

بررسی اثر مخلوط صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیر تغلیظ شده بر پایداری امولسیون روغن ذرت در آب

آسیه علی پور^۱، آرش کوچکی^{۲*}، رسول کدخدایی^۳، مهدی وریدی^۴

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار گروه نانو تکنولوژی مواد غذایی پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی

۴- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۱/۸/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۲/۳/۸)

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی اثر مخلوط لیوفیلیزه شده صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیر تغلیظ شده در نسبت های ۱:۳ و ۱:۱ و ۳:۱ بر ویژگی های فیزیکی شیمیایی امولسیون روغن ذرت در آب بود. کشش بین سطحی و ویژگی های امولسیون نظیر توزیع اندازه ذرات، پتانسیل زتا، رفتار جریان، گرانروی و رویه بستن بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت صمغ، کشش بین سطحی افزایش یافت اما از نظر آماری این تفاوت معنی دار نبود ($p > 0.05$). در امولسیون تثبیت شده با مخلوط صمغ-پروتئین، با افزایش نسبت صمغ، اندازه ذرات، بار منفی در سطح ذرات، ضریب قوام و تنش تسلیم و پسماند بین نمودار های بالارونده و پایین رونده افزایش یافت. در امولسیون های تثبیت شده با مخلوط لیوفیلیزه صمغ-پروتئین، منحنی توزیع اندازه ذرات یک پیک داشته و این امولسیون ها رفتار غیر نیوتنی و رقیق شونده با برش نشان دادند. در این امولسیون ها رویه بستن و تجمع قابل ملاحظه ای مشاهده نشد.

کلید واژگان: صمغ قدومه شیرازی، پروتئین آب پنیر تغلیظ شده، ویژگی های فیزیکی شیمیایی، امولسیون، پایداری

* مسئول مکاتبات: koocheki@um.ac.ir

۱- مقدمه

امولسیون‌ها، پراکنش‌های مایع در مایع (معمولاً آب و روغن) هستند که یکی از آنها به صورت ذرات کروی ریز درون مایع دیگر پراکنده شده است. امولسیون‌ها از نظر نوع فاز پراکنده به انواع آب در روغن (W/O)^۱، روغن در آب (O/W)^۲ و روغن در روغن (O/O)^۳ طبقه بندی می‌شوند [۱]. امولسیون‌های روغن در آب در مواد غذایی بسیار متداول هستند. بسیاری از محصولات لبنی، سس‌ها و نوشابه‌ها جزء امولسیون‌های روغن در آب طبقه‌بندی می‌شوند. امولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی حداقل پایداری را دارند که دلیل آن وجود نیروی کشش بین سطحی میان اجزای تشکیل دهنده این دو مایع است. تماس و افزایش سطح بین دو فاز قطبی (آبدوست) و غیر قطبی (آبگریز) مانند آب و روغن از نظر ترمودینامیکی نامطلوب است. بنابراین، امولسیون‌ها در اثر گذشت زمان ناپایدار شده و ذرات فاز پراکنده از فاز پیوسته جدا می‌شوند [۲،۱].

با استفاده از امولسیفایرها (ترکیبات فعال سطح) و پایدارکننده‌ها می‌توان امولسیون تولید کرد که از نظر کینتیکی در مدت زمان طولانی پایدار باشد. امولسیفایرها، یک ترکیب شیمیایی (یا مخلوط چند ترکیب) با خاصیت دو گانه دوست هستند که در سطح بین روغن و آب جذب می‌شوند و باعث کاهش کشش بین سطحی شده و انرژی مورد نیاز برای امتزاج دو مایع در یکدیگر را کاهش می‌دهند [۳،۲]. امولسیفایرهایی که معمولاً در صنعت غذا استفاده می‌شوند، عوامل فعال سطحی با وزن مولکولی پایین و بیوپلیمرهای دو گانه دوست هستند. بیوپلیمرها (پروتئین‌ها و برخی از پلی ساکاریدها) به عنوان امولسیفایرهای طبیعی و پایدارکننده برای پایداری سامانه‌های امولسیونی روغن در آب مناسب هستند [۳]. پروتئین‌ها به دلیل داشتن قسمت‌های آب دوست و آب گریز در ساختمان خود اغلب ساختارهای دو گانه دوست تشکیل می‌دهند و پس از جذب بر روی سطح ذرات فاز پراکنده، به صورت یک مانع از لخته شدن و انعقاد ذرات جلوگیری کرده و باعث ثبات امولسیون می‌شوند. بنابراین، پروتئین‌ها می‌توانند نقش

امولسیفایری و تثبیت‌کنندگی داشته باشند [۳،۴]. در بین پروتئین‌ها، پروتئین آب پنیر نقش موثری بر پایداری امولسیون‌های غذایی دارد [۲]. پروتئین‌های آب پنیر در محدوده وسیعی از pH محلول هستند و نقش موثری در تشکیل امولسیون، جذب آب، ایجاد قوام، کاهش دهندگی کشش سطحی و تولید کف در سامانه‌های نوشیدنی و مواد غذایی دارند [۵]. چنانامایی و مک کلمنتس (2002) خصوصیات امولسیون‌کنندگی صمغ عربی، نشاسته اصلاح شده و پروتئین آب پنیر را در امولسیون‌های نوشیدنی مقایسه کرده و بیان کردند پروتئین آب پنیر نقش امولسیون‌کنندگی مناسب تری دارد [۶]. نتایج تحقیقات سوره و همکاران (2005) نیز نشان داد که پروتئین آب پنیر تغلیظ شده نقش امولسیفایری در محصولات غذایی دارد [۷].

بسیاری از پلی ساکاریدها به عنوان پایدار کننده عمل می‌کنند. این ترکیبات با افزایش گرانیرو فاز پیوسته یا ترکیبات ژل در فاز پیوسته باعث کاهش حرکت ذرات و قطرات می‌شوند و سرعت به هم پیوستگی ذرات و جدا شدن فازها از یکدیگر را کاهش می‌دهند. انواع مختلفی از پلی ساکاریدها مانند دکستران، گالاکتومانان و زایلوگلیکان، صمغ‌ها، پکتین، کیتوزان و غیره می‌توانند به عنوان پایدار کننده استفاده شوند [۸]. صمغ دانه قدومه شیرازی (*Alyssum homolocarpum*) نیز کاربردهای مختلفی به عنوان قوام دهنده و تثبیت کننده امولسیون دارد [۹]. کوچکی و همکاران (2009) از غلظت‌های مختلف صمغ قدومه شیرازی برای پایداری امولسیون روغن ذرت در آب استفاده کردند. نتایج تحقیق نامبردگان نشان داد که در حضور صمغ قدومه شیرازی، تجمع ذرات، جدایی فازها و اندازه ذرات امولسیون کاهش یافته و توزیع اندازه ذرات یکنواخت تر و گرانیرو افزایش پیدا کرد [۱۰].

از آنجا که پروتئین و پلی ساکارید در بسیاری از مواد غذایی حضور دارند، برهمکنش‌های بین این دو بیوپلیمر اهمیت زیادی داشته و باعث افزایش خصوصیات عملکردی آنها می‌شوند [۱۱]. برهمکنش‌های غیر کووالانسی (الکترواستاتیک، هیدروفوبیک، هیدروژنی و دافعه فضایی) که بین بیوپلیمرها وجود دارد بر کشش بین سطحی، بار ذرات و پایداری امولسیون نقش دارد [۱۲]. برهمکنش پروتئین-پلی ساکارید در سامانه‌های غذایی و امولسیون‌ها به طور گسترده ای مورد

1. Water/Oil
2. Oil/Water
3. Oil/Oil

۲-۳- آماده سازی محلول فاز پیوسته

برای تهیه غلظت ۱/۵ درصد مخلوط لیوفیلیزه شده صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیترتغلیظ شده، مقادیر لازم از پودر خشک شده صمغ-پروتئین توسط همزن مغناطیسی در آب دیونیزه حل شد. ۰/۰۱ درصد سدیم آزاید به عنوان ماده ضد میکروبی به محلول ها اضافه گردید. محلول کلوتیدی به مدت یک شبانه روز در یخچال در دمای ۴ درجه سانتیگراد قرار داده شده تا جذب آب آن به طور کامل صورت پذیرد. پس از تهیه فاز پیوسته، pH نمونه ها با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در نقطه ۷ تنظیم شد [۱۸].

۲-۴- آماده سازی امولسیون

۲۰ گرم روغن به ۸۰ گرم محلول ۱/۵ درصد مخلوط صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیترتغلیظ شده افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط یک همزن مغناطیسی پیش مخلوط امولسیونی تهیه شد. سپس امولسیون ها با استفاده از همگن ساز اولتراتراکس (مدل T25، شرکت IKA، ساخت آلمان) با سرعت ۹۶۰۰ دور در دقیقه به مدت دو دقیقه در دمای اتاق همگن گردیدند. همگن کردن ثانویه با استفاده از امواج فراصوت و توسط سونیکاتور (Sonincs & Materials، آمریکا) در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، توان اسمی ۷۵۰ وات و بیشینه شدت صوت، به مدت ۳ دقیقه انجام شد [۱۸].

۲-۵- اندازه گیری کشش بین سطحی

کشش بین سطحی نمونه ها توسط دستگاه تنشیومتر (مدل MK 100، شرکت KRÜSS، کشور آلمان) اندازه گیری شده و از پروب حلقه ای جهت اندازه گیری کشش بین سطحی استفاده گردید.

۲-۶- اندازه گیری قطر قطرات امولسیون

قطر متوسط ذرات بر اساس سطح به حجم ($D_{۳۳}$) و هم بر اساس حجم به طول ($D_{۴۳}$)، سطح ویژه ذرات (SSA) و توزیع اندازه ذرات و پهنای آن (Span) توسط دستگاه انکسار نور (FritschAnalysette، کشور آلمان) اندازه گیری شد. تمامی اندازه گیری ها در دمای محیط آزمایشگاه و یک روز پس از

مطالعه قرار گرفته است. از آن جمله می توان به بر همکنش کیتوزان و ایزوله پروتئین آب پنیتر [۱۳]، صمغ عربی و ایزوله پروتئین آب پنیتر [۱۴]، پکتین و ایزوله پروتئین آب پنیتر [۱۵]، سدیم کازئینات و صمغ گوار [۱۶]، سدیم کازئینات و دکستران سولفات [۱۷]، صمغ قدومه شهری و پروتئین آب پنیترتغلیظ شده [۱۸] و صمغ دانه مرو و پروتئین آب پنیترتغلیظ شده [۱۹] اشاره کرد. با این وجود، تاکنون مطالعه ای بر روی اثر مخلوط لیوفیلیزه صمغ قدومه شیرازی و پروتئین آب پنیتر تغلیظ شده بر پایداری امولسیون انجام نشده است. بنابراین، هدف از این تحقیق بررسی تاثیر مخلوط لیوفیلیزه شده پروتئین آب پنیترتغلیظ شده و صمغ قدومه شیرازی بر ویژگی های فیزیکی و پایداری امولسیون روغن ذرت در آب می باشد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

پروتئین آب پنیتر تغلیظ شده (حاوی ۸۲ درصد پروتئین) از کارخانه مولتی تهیه شد. روغن ذرت تجاری گلدن مایز از بازار محلی و دانه قدومه شیرازی از یکی از عطاری ها در شهر مشهد خریداری شدند. صمغ دانه قدومه شیرازی از دانه کامل و با استفاده از آب مقطر (با نسبت آب به دانه ۴۰ به ۱) در دمای ۸۳/۳۶ درجه سانتی گراد، pH=۴ استخراج گردید [۲۰].

۲-۲- آماده سازی مخلوط لیوفیلیزه صمغ

قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیترتغلیظ شده

صمغ قدومه شیرازی و پروتئین آب پنیترتغلیظ شده به نسبت های (۱:۳)، (۱:۱) و (۳:۱) با یکدیگر مخلوط شده و در آب دیونیزه توسط همزن مغناطیسی پراکنده شدند. پس از یک شبانه روز نگهداری در یخچال، محلول بدست آمده با گاز ازت منجمد شده و توسط دستگاه خشک کن انجمادی در فشار کمتر از ۴۰ میلی تور پس از گذشت ۴۸ ساعت خشک شده و توسط آسیاب پودر گردیدند.

جریان، ضریب تبیین (R^2) و RMSE از برازش مدل های توان و هرشل بالکی بر داده های آزمون (تنش برش-سرعت برش) استفاده گردید. با توجه به نتایج این دو پارامتر از مدل هرشل بالکی برای بررسی پارامتر های رفتار جریان استفاده شد. اندازه گیری ها در دامنه سرعت برشی $217/80-6/60$ (معکوس ثانیه) به صورت رفت و برگشتی برای هر نمونه انجام شد [۱۸].

مساحت پسماند بین نمودار های بالا رونده و پایین رونده با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

فرمول شماره (۵)

$$\text{پسماند} = \int_{\tau_0}^{\tau_{12}} (k\dot{\gamma}^n + \tau_0) d\dot{\gamma} - \int_{\tau_0}^{\tau_{12}} (k'\dot{\gamma}'^n + \tau_0') d\dot{\gamma}'$$

۲-۹- اندازه گیری سرعت رویه بستن

یک روز پس از تولید، ۱۰ میلی لیتر از امولسیون درون لوله آزمایش ریخته و در دمای ۴ درجه سانتیگراد به مدت ۳ هفته نگهداری گردید. برای تعیین شاخص خامه ای شدن (CI)، ارتفاع کل امولسیون (HE) و ارتفاع سرم (HS) ۳ هفته پس از تولید امولسیون اندازه گیری شده و از معادله زیر برای تعیین اندیس خامه ای شدن استفاده گردید [۱۰].

$$\text{CI} = \frac{\text{HE}}{\text{HS}} \times 100 \quad \text{فرمول شماره ۶}$$

۲-۱۰- محاسبات آماری

آزمایشات در قالب طرح کاملا تصادفی با استفاده از آزمایش فاکتوریل انجام شد. تیمار های آزمایش اثر نسبت های مختلف صمغ قدومه شیرازی پروتئین آب پنیر تغلیظ شده (۱:۳، ۱:۱، ۱:۳)، بر پایداری امولسیون ها یک روز پس از تولید بوده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- کشش بین سطحی

بیوپلیمرها در طی سه مرحله بین سطوح آب و روغن جذب می شوند: انتقال بیوپلیمر از فاز محلول تا نزدیک سطح ذرات، جذب آن بر روی سطح ذرات و نوآرایی ساختار بیوپلیمر جذب شده بر سطح ذره [۲۱]. کشش بین سطحی نمونه های

تهیه امولسیون با ۲ تکرار بر اساس معادلات ذیل انجام شد و نتایج بر حسب میکرومتر نشان داده شد [۱۰].

$$D_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i} \quad \text{فرمول شماره ۱}$$

$$D_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{فرمول شماره ۲}$$

که n_i تعداد ذرات با قطر d_i است.

مساحت سطح ویژه توسط معادله زیر محاسبه گردید.

فرمول شماره ۳

$$S = \frac{V_p}{D_{32}}$$

که V_p حجم روغن (۰/۲) است.

پهنای توزیع ذرات (اسپان) از فرمول زیر محاسبه شد:

فرمول شماره ۴

$$\text{Span} = \frac{d(v_{90}) - d(v_{10})}{d(v_{50})}$$

۲-۷- تعیین بار الکتریکی ذرات

جهت اندازه گیری بار الکتریکی ذرات موجود در امولسیون از دستگاه زتا سایزر (مدل Zetasizer Nano ZS، شرکت Malvern، کشور انگلستان) استفاده گردید.

۲-۸- تعیین گرانروی ظاهری و رفتار جریان

امولسیون

گرانروی ظاهری و رفتار جریان یک روز پس از تهیه امولسیون ها با استفاده از گرانروی سنج چرخشی بروکفیلد (مدل III-LVDV و III-RVDV، کشور آمریکا) که مجهز به سیرکولاتور حرارتی (مدل F12-MC، شرکت Labortechnik Julabo، کشور آلمان) بود، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و در سرعت های برشی مختلف اندازه گیری گردید. در انجام آزمون از دوک SC4-18 به عنوان پروب سنجش و در هر اندازه گیری از ۷ میلی لیتر نمونه استفاده شد. به منظور تعیین مدل مناسب برای اندازه گیری پارامتر های رفتار

جدول ۱ کشش بین سطحی و پتانسیل زتا امولسیون تثبیت شده

با مخلوط لیوفیلیزه صمغ-پروتئین

صمغ-پروتئین	کشش بین سطحی	پتانسیل زتا
(۳:۱)	$7/88 \pm 0/334^a$	$-32/5 \pm 4/384^a$
(۱:۱)	$8/45 \pm 0/334^a$	$-34/3 \pm 2/404^a$
(۱:۳)	غیر قابل اندازه گیری	$-38/7 \pm 1/13^a$

۳-۲- پتانسیل زتا

پتانسیل زتا شاخصی برای اندازه گیری بار خالص ذرات امولسیون است و اغلب بخش باردار حاضر در بیوپلیمر را مشخص می‌کند [۲۳]. با افزایش نسبت صمغ در مخلوط صمغ-پروتئین، بار منفی در سطح ذرات به مقدار جزئی افزایش پیدا کرد، اما این اختلاف از نظر آماری معنی داری نبود (جدول ۱). دلیل این امر بار منفی بیشتر صمغ و تجمع ذرات آن می باشد. محمد زاده و همکاران (۲۰۱۳) اثر مخلوط پروتئین آب پنیر تغلیظ شده و صمغ دانه مرو بر پایداری امولسیون را بررسی کرده و بیان کردند که در حضور ۰/۱ درصد صمغ، بار منفی ذرات امولسیون افزایش یافته که دلیل آن تجمع بار منفی بیشتر در امولسیون می باشد [۱۹].

نتایج تحقیق بنی چو و همکاران (۲۰۰۷) نشان داد که با کاهش نسبت ایزوله پروتئین در مخلوط آب پنیر-صمغ زانتان، پتانسیل زتای امولسیون از 35 mV به 50 mV کاهش یافت. با وجود نامشخص بودن ماهیت این برهمکنش ها، نامبردگان دلیل این امر را تغییرات نوع برهمکنش بیوپلیمرها در امولسیون دانستند. با افزایش سطح صمغ زانتان در مخلوط، پتانسیل زتای ذرات امولسیون به پتانسیل زتای صمغ زانتان نزدیک شد. این امر نشان دهنده تأثیر کمتر پروتئین بر پتانسیل زتای این امولسیون بوده است [۱۲]. لسمس و همکاران (۲۰۱۲) ثبات امولسیون را با استفاده از بتا لاکتو گلوبولین و مخلوط های لیوفیلیزه بتا لاکتو گلوبولین-دکستران افزایش دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش وزن مولکولی دکستران باعث منفی تر شدن پتانسیل زتا در نمونه های امولسیون شد [۲۴].

حاوی مخلوط صمغ-پروتئین با روغن ذرت در جدول ۱ نشان داده شده است. با افزایش مقدار صمغ در مخلوط صمغ-پروتئین تا نسبت ۱:۱، کشش بین سطحی اندکی افزایش پیدا کرد اما این تفاوت از نظر آماری معنی دار نبود ($p > 0/05$). به طور کلی دلیل افزایش کشش بین سطحی با افزایش نسبت صمغ را می توان به دلیل افزایش اندازه مخلوط بیوپلیمر صمغ-پروتئین بر سطح ذرات امولسیون و در نتیجه کم شدن تعداد آنها به دلیل افزایش اندازه بر سطح ذرات در فصل مشترک آب-روغن دانست. بالا بودن وزن مولکولی بیوپلیمر بکار رفته در تهیه امولسیون، نقش آن ها در کاهش کشش بین سطحی را کمتر می کند. دلیل این امر، سرعت جذب کندتر مولکول های با وزن مولکولی بیشتر در سطح ذرات می باشد [۲۲].

سلیمان پور و همکاران ۲۰۱۳ کشش بین سطحی امولسیون تثبیت شده با مخلوط صمغ قدومه شهری و پروتئین آب پنیر تغلیظ شده را اندازه گیری کرده و بیان کردند پروتئین آب پنیر تغلیظ شده تأثیر مهمی بر کشش بین سطحی نداشته و با افزایش غلظت صمغ افزایش اندکی در کشش بین سطحی مشاهده شده است که دلیل این امر را بالا رفتن گرانشی امولسیون دانستند. این محققان بیان کردند که کمترین کشش بین سطحی مربوط به نمونه ای بود که پروتئین آب پنیر تغلیظ شده بیشتر و صمغ قدومه شهری کمتری داشته و دلیل این امر را جذب نشدن مولکول های صمغ بین سطوح روغن و آب و دفع شدن این بیوپلیمرها توسط مولکول های پروتئین دانستند [۱۸].

کشش بین سطحی نمونه های حاوی نسبت ۱:۳ مخلوط لیوفیلیزه (صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیر تغلیظ شده) و روغن ذرت به علت غلظت بالای ایجاد شده توسط این ترکیب به وسیله دستگاه قابل محاسبه نبود. امولسیون های تثبیت شده با صمغ-پروتئین با نسبت ۱:۳ گرانشی بیشتری داشتند و جذب بیوپلیمر بر سطح بین ذرات را کاهش دادند. بنابراین، مخلوط صمغ-پروتئین لیوفیلیزه لایه ای بسیار غلیظ تشکیل داده و خروج حلقه از محلول را با مشکل مواجه ساخت.

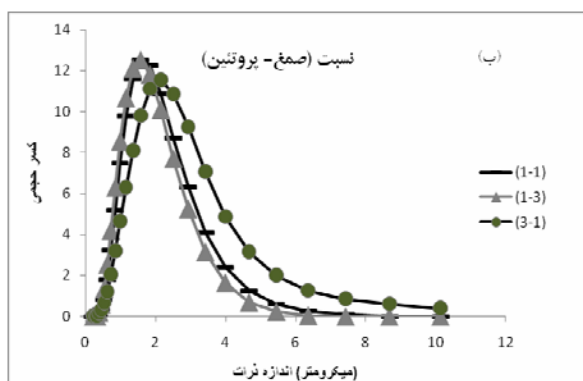
ثبات امولسیون است که هر چه این عدد بزرگتر باشد، پایداری امولسیون بیشتر است. بزرگترین عدد سطح ویژه مربوط به نمونه ای بود که کمترین قطر ذرات را داشت. این نمونه مربوط به امولسیونی بود که از مخلوط صمغ قدومه و پروتئین آب پنیر تغلیظ شده لیوفیلیزه شده با نسبت ۳:۱ به دست آمده است. بنابراین، با استفاده از این مخلوط لیوفیلیزه می توان امولسیون های با اندازه ذرات ریز تر و پایداری بالاتر تهیه کرد.

توزیع فراوانی اندازه ذرات امولسیون تثبیت شده با مخلوط صمغ-پروتئین در (شکل ۲) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش میزان پروتئین، توزیع اندازه ذرات باریک تر شده که نشان دهنده توزیع یکنواخت تر ذرات با افزایش نسبت پروتئین می باشد. این در حالی است که با افزایش میزان صمغ، نمودار به سمت راست کشیده شده و پهنای آن افزایش یافت.

جدول ۲ عدد اسپان و سطح ویژه ذرات امولسیون تثبیت شده با

مخلوط صمغ-پروتئین لیوفیلیزه شده

صمغ-پروتئین	عدد اسپان	سطح ویژه (مترمربع بر میلی لیتر)
(۳:۱)	۱/۳۱۵±۰/۰۲۱۲	۴/۴۶۹±۰/۰۲۹۲
(۱:۱)	۱/۳۳۵±۰/۰۲۱۲	۴/۱۱۹±۰/۰۲۸۶
(۱:۳)	۱/۵۷۰±۰/۰۵۶۵۶	۳/۴۲۷±۰/۰۲۵۲



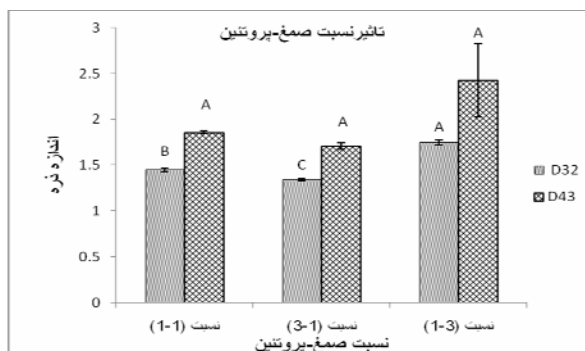
شکل ۲ توزیع فراوانی اندازه ذره امولسیون های تثبیت شده با نسبت های مختلف صمغ-پروتئین لیوفیلیزه

۳-۳- اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات

اندازه ذرات و توزیع آن ها بر بسیاری از خواص امولسیون مانند جدایی فاز، پایداری در طی نگهداری، مقاومت به رویه بستن، خصوصیات ظاهری، گرانروی، ویژگی های حسی و ارگانولپتیکی و غیره تأثیر بسیاری دارد [۲۵]. با افزایش نسبت پروتئین به صمغ در مخلوط لیوفیلیزه صمغ-پروتئین، اندازه ذرات امولسیون کاهش پیدا کرد (شکل ۱). دلیل این امر حضور نسبت بیشتر پروتئین است که به دلیل برخورداری از فعالیت سطحی بیشتر و نیز شکل کروی و کوچک تر باعث کاهش اندازه ذرات می گردد. زو و همکاران (۲۰۱۲) بیان کردند که افزایش نسبت پکتین در مخلوط (ایزوله پروتئین سویا-پکتین چغندر) باعث افزایش اندازه ذرات امولسیون حاصل از آن شد و دلیل آن را به حضور پکتین جذب نشده در سطح ذرات روغن نسبت دادند که باعث تجمع نقصانی شده و اندازه ذرات را افزایش می دهد [۲۶].

شکل ۱ تأثیر نسبت های مختلف صمغ-پروتئین لیوفیلیزه شده بر

اندازه ذرات امولسیون



محاسبه عدد اسپان یکی از روش های رایج برای بیان پهنای توزیع اندازه ذرات می باشد. پایین بودن این شاخص نشان دهنده توزیع یکنواخت و بالا بودن آن بیان گر عدم یکنواختی در توزیع اندازه ذرات است. مقایسه داده ها (جدول ۲) نشان داد که کمترین عدد اسپان مربوط به نمونه ای بود که بیشترین نسبت پروتئین را دارا بوده و کمترین اندازه ذره را داشت (۱/۳۱۵±۰/۰۲۱۲) و بالاترین عدد اسپان نیز مربوط به نمونه ای بود که دارای بیشترین مقدار صمغ و اندازه ذره بوده است (۱/۵۷۰±۰/۰۵۶۵۶). افزایش سطح ویژه نشان دهنده افزایش

۳-۴- رویه بستن امولسیون

در امولسیون های تثبیت شده با مخلوط صمغ-پروتئین لیوفیلیزه شده، پس از ۳ هفته نگهداری در دمای ۴ درجه سانتی گراد و $pH=7$ هیچ گونه رویه بستن و جدا شدن فاز مشاهده نشد (داده ها نشان داده نشده اند). یکی از دلایل این امر را می توان به افزایش گرانشی امولسیون و احتمال تشکیل شبکه سه بعدی به علت حضور صمغ قدومه شیرازی مربوط دانست. با توجه به قانون استوکس، سرعت رویه بستن با گرانشی رابطه معکوس داشته و با افزایش گرانشی سرعت رویه بستن کاهش می یابد. دلیل توانایی مخلوط های با نسبت بیشتر صمغ در جلوگیری از خامه ای شدن را می توان به توانایی بیشتر این پلی ساکاریدها به افزایش گرانشی فاز پیوسته نسبت داد. با توجه به این که pH نمونه های امولسیونی مورد بررسی در این پژوهش در محدوده خنثی و بالاتر از نقطه ایزوالکتریک پروتئین می باشد، بار الکتریکی قطرات قابل ملاحظه بوده و کمک شایانی به پایداری امولسیون در برابر تجمع قطرات و امتزاج آن ها از طریق دافعه الکترواستاتیک می نماید. یکی دیگر از دلایل پایداری نمونه ها در مقابل رویه بستن را می توان به نگهداری امولسیون در یخچال و دمای ۴ درجه سانتی گراد مربوط دانست. سلیمان پور (۱۳۹۰) امولسیون های تثبیت شده با مخلوط صمغ قدومه شهری و پروتئین آب پنیر تغلیظ شده را در دماهای ۴ درجه سانتی گراد و ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۸ روز نگهداری کرده و مشاهده کردند که در امولسیون نگهداری شده در دماهای ۴ درجه سانتی گراد، رویه بستن با سرعت کمتری اتفاق افتاد. نامبردگان دلیل این امر را تحرک کمتر قطرات در این دما و سرعت کند آن ها در پیوستن به یکدیگر دانستند [۲۷].

۳-۵- رفتار جریان امولسیون

بررسی رفتار جریان امولسیون ها در پیش بینی پایداری و روند تغییرات فیزیکی و مکانیکی این سامانه های کلئیدی نقش مهمی دارد. فاکتور هایی که بر رفتار جریان امولسیون تأثیر دارند شامل: رفتار جریان فاز پیوسته، گرانشی و تعداد ذرات، توزیع اندازه ذرات امولسیون و برهمکنش بین آن ها می باشد [۲۸]. به منظور دستیابی به مدل ریاضی مناسب برای بررسی رفتار جریان امولسیون، داده های به دست آمده از رسم نمودار تنش برشی در برابر سرعت برشی با دو مدل قانون توان و هرشل بالکی برازش داده شد. با توجه به ضریب تبیین و $RMSE$ مدل هرشل بالکی در هر سه نمونه بیشترین ضریب تبیین ($R^2=0/99$) و کمترین $RMSE$ را داشت که نشان دهنده مناسب بودن این مدل برای بررسی رفتار جریان نمونه های امولسیونی می باشد (جدول ۳). سلیمان پور و همکاران (۲۰۱۳) نیز با بررسی این دو مدل، مدل هرشل بالکی را برای برازش بر داده های رفتار جریان امولسیون تثبیت شده با پروتئین آب پنیر تغلیظ شده-صمغ قدومه شهری پیشنهاد نمودند [۱۸]. پارامتر های حاصل از برازش مدل هرشل بالکی شامل تنش تسلیم (τ_0)، ضریب قوام (k) و شاخص رفتار جریان (n) برای نمودار های بالارونده و پایین رونده در امولسیون های تثبیت شده با مخلوط صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیر تغلیظ شده در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج حاکی از این بود که امولسیون ها رفتار غیر نیوتنی داشتند و ویژگی های شبه پلاستیک و روان شونده با برش از خود نشان دادند. رفتار غیر نیوتنی زمانی اهمیت دارد که شاخص رفتار جریان به کمتر از ۰/۶ کاهش یابد [۲۹].

جدول ۳ ضریب تبیین (R^2) و ضریب تغییرات ($RMSE$) نمودار های بالارونده و پایین رونده حاصل از برازش مدل قانون توان و

هرشل بالکی در امولسیون تثبیت شده با مخلوط صمغ-پروتئین لیوفیلیزه

هرشل بالکی		قانون توان				مخلوط
پایین رونده		بالا رونده		پایین رونده		صمغ- پروتئین
RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	
۰/۰۷۳	۰/۹۹۹۸	۰/۰۷۲	۰/۹۹۹۸	۰/۲۵۴	۰/۹۹۷۵	(۳:۱)
۰/۳۶۶	۰/۹۹۹۱	۰/۳۰۳	۰/۹۹۹۳	۰/۷۱۳	۰/۹۹۱۸	(۱:۱)
۰/۴۲۷	۰/۹۹۹۶	۰/۴۰۴	۰/۹۹۹۶	۱/۱۵۰	۰/۹۹۷۳	(۱:۳)

تغییر پیدا کرد [۱۰]. بنابراین در تحقیق اخیر نیز با افزایش نسبت صمغ، به علت افزایش ظرفیت اتصال به آب و ایجاد شبکه سه بعدی، جریان پذیری کاهش و مقاومت امولسیون ها در برابر جاری شدن افزایش یافت.

با مقایسه پارامترهای حاصل از نمودارهای بالارونده و پایین رونده مشاهده می شود که با افزایش مقدار صمغ، تفاوت بین پارامترهای تنش تسلیم، ضریب قوام و شاخص رفتار جریان حاصل از دو نمودار بیشتر شده به طوری که در امولسیون تثبیت شده با نسبت ۳:۱ مخلوط صمغ-پروتئین، مقدار پسماند حاصله معادل 1 Pa.s^{-1} و $60/90$ و در امولسیون تثبیت شده با نسبت ۱:۱ و 1.3 مخلوط صمغ-پروتئین، مقدار پسماند به ترتیب برابر $492/68 \text{ Pa.s}^{-1}$ و $1405/35 \text{ Pa.s}^{-1}$ بود. بروز این حالت به ایجاد شبکه سه بعدی توسط صمغ بر می گردد که بعد از شکسته شدن به سرعت قابلیت برگشت به حالت اول را نداشته و موجب ظاهر شدن پسماند در نمودارهای تنش برشی-سرعت برشی می شود.

همانطور که در جدول ۴ ملاحظه می شود، با افزایش نسبت صمغ در مخلوط صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیر تغلیظ شده ضریب قوام و تنش تسلیم در تمامی امولسیون ها افزایش یافت. با افزایش نسبت صمغ، شاخص رفتار جریان نیز کاهش یافت که نشان دهنده فاصله از حالت نیوتنی است. کوچکی و همکاران (2009) ویژگی های رفتار جریان صمغ قدومه شیرازی در دماها و غلظت های مختلف را مورد بررسی قرار داده و بیان کردند که در تمامی موارد صمغ قدومه شیرازی رفتاری رقیق شونده با برش داشت و افزایش غلظت صمغ باعث کاهش شاخص رفتار جریان و افزایش قوام آن گردید [۲۰]. کوچکی و همکاران (2009) در پژوهش دیگری اثرات پایدار کنندگی غلظت های مختلف صمغ قدومه شیرازی بر پایداری امولسیون روغن در آب را بررسی کرده و بیان داشتند که امولسیون حاوی ۰/۲۵ درصد از صمغ قدومه شیرازی شاخص رفتار جریان نزدیک به یک داشته و رفتاری مشابه با سیالات نیوتنی از خود نشان داد. با افزایش غلظت صمغ تا یک درصد، رفتار امولسیون ها به غیر نیوتنی و رقیق شونده با برش

جدول ۴ پارامترهای تنش تسلیم ($\tau_{0.0}$)، ضریب قوام (k)، شاخص رفتار جریان (n)، پسماند (H) نمودارهای بالارونده و پایین رونده در امولسیون تثبیت شده با مخلوط صمغ-پروتئین لیوفیلیزه

پسماند (Pa.s^{-1})	هرشل بالکی						نسبت مخلوط (صمغ-پروتئین)
	پایین رونده			بالارونده			
	n	k(mPa.s ⁿ)	τ_0 (mPa)	n	k(mPa.s ⁿ)	τ_0 (mPa)	
60/90	0.77±0.01	0.29±0.01	1/32±0.08	0.71±0.01	0.41±0.01	0.97±0.01	(3:1)
492/68	0.57±0.00	2/28±0.53	5/53±1/12	0.51±0.01	3/19±0.40	6/91±2/59	(1:1)
1405/35	0.51±0.01	5/57±0.50	13/84±1/35	0.4±0.01	11/29±0.41	12/64±2/85	(1:3)

گردید. در نمونه های با نسبت بیشتر پروتئین تغییر زیادی در گرانروی با افزایش سرعت برشی حاصل نشد. علاوه بر این، تغییرات گرانروی ظاهری در نقاط ابتدایی و سرعت برشی کمتر از ۱۰۰ (معکوس ثانیه) شدید تر بود. رضایی و همکاران (۱۳۹۰) بیان کردند که در نقاط ابتدایی، به دلیل آن که از بین رفتن پیوندهای بین مولکولی بیشتر است، تغییرات گرانروی نسبت به افزایش سرعت برشی افزایش می یابد [۳۰]. کاهش تغییرات گرانروی همزمان با افزایش سرعت برشی را می توان به کاهش اندازه توده های کلئیدی موجود در نمونه نسبت داد [۳۱]. در مراحل اولیه، با افزایش سرعت برشی، ذرات امولسیون

۳-۶- گرانروی

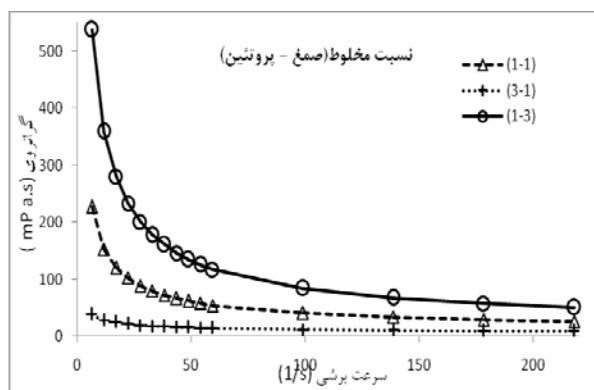
یکی از ویژگی های مهم امولسیون گرانروی است که سرعت رویه بستن یا ته نشینی و مدت ماندگاری محصول به آن وابسته است [۲]. رابطه بین سرعت برش و گرانروی ظاهری امولسیون های تثبیت شده با مخلوط لیوفیلیزه صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیر تغلیظ شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود افزایش سرعت برشی در تمام نمونه ها باعث کاهش گرانروی امولسیون گردید. در اثر افزایش سرعت برشی، تغییرات بیشتری در گرانروی ظاهری نمونه هایی که حاوی نسبت بیشتر صمغ بودند مشاهده

تثبیت شده با مخلوط صمغ-پروتئین پس از ۳ هفته نگهداری در دمای ۴ درجه سانتی گراد، هیچ گونه رویه بستن و جدا شدن فاز مشاهده نشد. نتایج حاکی از این بود که رفتار جریان امولسیون ها از مدل هرشل بالکی پیروی کرد. تمامی امولسیون ها رفتار غیر نیوتنی داشتند و ویژگی های شبه پلاستیک و روان شونده با برش از خود نشان دادند. با افزایش نسبت صمغ در مخلوط این دو بیوپلیمر، ضریب قوام و تنش تسلیم در امولسیون های تثبیت شده با آن ها افزایش و شاخص رفتار جریان نیز کاهش یافت که نشان دهنده فاصله از حالت نیوتنی است. با مقایسه پارامترهای حاصل از نمودارهای بالارونده و پایین رونده مشاهده شد که با افزایش مقدار صمغ، به علت ایجاد شبکه سه بعدی و ایجاد ساختار غیر قابل برگشت تفاوت بین پارامترهای تنش تسلیم، ضریب قوام و شاخص رفتار جریان حاصل از دو نمودار بیشتر شده و پسماند بیشتری را نشان داده است.

۵- منابع

- [1] Tadros, T. F. 2009. Emulsion Science and Technology. Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] McClements, D. J. 2005. Food emulsions, Principles, Practices and Techniques. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [3] Dickinson, E. 1993. Towards more Natural emulsifiers. Journal of Food Science and Technology, 4:330-334
- [4] Akhtar, M., and Dickinson, E. 2007. Whey protein-maltodextrin conjugates as emulsifying agents: An alternative to gum arabic. Journal of Food Hydrocolloids, 21(4):607-616.
- [5] Farrell, Jr, H.M., Jimenez-Flores, R., Bleck, G. T., Brown, E.M., Butler, J.E., Creamer, L.K., Hicks, C.L., Hollar, C.M., Ng-Kwai-Hang, K.F., and Swaisgood, H.E. 2004. Nomenclature of the Proteins of Cows' Milk—Sixth Revision. Journal of Dairy Science, 87(6):1641-1674.
- [6] Chanamai, R., McClements, D.J. 2002. Comparison of gum Arabic modified starch and whey protein Isolate as emulsifiers: influence of PH, cacl2 and temperature. Journal of food science, 67:120-125.

بیشتر در جهت جریان قرار گرفته و مقاومت کمی نشان می دهند و گرانروی خیلی سریع کاهش می یابد [۲] در سرعت های برشی بالاتر، به دلیل غلبه نیروهای هیدرودینامیکی، ذرات به حالت اولیه باقی مانده و در نتیجه با افزایش سرعت برشی تغییرات کمتری در گرانروی ظاهری مشاهده می شود [۲].



شکل ۳ اثر سرعت برشی بر گرانروی ظاهری امولسیون های تثبیت شده با نسبت های مختلف صمغ-پروتئین لیوفیلیزه

۴- نتیجه

نتایج مربوط به اندازه گیری کشش بین سطحی دلالت بر این داشت که در محلول های صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیترتغلیظ شده و روغن ذرت، با افزایش میزان صمغ کشش بین سطحی افزایش یافت. با افزایش نسبت صمغ بار منفی در سطح ذرات افزایش پیدا کرد اما این تفاوت معنی دار نبود. با افزایش نسبت پروتئین به صمغ D_{43} امولسیون کاهش یافت، اما D_{43} ذرات امولسیون تثبیت شده با این مخلوط صمغ قدومه شیرازی-پروتئین آب پنیترتغلیظ شده تغییر معنی داری نشان نداد. کمترین عدد اسپان مربوط به نمونه ای بود که بیشترین نسبت پروتئین و کمترین اندازه ذره را داشت و بالاترین عدد اسپان نیز مربوط به نمونه ای بود که دارای بیشترین نسبت صمغ بوده و از ذرات درشت تری تشکیل شده بود. بزرگترین عدد سطح ویژه مربوط به نمونه ای بود که کمترین قطر ذرات را داشت. توزیع اندازه ذرات امولسیون های تثبیت شده با صمغ-پروتئین لیوفیلیزه نشان داد که تمام امولسیون ها توزیع یک پیک (مونو مودال) و یکنواخت داشتند. در تمامی امولسیون های

- aqueous solutions and in O/W emulsions. *Food Hydrocolloids*, 21:862-869
- [17] Semenova, M.G., Belyakova, L.E., Polikarpov, Y.N., Antipova, A.S., Dickinson, E. 2009. Light scattering study of sodium caseinate-dextran sulfate in aqueous solution: Relationship to emulsion stability. *Food Hydrocolloids*. 23:629-639
- [18] Soleimanpour, M., Koocheki, A., and Kadkhodae, R. 2013. Influence of main emulsion components on the physical properties of corn oil in water emulsion: Effect of oil volume fraction, whey protein concentrate and *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Journal of Food Research International*, 50:457-466
- [19] Mohammadzadeh, M., Koocheki, A., Kadkhodae, R., Razavi, S.M.A. 2013. Physical and flow properties of D-limonene-in-water emulsions stabilized with whey protein concentrate and wild sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum. *Food Research International*. 53 :312-318
- [20] Koocheki, A., Mortazavi, S. A., Shahidi, F., Razavi, S. M. A., and Taherian, A. R. 2009. Rheological properties of mucilage extracted from *Alyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. *Journal of Food Engineering*, 91:490-496.
- [21] Graham, D.E., and Philips, M.C. 1976. The conformation of proteins at the air-water interface and their role in stabilizing foam. New York.
- [22] Fechner, A., Knoth, A., Scherze, I., and Muschiolik, G. 2007. Stability and release properties of double-emulsions stabilised by caseinate-dextran conjugates. *Journal of Food Hydrocolloids*, 21(5-6):943-952.
- [23] Jindal, M., Kumar, V., Rana, V., and Tiwary, A.K. 2013. Physico-chemical, mechanical and electrical performance of bael fruit gume-chitosan IPN films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 30:192-199.
- [24] Lesmes, U., and McClements, D. J. 2012. Controlling lipid digestibility: Response of lipid droplets coated by β -lactoglobulin-dextran Maillard conjugates to simulated gastrointestinal conditions. *Food Hydrocolloids*, 26(1):221-230.
- [7] Surh, J., Ward, I., McClements, D.J., (2006). Ability of conventional and nutritionally modified whey protein concentrates to stabilize oil in water. *Food Research International*, 39:761-721
- [8] Kato, A. 2002. Industrial Application Of Maillard Type Protein Polysaccharides Conjugates. *Journal of Food Science and Technology*, 8:193-199
- [9] Koocheki, A., Mortazavi, S. A., Shahidi, F., Razavi, S. M. A., Kadkhodae, R., and Milani, J. M. 2010. Optimization of mucilage extraction from *Qudume Shirazi* seed (*Alyssum homolocarpum*) using response surface methodology. *Food Process Engineering*, 33:861-882.
- [10] Koocheki, A., Kadkhodae, R., Mortazavi, S. A., Shahidi, F., and Taherian, A. R. 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.
- [11] Benichou, A., Aserin, A., & Garti, N. 2002. Protein-polysaccharide interactions for stabilization of food emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23:93-123.
- [12] Benichou, A., Aserin, A., Lutz, R., and Garti, N. 2007. Formation and characterization of amphiphilic conjugates of whey protein isolate (WPI)/xanthan to improve surface activity. *Journal of Food Hydrocolloids*, 21(3):379-391.
- [13] Laplante, S., Turgeon, S.L., Paquin, P. 2005. Emulsion stabilizing properties of various chitosans in the presence of whey protein isolate. *Carbohydrate Polymers*, 59:425-434
- [14] Klein, M., Aserin, A., Svitov, A., Garti, N. 2010. Enhanced stabilization of cloudy emulsions with gum Arabic and whey protein isolate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 77:75-81
- [15] Lutz, L., Aserin, A., Wicker, L., Garti, A. 2009. Double emulsions stabilized by a charged complex of modified pectin and whey protein isolate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 72:121-127
- [16] Neiryck, N., Van lent, K., Dewettinck, K., Van der Meeren, P. 2007. interactions in

- [28] Barnes, H. A., Hutton, J. F., and Walters, K. 1989. An Introduction to Rheology Elsevier, Amsterdam.
- [29] Muller, M., Vorwerk, J., and Brunn, P. 1998. Optical studies of local flow behaviour of a non-Newtonian fluid inside a porous medium. *Journal of Rheologica Acta*, 37:189-194.
- [30] Rezaei, R., KHomeiri, M., Kashaninejad, M., Aalami, M. 2011. Study of rheology and sensory properties of frozen yogurt containing different levels of guar gum and Arabic gum. *Iranian food science and technology research journal*, 7(1):42-49
- [31] Ibanoglu, E. 2002. Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum Arabic. *Journal of Food Engineering*, 52:273-277.
- [25] Jurado, E., Bravo, V., Camacho, F., Vicaria, J.-M., and Fern'andez-Arteaga, A. 2007. Estimation of the distribution of droplet size, interfacial area and volume in emulsions. *Journal of Colloids and Surfaces A*, 295:91-98.
- [26] Xu, D., Wang, X., Jiang, J., Yuan, F., and Gao, Y. 2012. Impact of whey protein – Beet pectin conjugation on the physicochemical stability of β -carotene emulsions. *Journal of Food Hydrocolloids*, 28(2): 258-266
- [27] Soleimanpour, M. (2012). Effect of *lepidium perfoliatum* seed gum and whey protein concentrate on properties of ultrasonically prepared emulsion. MSC. Thesis on college of Agriculture Ferdowsi university of mashhad

The effect of *Alyssum homolocarpum* seed gum–whey protein concentrate on stability of oil–in–water emulsion

Alipour, A.¹, Koocheki, A.^{1*}, Kadkhodae, R.², Varidi, M.¹

1. Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad (FUM)
2. Department of Food Nanotechnology, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST)

(Received: 91/8/16 Accepted: 92/3/8)

The purpose of this study was to investigate the effect of lyophilized *Alyssum homolocarpum* seed gum–whey protein concentrate (with the ratio of 1:1, 1:3 and 3:1) on physicochemical properties of corn oil–in–water emulsions. Interfacial tension and emulsion characteristics such as particle size distribution, zeta potential, flow behavior, viscosity and creaming were investigated. The results showed that with the increasing gum ratio in the mixture, the interfacial tension increased, but the difference was not statistically significant. In emulsions stabilized with gum–protein mixture, increasing gum content, increased the particles size, negative charge on droplets surface, consistency coefficient, yield stress and hysteresis between the forward and the backward diagrams. The particle size distribution curve was monomodal and emulsions stabilized with this mixture showed non–newtonian and psedoplastic behavior. No creaming was observed in all emulsions.

Key word: *Alyssum homolocarpum*, Whey protein concentrate, Physicochemical properties, Emulsions, Stability

* Corresponding Author E-mail Address: koocheki@um.ac.ir