد (جدول ۲ و شکل ۱). با افزایش NaOH تا حدود ۰.۰۵ مول حلالیت تا ۸۰٪ افزایش یافته تا اینکه با افزایش غلظت NaOH حلالیت به کمترین مقدار خود رسید. افزودن قلیا علاوه بر تسهیل استیل زدایی زنجیره ای، نقش مهمی در حل شدن آن ایفا می کند [۲۹]. همچنین از بررسی شکل (۳) که نشان دهنده تغییرات دو متغیر دما واکنش و غلظت MCA در سطح ثابت متغیر غلظت سود بر میزان درصد

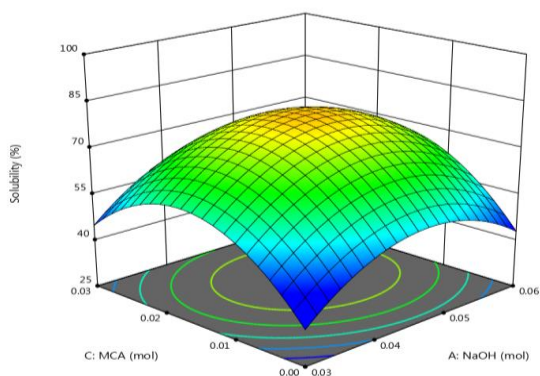


Figure 2- Simultaneous effect of MCA concentration - NaOH concentration on the solubility percentage at the average level of temperature

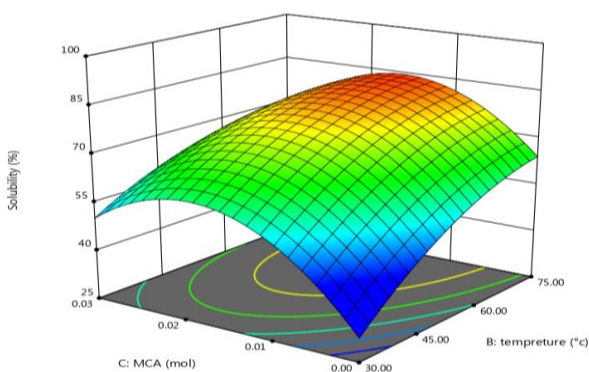


Figure 3- Simultaneous effect of MCA concentration - temperature concentration on the solubility percentage at the average level of NaOH

۳-۳- بهینه سازی

بهینه‌سازی به منظور دستیابی به سطحی از متغیرهای مستقل که در نتیجه بکارگیری آنها بیشترین درصد حلالیت بدست آید، انجام شد. در نهایت مقدار بهینه درصد حلالیت همراه با مشخصات نقطه بهینه برای هر یک از پارامترها در جدول (۳) ارائه شده است و بیانگر این مطلب است که در شرایط بهینه، ماکزیمم حلالیت برابر ۸۵٫۴۹ با میزان مطلوبیت ۰٫۹۷۵ می‌باشد. لذا نقطه اول با NaOH و MCA به ترتیب برابر ۰٫۰۴۸ و ۰٫۰۱۶ مول و دما ۷۵°C به عنوان بهترین شرایط بهینه سازی انتخاب گردید.

حلالیت و جدول آنالیز آماری (۲) چنین به نظر می‌رسد که MCA در همان غلظت کم موجب افزایش درصد حلالیت شده است ولی با افزایش غلظت روند نزولی در حلالیت نیز به چشم می‌خورد. واکنش صمغ با MCA در حضور NaOH به عنوان کاتالیزور، ابتدا با گروه هیدروکسیل صمغ واکنش داده و گروه‌های آلکوکسید به دست می‌دهد. در مرحله دوم، واحد گلوکز در مولکول‌های صمغ توسط گروه کربوکسی متیل اتریزه می‌شوند. در غلظت بالای هیدروکسید سدیم، مرحله دوم بر اول غلبه دارد و در نتیجه میزان حلالیت واکنش کاهش می‌یابد [۳۰]، این یافته با یافته محققان قبلی مطابقت دارد [۳۱، ۳۲].

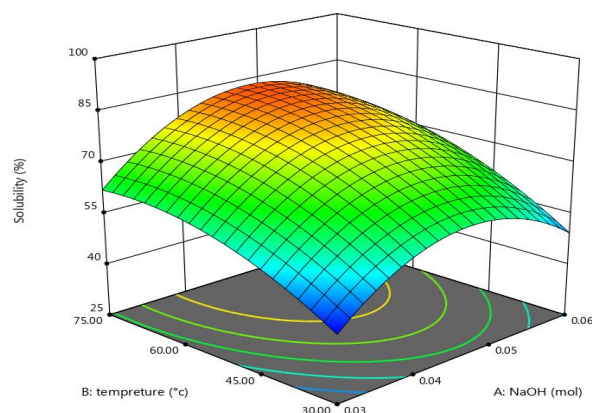


Figure 1- Simultaneous effect of temperature- NaOH concentration on the solubility percentage at the average level of MCA concentration

لازم به ذکر است درصد حلالیت صمغ بومی به صورت متوسط حداقل سه تکرار مستقل $\pm$ انحراف استاندارد برابر با 32.5 ± 1.32 که اختلاف معنی داری با صمغ اصلاح شده در شرایط بهینه داشت.

Table 3- optimum condition obtained by response surface modeling

Nu mb er	NaO H(mo l)	Temper ature(° C)	MC A(m ol)	Solub ility(%)	Desir abilit y	
1	0.048	75	0.01 6	85.49 3	0.97 5	Sel ect ed

۳-۴- بررسی خواص شیمیایی صمغ بومی و اصلاح شده

نتایج حاصل از آنالیزهای شیمیایی صمغ بومی و اصلاح شده در جدول (۴) ارائه شده است و نتایج حاکی از آن است که در مقایسه با صمغ بومی، صمغ کربوکسی متیله ترکیبات شیمیایی بهبود یافته، دارای ناخالصی‌های کمتر و محتوای رطوبت و خاکستر بالاتر می‌باشد، که این نتایج با پژوهش‌های سایر محققین نیز مطابقت دارد [۳۳]. بافت، طعم، ظاهر و پایداری غذاها به میزان رطوبت موجود در آن‌ها بستگی دارد [۳۴]. با توجه به اینکه نمونه‌ها، در شرایط یکسان نگهداری شده‌اند، تفاوت در محتوای رطوبت، نشان دهنده واکنش‌های متفاوت آب- پلی ساکارید است. مقدار رطوبت صمغ کندر بومی به طور متوسط برابر 5.03 ± 0.13 درصد بود که با یافته‌های الهراسی (۲۰۱۲) مطابقت خوبی داشت [۳۴]. یافته‌های هیدو (۲۰۲۰) نشان‌دهنده رطوبت صمغ کندر برابر ۲.۶۸٪ است [۳۵]. تغییرات رطوبتی ۲.۳۹٪ ممکن است به دلیل رطوبت و اسیدیته خاک، سن درخت، رطوبت منطقه و یا به

دلیل نحوه جمع آوری صمغ باشد [۳۶]. لازم به ذکر است میزان رطوبت صمغ وابستگی معنا داری با رنگ صمغ و منطقه رویش دارد [۳۷]. اصلاح شیمیایی موجب افزایش رطوبت صمغ اصلاح شده تا 8.1 ± 0.09 درصد شد که نشان می‌دهد هنوز گروه‌های قطبی کافی در صمغ کندر برای ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب وجود دارد [۳۸]. ترکیب و غلظت مواد معدنی در گیاهان به طور عمده تحت تأثیر خاکی است که گیاهان در آن رشد می‌کنند [۳۹]. میانگین میزان خاکستر صمغ کندر برابر 2.05 ± 0.05 درصد بود، که تطبیق خوبی با یافته پیشین میزان خاکستر صمغ کندر (گونه: *Boswellia serrate*) دارد. تغییرات اندکی که وجود دارد، ممکن است به دلیل پلی ساکارید موجود در نمونه صمغ در رابطه با محل و سن درخت باشد [۳۵، ۳۶، ۴۰]. احتمالا تفاوت میان خاک، سبب تفاوت ناچیز در مقدار خاکستر در صمغ‌های مورد آزمون شده است [۳۷]. میزان خاکستر صمغ اصلاح شده برابر 10.98 ± 0.43 درصد بود که میزان خاکستر، نسبت به صمغ بومی افزایش داشته، این افزایش با منابع پیشین مطابقت دارد [۴۱]. مقدار نیتروژن و اسیدهای آمینه یک صمغ گیاهی، شاخصی مناسب برای تشخیص هویت صمغ‌ها از گونه‌های مختلف محسوب می‌شود [۴۲]. میزان درصد پروتئین برابر 1.01 ± 0.01 درصد بود که با یافته الهراسی مطابقت دارد [۳۴]. میزان پروتئین صمغ اصلاح شده برابر 0.84 ± 0.01 درصد بود که نسب به صمغ بومی کاهش جزئی داشته است، هوانبوتا و همکاران (۲۰۱۸) با آنالیز صمغ اصلاح شده *Tamarindus indica* به نتایج مشابهی دست پیدا کردند [۳۳]. تحقیقات قبلی نشان دادند که میزان کربوهیدرات موجود در بسیاری از صمغ‌ها، از طریق فرمول با میزان محاسبه شده به روش (Glc Gas- Liquid Chromatography) مطابقت

بسیار بالایی دارد. به این ترتیب، میزان کربوهیدرات برای هر دو صمغ، محاسبه شد [۴۳].

Table 4-Chemical compositions of crude and carboxymethylated gum

Frankincense gums	Moisture(%)	Ash(%)	Protein(%)	Polysaccharide	pH
Native	5.03±0.13 ^a	2.05±0.05 ^a	1.01±0.01 ^a	91.91 ±0.19	4.48±0.03 ^a
carboxymethylated	8.1±0.09 ^b	10.98 ±0.43 ^b	0.84±0.01 ^a	80.08±0.53	9.61±0.1 ^b

Note : all values (%) on a dried weight basis are mean ± standard deviation of three determinations.

*Identical letters indicate no significant statistical difference at the 5% level

*Polysaccharide values were calculated by difference.

در شرایط بهینه رفتار نسبی رقیق شونده با افزایش سرعت برشی را نشان داده و رفتار آنها مشابه سودوپلاستیک می‌باشد؛ که این نتایج با تحقیقات قبلی مشابهت دارد [۱۳، ۴۷، ۴۸]. کاهش تدریجی ویسکوزیته صمغ با افزایش سرعت برشی می‌تواند به دلیل عوامل مختلفی از جمله تغییر شکل ذرات، جهت‌گیری غیر کروی ذرات، جهت‌گیری زنجیره‌های پلیمری در جهت جریان، تغییر شکل زنجیره‌ها [۴۹] و یا وجود ترکیباتی با وزن مولکولی بالا باشد که در محلول منجر به درهم تنیدگی با مولکول‌های حلال و به صورت بی‌حرکت درمی‌آیند. تحت تأثیر برش، مولکول‌ها تمایل دارند از هم گسیخته شده و خود را در جهت جریان تراز کنند و این همراه با آزاد شدن آب محبوس شده باعث کاهش ویسکوزیته می‌شود [۵۰]. نتایج تجزیه واریانس داده‌های به دست آمده در جدول (۵) قابل مشاهده هست؛ با توجه به جدول آنالیز واریانس تفاوت معنی‌داری بین ویسکوزیته ظاهری نمونه صمغ بومی (mPa.s 681/0 ± 02/18) و اصلاح شده (mPa.s 726/0 ± 36/17) دیده می‌شود (p<0.05). با توجه به نمودار (۴) در یک سرعت برشی ثابت، صمغ کندر اصلاح شده بهینه ویسکوزیته کمتری نسبت به صمغ کندربومی در غلظت برابر داشته، که نتایج به دست

۳-۵- بررسی pH صمغ بومی و اصلاح شده
pH یک ماده پارامتر مهم در تعیین مناسب بودن آن در فرمولاسیون است، زیرا پایداری و فعالیت فیزیولوژیکی اکثر فرآورده‌ها به pH بستگی دارد. تمام نمونه‌های صمغ به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل آزاد D-گلوکورونیک اسید و ۴-O-متیل-D-گلوکورونیک اسید، اسیدی بودند [۴۴]. با توجه به جدول (۴) مقدار pH صمغ بومی به طور میانگین برابر ۴.۴۸±۰.۰۳ بود که با یافته‌های پراکاش (۲۰۲۰) برای می‌کند [۳۶]. اسید بوسولیک موجود در ساختار صمغ موجب اسیدی بودن صمغ می‌شود [۴۵] ولی به دلیل شرکت در واکنش قلیایی و با کربوکسی‌متیله کردن pH تا ۹.۶۱±۰.۱ افزایش یافت (جدول (۴)).

۳-۶- بررسی گرانروی صمغ بومی و اصلاح شده بهینه
صمغ‌ها، با ساختار و ماهیت متنوع در شرایط مختلف، رفتار رئولوژیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. بیشتر هیدروکلوئیدها سیال غیرنیوتنی هستند که در طول برش، نیروهای هیدرودینامیکی ایجاد می‌شوند و واحدهای ساختاری صمغ‌ها شروع به تجزیه می‌کنند و موجب ایجاد رفتار رقیق شونده با برش می‌شوند [۴۶]. نتایج حاکی از این است که صمغ بومی و اصلاح شده

Table 5- Variance analysis of rheology of native and modified gum

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
TRETTMENT	1	4.911	4.9111	9.94	0.003
Error	42	20.757	0.4942		
Total	43	25.668			

آمده از یافته های منیر و همکاران در اصلاح نوعی صمغ عربی این یافته را تأیید میکند [۵۱]. تفاوت در ویسکوزیته احتمالاً به دلیل عدم تشابه در وزن مولکولی آنها (صمغ بومی ۵۶۳,۰۲ کیلودالتون، صمغ اصلاح شده بهینه ۳۷۰,۵۷ کیلو دالتون) و همچنین ساختارهای شیمیایی است. در غلظت های یکسان، بین وزن مولکولی ماده حل شونده و گرانروی محلول یک ارتباط غیرخطی وجود دارد و در غلظت برابر محلولی با وزن مولکولی بیشتر، گرانروی بیشتری دارد [۵۲، ۵۳] و به خوبی مستند شده است که پلی ساکاریدها با وزن مولکولی بالا و ترکیبات سخت رفتار رقیق شونده برشی بارزتری از خود نشان می دهند. پس از جایگزینی کربوکسی متیل، گروه های آنیونی جدیدی به زنجیره های اصلی پلیمری اضافه شد که با بهبود دافعه کلونی، ویسکوزیته را کاهش داده و از درهم تنیدگی جلوگیری می کند. علاوه بر این، شرایط واکنش قلبایی و دمای بالا در طی واکنش های کربوکسی متیلاسیون باعث کاهش وزن مولکولی صمغ اصلاح شده می شود. این موضوع تا حدی می تواند مسئول کاهش رفتار رقیق شونده برشی مرتبط با محلول های صمغ اصلاح شده باشد [۵۴]. نتایج همچنین نشان می دهد که افزایش غلظت قلیا اثر مخربی بر میزان واکنش و همچنین بر ویسکوزیته ظاهری دارد، این یافته با داده های شارما در سیانواتیلاسیون صمغ *Cassia tora* برابری دارد [۵۵]. بر مبنای این حقایق و نتایج به دست آمده از اندازه گیری وزن مولکولی شاید بتوان اظهار داشت که دلیل کمتر بودن گرانروی ظاهری صمغ اصلاح شده در شرایط بهینه نسبت به صمغ کندر بومی، شکسته شدن زنجیرهای مولکول صمغ کندر اولیه و کاهش برهمکنش های بین مولکولی و یا کاهش وزن مولکولی در اثر هیدرولیز قلبایی و سپس جایگزینی گروه های کربوکسیل در ساختار صمغ باشد [۵۲].

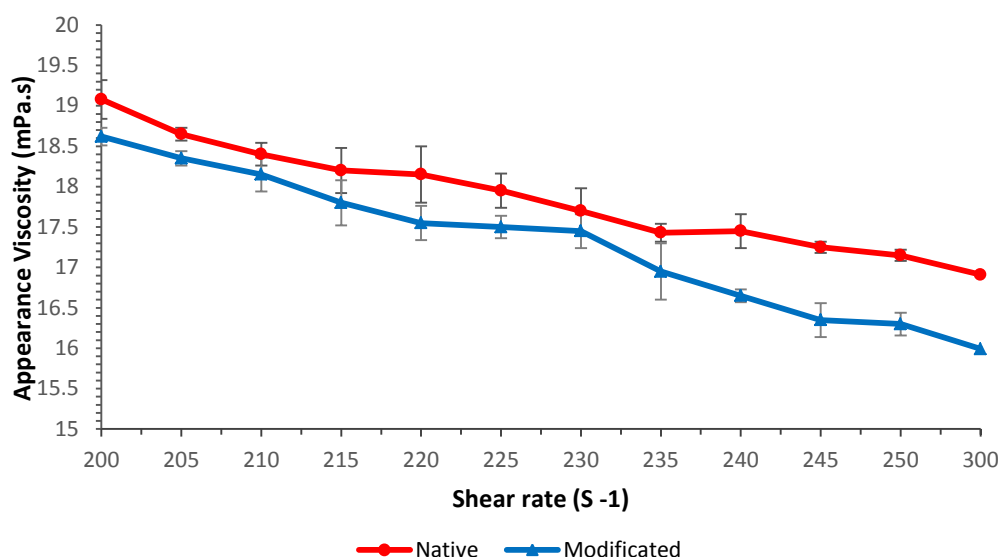


Figure 4- Appearance Viscosity -shear rate diagram of native and optimized modified frankincense gum.

این، می توان حدس زد که ساختار صمغ اصلاح شده ممکن است کاملاً متفاوت از صمغ بومی باشد. در پژوهشی گزارش شد، اصلاح شیمیایی صمغ کندر موجب کاهش ویسکوزیته ذاتی صمغ اصلاح شده می شود [۳۱]. در پژوهشی دیگر اصلاح صمغ گوار با آنزیم پکتیناز آسپرژیلوس نایجر باعث کاهش وزن مولکولی تا ۵۰٪ و افزایش حلالیت صمغ اصلاح شده از ۶۰ به ۹۸ درصد شد [۵۸]. مودگیل و همکاران (۲۰۱۲) هم گزارش کردند، اصلاح آنزیمی صمغ گوار باعث کاهش چشمگیر گرانی و ذاتی و وزن مولکولی در صمغ اصلاح شده شد [۵۹]. نتایج به خوبی نشان میدهند که داده‌های مربوط به اندازه‌گیری گرانی و ذاتی با یافته‌های مربوط به اندازه‌گیری وزن مولکولی در ارتباط است و یکدیگر را تایید می‌کند. بر مبنای این حقایق، شاید بتوان اظهار داشت علت احتمالی افزایش

۷-۳- بررسی گرانی و ذاتی صمغ بومی و اصلاح شده بهینه

حجم هیدرودینامیک که توسط ماکرومولکول‌ها اشغال شده و در ارتباط نزدیک با اندازه و شکل ماکرومولکول در محلول است، ویسکوزیته ذاتی نامیده می‌شود [۵۶]. صمغ اصلاح شده بهینه (0.103 g-1 dL) دارای گرانی و ذاتی کمتری نسبت به صمغ بومی (0.164 g-1 dL) است (شکل ۶)، لذا طبق معادله مارک-هووینک [۵۷] پیش بینی می‌شود، صمغ کندر اصلاح شده بهینه دارای وزن مولکولی (۳۷۰,۵۷ کیلو دالتون) کمتری از صمغ کندر (۵۶۳,۰۲ کیلو دالتون) باشد، لذا اصلاح شیمیایی صمغ کندر موجب کاهش قابل توجهی در وزن مولکولی صمغ کندر شده است. یافته‌های حاصل می‌تواند دلیلی برای کاهش ویسکوزیته ذاتی و افزایش حلالیت باشد. علاوه بر

حلالیت صمغ اصلاح شده، به دلیل کاهش وزن مولکولی در اثر واکنش اصلاح شیمیایی باشد.

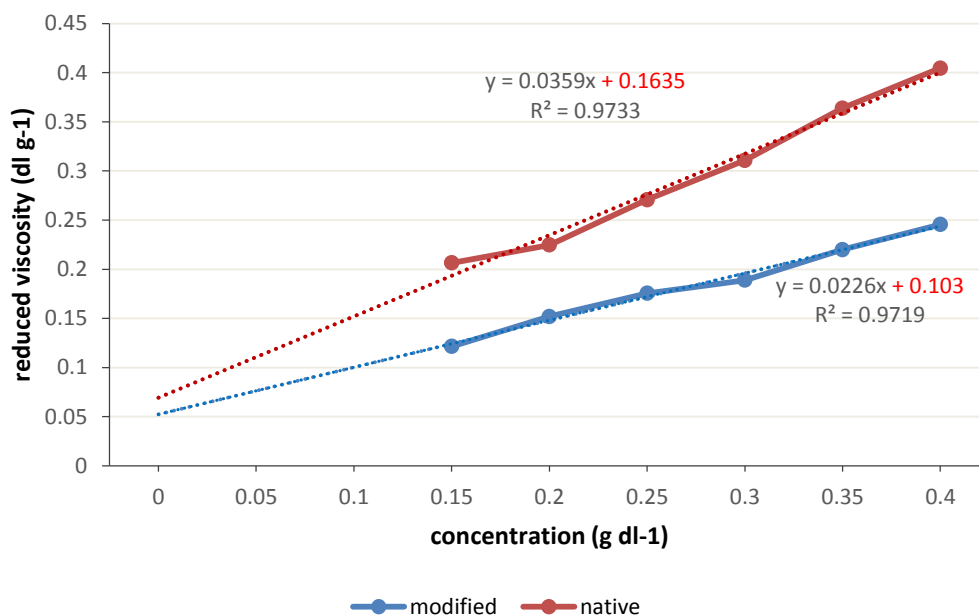


Figure 5- Determination of intrinsic viscosity of native and optimized modified frankincense gum

همچنین جدول (۶) گویای این مطلب است که با اصلاح صمغ کندر میزان فاکتور L^* کاهش یافته است و طبق نتایج بدست آمده بیشترین روشنایی مربوط به تیمارهای صمغ بومی و کمترین روشنایی مربوط به تیمارهای صمغ اصلاح شده می باشد. واکنش اصلاح صمغ بومی در دمای بالا و تحت شرایط قلیایی منجر به ایجاد رنگ تیره تر در مقایسه با دمای پایین و شرایط اسیدی می شود. این ممکن است به دلیل شتاب واکنش مایلارد در دمای بالا و pH قلیایی باشد [۶۲، ۶۳]. واکنش مایلارد در اثر ترکیب مواد از ته با مواد احیاکننده، در عمل قهوه ای شدن حاصل می شود. مقداری از رنگ مربوط به کارامیلیزه شدن قندهاست، براین اساس شدت رنگ به مقدار مواد مؤثر و شرایطی که این مواد تحت آن وارد عمل شدند نظیر دما و سرعت ازدست رفتن آب سطح بستگی دارد [۶۴].

۳-۸- آنالیز پارامترهای رنگ با فضای رنگی $L^*a^*b^*$
این سیستم رنگی عملکرد مشابه چشم انسان دارد و برخلاف فضاهای رنگی دیگر متاثر از وسیله عکسبرداری نیست. مدل $L^*a^*b^*$ یک مدل رنگی ساده، که در آن زمان یک معیار مطلق است که رنگ ها را با هم مقایسه می کند [۶۰]. اصلاح فیزیک و شیمیایی از طریق روش های مختلف گاهی ممکن است موجب تغییر رنگ و ظاهر بصری ترکیبات شود [۶۱].
در این تحقیق داده ها به صورت متوسط حداقل سه تکرار مستقل $\pm$ انحراف استاندارد گزارش شده است. با توجه به جدول (۶)، اصلاح با MCA منجر به تغییرات معنی داری ($P < 0.05$) در فاکتور اختلاف رنگی کل (ΔE) (با توجه به صفحه سفید استاندارد) و مقادیر شاخص روشنایی (WI)، فاکتور روشنی (L^*)، فاکتور قرمزی-سبزی (a^*) و فاکتور زردی-آبی (b^*) بین تیمارهای صمغ اصلاح شده و بومی شده است.

P value	.000	.000	.000	0.006	.000
F	116.53	753.28	1648.7	9.52	348.26
P value<0.05= significant difference between two treatments					

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این بررسی، برای دستیابی به بیشترین حلالیت صمغ اصلاح شده (۸۵.۵٪) بایستی از غلظت‌های مناسب سود، MCA و دمای واکنش، در شرایط قلیایی استفاده شود؛ در بین فاکتورهای مذکور دما و غلظت منوکلرواستیک اسید به ترتیب دارای بالاترین و پایین‌ترین اثر بر راندمان حلالیت صمغ کندر اصلاح شده بود. همچنین، با توجه به نتایج آنالیز واریانس تفاوت معنی‌داری بین ویسکوزیته ظاهری صمغ بومی و اصلاح شده دیده می‌شود ($p < 0.05$). در یک سرعت برشی ثابت، صمغ کندر اصلاح شده بهینه ویسکوزیته کمتری نسبت به صمغ کندر بومی در غلظت برابر داشت. همچنین صمغ اصلاح شده بهینه دارای گرانروی ذاتی کمتری از صمغ بومی بود، لذا اصلاح شیمیایی منجر به کاهش قابل توجه در وزن مولکولی نیز شد. در رنگ سنجی انجام شده، اصلاح با MCA منجر به تغییرات معنی‌داری ($P < 0.05$) در فاکتور اختلاف رنگی کل (ΔE) و مقادیر شاخص روشنایی (WI)، فاکتور روشنی (L^*)، فاکتور قرمزی-سبزی (a^*) و فاکتور زردی-آبی (b^*) شده است.

مقدار ΔE نشان‌دهنده تفاوت کلی پارامترهای رنگی اندازه‌گیری شده رنگ بین صمغ بومی و اصلاح شده است و می‌توان از آن به عنوان یک شاخص اصلی برای بررسی تغییرات رنگ استفاده نمود [۶۵]. افزایش مقدار ΔE ناشی از توسعه واکنش‌های قهوه‌ای شدن غیرآزیمی در طی فرایند می‌باشد. شروع واکنش‌های مایلارد از واکنش میان گروه‌های آمین آزاد پروتئین و گروه هیدروکسیل گلوکزیدی قند‌های احیا کننده یا ترکیبات کربنیل مثل آلدهیدها و کتون‌ها صورت می‌گیرد؛ در طی فرایند اصلاح مقدار ترکیبات آمینی و هیدروکسیلی زیاد شده و در نتیجه سرعت انجام این واکنش افزایش می‌یابد [۶۶]. بررسی‌های مربوط به فاکتور a^* و b^* بیانگر این مطلب است که بیشترین میانگین این دو فاکتور مربوط به تیمارهای صمغ اصلاح شده و کمترین آن مربوط به تیمارهای صمغ بومی می‌باشد. همچنین نشانگر این موضوع است که با اصلاح شیمیایی صمغ کندر میزان فاکتور a^* و b^* افزایش یافته است که با یافته‌های قبلی برابری می‌کند [۳۸].

Table 6-Color measurements of native and modified gum.

treatment	L*	a*	b*	ΔE	WI
Native gum	52.31±1.76 ^a	-0.99±0.58 ^a	18.92±0.55 ^a	22.09±4.76 ^a	48.68±1.61 ^a
Modified gum	42.52±1.81 ^b	7.35±0.71 ^b	31.35±0.8 ^b	28.76±5.02 ^b	34.12±1.73 ^b

۴- منابع

- [1] DeCarlo, A., et al., *The essential oils of the Burseraceae*, in *Essential Oil Research*. 2019, Springer. p. 61-145.
- [2] Eslamieh, J., *Cultivation of Boswellia*. A Book's Mind, Fort Collins, Colorado, USA, 2017.
- [3] Thulin, M., A. Decarlo, and S.P. Johnson, *Boswellia occulta (Burseraceae), a new species of frankincense tree from Somalia (Somaliland)*. Phytotaxa, 2019. **394**(3): p. 219–224.
- [4] Assefa, M., et al., *Biophysical and chemical investigations of frankincense of Boswellia papyrifera from North and Northwestern Ethiopia*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012. **4**(2): p. 1074-1089.

- [5] Abdel-Tawab, M., O. Werz, and M. Schubert-Zsilavec, *Boswellia serrata*. Clinical pharmacokinetics, 2011. **50**(6): p. 349-369.
- [6] Assimopoulou, A., S. Zlatanos, and V. Papageorgiou, *Antioxidant activity of natural resins and bioactive triterpenes in oil substrates*. Food chemistry, 2005. **92**(4): p. 721-727.
- [7] Başer, K., et al., *Essential oils of some Boswellia spp., myrrh and opopanax*. Flavour and Fragrance Journal, 2003. **18**(2): p. 153-156.
- [8] Ben-Yehoshua, S., C. Borowitz, and L. Ondrej Hanuš, *1 Frankincense, Myrrh, and Balm of Gilead: Ancient Spices of Southern Arabia and Judea*. Horticultural Reviews, 2012. **39**(1): p. 3-66.
- [9] Dannaway, F.R., *Strange fires ,weird smokes and psychoactive combustibles: Entheogens and incense in ancient traditions*. Journal of psychoactive drugs, 2010. **42**(4): p. 485-497.
- [10] Mohanty, S. and M. Krishna, *Proximate analysis and standardization of plant exudates: gum olibanum and gum dikamali*. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 2014. **24**(1): p. 172-176.
- [11] Kurita, O., Y. Miyake, and E. Yamazaki, *Chemical modification of citrus pectin to improve its dissolution into water*. Carbohydrate polymers, 2012. **15**;87(2):1720-7.
- [12] Li, X., et al., *Carboxylic modification of welan gum*. Journal of Applied Polymer Science, 2020. **137**(3): p. 48301.
- [13] Shi, Y., et al., *Characterization and emulsifying properties of octenyl succinate anhydride modified Acacia seyal gum (gum arabic)*. Food hydrocolloids, 2017. **65**: p. 10-16.
- [14] Ribeiro, F.W.M., et al., *Chemical modification of gum arabic and its application in the encapsulation of Cymbopogon citratus essential oil*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(8).
- [15] Sharma, B.R., et al., *Carboxymethylation of Cassia tora gum*. Journal of applied polymer science, 2003. **89**(12): p. 3216-3219.
- [16] Ghasemi Dehkordi, N., et al., *Iranian herbal pharmacopoeia*. Ministry of Health Pub. Tehran, 2002. **1**: p. 105.
- [17] Gebrehiwot, K., et al., *Introducing Boswellia papyrifera (Del.) Hochst and its non-timber forest product, frankincense*. International forestry review, 2003. **5**(4): p. 348-353.
- [18] Verghese, J., *Olibanum in focus*. Perfumer & flavorist, 1988. **13**(1): p. 1-12.
- [19] Gupta, S., P. Sharma, and P. Soni, *Carboxymethylation of Cassia occidentalis seed gum*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **94**(4): p. 1606-1611.
- [20] Betancur-Ancona, D., J. López-Luna, and L. Chel-Guerrero, *Comparison of the chemical composition and functional properties of Phaseolus lunatus prime and tailing starches*. Food Chemistry, 2003. **82**(2): p. 217-225.
- [21] Zargaraan, a., m.a. Mohammadifar, and s. Balaaghi, *Comparison of some chemical and rheological properties of Iranian gum tragacanth exudate from two Astragalus species (A. floccosus and A. rahensis*. Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology, 2009. **3**(4): p. 9-17.
- [22] Yebeyen, D., M. Lemenih, and S. Feleke, *Characteristics and quality of gum arabic from naturally grown Acacia senegal (Linne) Willd. trees in the Central Rift Valley of Ethiopia*. Food Hydrocolloids, 2009. **23**(1): p. 175-180.
- [23] Van Krevelen, D.W. and K. Te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 2009: Elsevier.
- [24] Moghbeli, S., et al., *Influence of pectin-whey protein complexes and surfactant on the yield and microstructural properties of date powder produced by spray drying*. Journal of Food Engineering, 2019. **242**: p. 124-132.
- [25] Salehi, F. and M. Kashaninejad, *Effect of drying methods on rheological and textural properties, and color changes of wild sage seed gum*. Journal of food science and technology, 2015.52(11): p. 7361-7368.
- [26] Bourne, M. and S. abbasi, *Food rheology: food texture and viscosity (concept and measurement)*. 2007, iran: Tehran Marz Danesh. 1.
- [27] Yang, H. and R.G. Reddy, *Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2: 1 urea/choline chloride ionic liquid*. Electrochimica Acta, 2014. **147**: p. 513-519.
- [28] Koocheki, A., A.R. Taherian, and A. Bostan, *Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of Lepidium perfoliatum seed gum*. Food Research International, 2013.1;50(1):446-56.
- [29] Rana, V., et al., *Modified gums: Approaches and applications in drug delivery*. Carbohydrate polymers, 2011. **83**(3): p. 1031-1047.
- [30] Huanbutta, K. and W. Sittikijyothin, *Development and characterization of seed gums from Tamarindus indica and Cassia fistula as disintegrating agent for fast disintegrating Thai*

- cordial tablet*. Asian journal of pharmaceutical sciences, 2017. **12**(4): p. 370-377.
- [31] Samari-Khalaj, M. and S. Abbasi, *Solubilisation of Persian gum: Chemical modification using acrylamide*. International journal of biological macromolecules, 2017. **101**: p. 187-195.
- [32] SAMARI, K.M. and S. ABBASI, *CHEMICAL MODIFICATION OF INSOLUBLE FRACTION OF PERSIAN GUM (MOUNTAIN ALMOND TREE GUM)*. 2013.
- [33] Huanbutta, K. and W. Sittikijyothin, *Use of seed gums from Tamarindus indica and Cassia fistula as controlled-release agents*. Asian journal of pharmaceutical sciences, 2018. **13**(5): p. 398-408.
- [34] Al-Harrasi, A., et al., *Proximate analysis of the resins and leaves of Boswellia sacra*. Journal of Medicinal Plants Research, 2012. **6**(16): p. 3098-3104.
- [35] Hido, A., et al., *Population status and resin quality of frankincense Boswellia neglecta (burseraceae) growing in South omo, southwestern Ethiopia*. Journal of Sustainable Forestry, 2020. **39**(6):620-34.
- [36] Prakash, N.A. and R. Prajapati, *Standardization of Sustainable Oleo Gum Resin Tapping Technique in Salai (Boswellia serrata Roxb.) from Tropical Dry Deciduous Forest of Chhattisgarh*. Journal homepage: <http://www.ijcmas.com>, 2020. **9**(10).
- [37] Rahimi, S. and S. abbasi, *Characterization of some physicochemical and gelling properties of Persian gum*. Innovative food technologies, 2014. **1**(4): p. 13-27.
- [38] Hashemi Gahrue, H., et al., *Study on hydrophobic modification of basil seed gum-based (BSG) films by octenyl succinate anhydride (OSA)*. Carbohydrate Polymers, 2019. **219**: p. 155-161.
- [39] Amin, A.M., et al., *Extraction, purification and characterization of durian (Durio zibethinus) seed gum*. Food Hydrocolloids, 2007. **21**(2): p. 273-279.
- [40] Shirwaikar, A., et al., *Formulation and evaluation of Boswellia serrata tablets*. Indian journal of pharmaceutical sciences, 2005. **67**(4): p. 427.
- [41] Hussain, M., et al., *Thermal stability and haemolytic effects of depolymerized guar gum derivatives*. Journal of food science and technology, 2018. **55**(3): p. 1047-1055.
- [42] Mhinzi, G.S., *Properties of gum exudates from selected Albizia species from Tanzania*. Food chemistry, 2002. **77**(3): p. 301-304.
- [43] Debon, S.J. and R.F. Tester, *In vitro binding of calcium ,iron and zinc by non-starch polysaccharides*. Food Chemistry, 2001. **73**(4): p. 401-410.
- [44] Daoub, R.M., et al., *Characterization and functional properties of some natural Acacia gums*. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 2018. **17**(3): p. 241-249.
- [45] Khan, A.J., *Medicinal properties of frankincense*. International Journal of Nutrition, Pharmacology, Neurological Diseases, 2012. **2**(2): p. 79.
- [46] Razavi, S.M.A. and M. Irani, *Rheology of food gum*. Bioactive Molecules in Food; Mérillon, JM, Ramawat, KG, Eds, 2019: p. 1-29.
- [47] Sharma, B.R., V. Kumar, and P. Soni, *Carbamoyl ethylation of guar gum*. Carbohydrate polymers, 2004. **58**(4): p. 449-453.
- [48] Gong, H., et al., *Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions*. Carbohydrate Polymers, 2012. **88**(3): p. 1015-1022.
- [49] Tulegenovna, K.P., et al., *Modification of Xanthan Gum with Methyl Methacrylate and Investigation of Its Rheological Properties*. International Journal of Technology, 2022. **13**(2):389-97.
- [50] Gundidza, M., et al., *Rheological, moisture and ash content analyses of a gum resin from Commiphora Africana*. African J Food Sci, 2011. **5**: p. 188-193.
- [51] Munir, H., et al., *Thermal Evaluation, Rheological Properties and Characterization of Pristine, Modified and Polyacrylamide-Mediated Grafted Acacia modesta Gum*. J Pure Appl Microbiol, 2020. **14**(2): p. 1397-1403.
- [52] Mohammadi, S., S. Abbasi, and M. Scanlon, *Development of emulsifying property in Persian gum using octenyl succinic anhydride (OSA)*. (International Journal of Biological Macromolecules, 2016. **89**: p. 396-405.
- [53] Eren, N.M., P.H. Santos, and O. Campanella, *Mechanically modified xanthan gum: Rheology and polydispersity aspects*. Carbohydrate polymers, 2015. **134**: p. 475-484.
- [54] Liu, J .,et al., *Carboxymethyl derivatives of flaxseed (Linum usitatissimum L.) gum: characterisation and solution rheology*. International Journal of Food Science & Technology, 2016. **51**(2): p. 530-541.
- [55] Sharma, B.R., V. Kumar, and P.L. Soni, *Cyanoethylation of Cassia tora gum*. Starch-Stärke, 2003. **55**(1): p. 38-42.
- [56] darabzade, n., et al., *Investigating and comparing the intrinsic viscosity and overlap parameter of local Iranian and commercial*

- locust bean gum*. Food industry research (agricultural knowledge, 2014. 24(4):p. 543-557.
- [57] Gómez-Díaz, D., J.M. Navaza, and L. Quintáns-Riveiro, *Intrinsic viscosity and flow behaviour of Arabic gum aqueous solutions*. International Journal of Food Properties, 2008. 11(4): p. 773-780.
- [58] Shobha, M., et al., *Modification of guar galactomannan with the aid of Aspergillus niger pectinase*. Carbohydrate polymers, 2005. 62(3): p. 267-273.
- [59] Mudgil, D., S. Barak, and B. Khatkar, *Effect of enzymatic depolymerization on physicochemical and rheological properties of guar gum*. Carbohydrate polymers, 2012. 90(1): p. 224-228.
- [60] Saifullah, S., *K-means Segmentation Based-on Lab Color Space for Embryo Egg Detection*. arXiv preprint arXiv:2103.02288, 2021.
- [61] Ghanbarzadeh, B., H. Almasi, and A.A. Entezami, *Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films*. Innovative food science & emerging technologies, 2010. 11(4): p. 697-702.
- [62] Amid, B.T. and H. Mirhosseini, *Optimisation of aqueous extraction of gum from durian (Durio zibethinus) seed: A potential low cost source of hydrocolloid*. Food chemistry, 2012. 132(3): p. 1258-1268.
- [63] Nagano, T., et al., *The use of color to quantify the effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions*. Clays and Clay Minerals, 1994. 42(2): p. 226-234.
- [64] Hosseini-zhad, M. and A. Abedfar, *A Study on the Qualitative Characteristics and Microbial Survival of Lactobacillus acidophilus and Bacillus coagulans in Probiotic Bread*. Research and Innovation in Food Science and Technology, 2018. 7(3): p. 337-352.
- [65] Chung, H.-S., et al., *Changes in color parameters of corn kernels during roasting*. Food Science and Biotechnology, 2014. 23(6): p. 1829-1835.
- [66] Özdemir, M. and O. Devres, *Kinetics of color changes of hazelnuts during roasting*. Journal of Food Engineering, 2000. 44(1): p. 31-38.



Carboxymethylation of frankincense gum and investigation of viscosity and colorimetric indices

Daliri, A. ¹, Tavakkoli Pour, H. ^{1*}, Mahdavi, B. ², Saeedi Asl, M. R. ¹, Elhamirad, A.H. ¹

1- Department of Food Industry Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Sabzevar branch, Sabzevar, Iran.

2- Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

ABSTRACT

Frankincense is a resinous gum obtained from some species of the *Boswellia* genus. Frankincense for food and medicinal uses dates back more than five thousand years ago, but despite its importance and application, only 27-35% of it is soluble in water. As most frankincense gum is insoluble, this research used the response surface method to study the effect of different chemical modification conditions (NaOH concentrations (X1), reaction temperatures (X2), and MCA concentrations (X3)) on increasing the solubility percentage. The results of the optimization process of the chemical modification of frankincense gum indicate that the conditions of maximum solubility are equal to 85.49, with a desirability rate of 0.97. Therefore, the concentration of NaOH and MCA equal to 0.048, 0.01 mol, and a temperature of 75 degrees Celsius chose as the best optimization conditions. In addition, the intrinsic viscosity and molecular weight of the native gum were higher than the modified gum under optimal conditions. There is a significant difference between the apparent viscosity of natural gum (18.02 ± 0.726 mPa.s) and modified (17.36 ± 0.681 mPa.s) ($p > 0.05$). The results indicate that native and modified gum in optimal conditions shows a shear thinning behavior with increasing shear rate, and their behavior is similar to pseudoplastic. The colorimetric test with image J software indicated that carboxymethylation of frankincense gum led to significant changes ($P < 0.05$) in the total color difference factor (ΔE) and whiteness index (WI), L^* , a^* , and b^* factor.

ARTICLE INFO

Article History:

Received: 2022/9/30

Accepted : 2023/6/14

Keywords:

monochloroacetic acid,
chemical modification,
frankincense gum,
viscosity,
carboxymethylation,
colorimetry.

DOI: 10.22034/FSCT.20.137.18

DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.137.2.2.

*Corresponding Author E-Mail: