

ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون‌های روغن در آب مقاوم به حرارت تولید شده با پایدارکننده‌های مختلف

آسیه احمدی دستگردی^{۱*}، علی نصیرپور^۲ و بهمن بهرامی^۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۳/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۹

۱- کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردستان و عضو باشگاه پژوهشگران جوان اردستان

۲- استادیار دانشگاه صنعتی اصفهان- گروه علوم و صنایع غذایی

۳- کارشناس صنایع غذایی- دانشکده کشاورزی- دانشگاه صنعتی اصفهان

*مسئول مکاتبه: Email: as.ahmadi17@gmail.com

چکیده

امولسیون‌های روغن در آب به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و رئولوژیکی خود توجه چشمگیری را در صنعت غذا به خود معطوف کرده‌اند. این سیستم‌ها شامل قطرات کوچک روغن پراکنده در فاز آبی هستند. ویژگی‌های رئولوژیکی به دلیل تاثیر بر انتخاب فرمولاسیون، شرایط فرایند و کنترل کیفیت بسیار مهم هستند. در این تحقیق اثر فرایند حرارتی بر ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون‌های روغن در آب حاوی ۴۰٪ روغن مورد مطالعه قرار گرفت. امولسیون‌ها با استفاده از زانتان، گوار و کربوکسی متیل سلولز به عنوان پایدارکننده و پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونوآولئات به عنوان امولسیفایر تهیه شدند. از طرح آماری مخلوط برای تعیین میزان پایدارکننده‌ها در امولسیون‌ها استفاده گردید. امولسیون‌ها پس از تهیه، در دمای ۸۷ °C به مدت ۱۵ دقیقه پاستوریزه شدند. ویژگی‌های رئولوژیکی با استفاده از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد اندازه‌گیری شد. فرایند حرارتی بر ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون‌ها تاثیر چشمگیری داشت. ویسکوزیته امولسیون‌ها با افزایش میزان پایدارکننده‌ها افزایش و بعد از فرایند حرارتی کاهش یافت. این پدیده می‌تواند با شکستن ساختاری مولکولها به دلیل ایجاد نیروهای هیدرودینامیک و افزایش نظم مولکول‌های تشکیل دهنده و هیدرولیز اسیدی پایدارکننده‌ها تفسیر شود. تمام امولسیون‌ها رفتار جریان مشابهی نشان دادند که بیانگر حالت غیرنیوتنی و سودوپلاستیکی ($n < 1$) است. این رفتار مطابق داده‌های بدست آمده با قانون توان توصیف شد. ثابت قوام امولسیون‌ها (k) بر اثر فرایند حرارتی کاهش و اندیس رفتار جریان (n) افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: امولسیون، اندیس رفتار جریان، ثابت قوام، زانتان، کربوکسی متیل سلولز، گوار

Rheological properties of oil-in water heat stable emulsions made from different stabilizers

A Ahmadi-Dastgerdi^{1*}, A Nasirpour², and B Bahrami³

Received: May 31, 2010 Accepted: July 31, 2011

¹MSc, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University Ardestan Branch and Member of Young Researchers Club, Ardestan, Iran

²Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

³Expert, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

*Corresponding author: Email: as.ahmadi17@gmail.com

Abstract

Oil-in-water emulsions have attracted considerable attention in food industry due to their physical and rheological properties. These systems consist of small oil droplets dispersed in an aqueous medium. Numerous factors affect rheological properties of emulsions such as emulsion composition, process and storage conditions. In this study, effect of thermal treatment on oil in water emulsions containing 40 % oil was studied. The emulsions were prepared using xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose as stabilizer and polyoxyethylen sorbitan monooleat as emulsifier. A mixture design was used to define the percentage of each stabilizer to simulate wide range of emulsions. The emulsions were pasteurized at 87°C for 15 minutes. Rheological properties were studied using a Brookfield rotational viscometer. Thermal treatment had considerable influence on rheological properties of emulsions. Viscosity of all emulsions decreased after thermal treatment and stabilizers had a positive effect on this response. This behavior could be explained by the structural breakdown of the molecules due to the hydrodynamic forces generated and the increased alignment of the constituent molecules and hydrolyzation of stabilizers. All model emulsions exhibit non-newtonian pseudoplastic flow behavior often referred to as shear thinning ($n < 1$). A non-linear relation between shear rate and shear stress can be observed. Shear stress versus shear rate data was successfully fitted to the Power-law model. Consistency coefficient (K) of emulsions decreased and flow behavior index (n) increased after thermal processing.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, Consistency coefficient, Emulsion, Flow behavior index, Guar, Polyoxyethylen sorbitan monooleat, Xanthan

مقدمه

فیزیکی‌وشیمیایی و ارگانولپتیک مختلفی (مانند ظاهر، آروما، بافت، مزه و عمر انباری) را از خود نشان میدهند. امولسیون‌ها بر طبق توزیع فاز روغنی و آبی طبقه بندی می‌شوند: اگر قطرات روغن در فاز آبی پخش شوند امولسیون را روغن در آب (O/W) می‌نامند مانند شیر، خامه، مایونز و سس‌های سالاد. اگر قطرات آب در فاز روغنی پخش شوند امولسیون را آب در روغن (W/O) می‌نامند مانند کره و مارگارین. موادی که قطرات کوچک

بسیاری از غذاهای طبیعی و فرآیند شده دربرگیرنده امولسیون‌ها هستند یا در برخی از زمان‌های تولید در حالت امولسیونی قرار می‌گیرند مانند شیر، خامه، بستنی، کره، مارگارین، آبمیوه‌ها، مایونز، سس‌های سالاد، دسرها، قهوه و ... بطور کلی امولسیون شامل دو مایع غیرقابل اختلاط (معمولاً روغن و آب) است که یکی از آنها بصورت قطرات کوچک در دیگری پراکنده است. فرآورده‌های غذایی امولسیونی ویژگی‌های

همچون سس های سالاد، مایونز، آشامیدنی ها و ... بکار می رود (اوچوآ و همکاران ۲۰۰۰).

گوار به عنوان عامل قوام دهنده در امولسیون های غذایی مانند سس های سالاد و مایونز بکار می رود. باید ذکر شود که ویژگی های عملکردی آن در ترکیب با پلی ساکاریدهای دیگر مانند زانتان و کاراگینان بهبود یابد. ترکیب زانتان- گوار باعث پایداری بیشتر، بهبود بافت و احساس دهانی در مقایسه با زانتان به تنهایی میشود (ویلیامز ۱۹۹۸).

کربوکسی متیل سلولز (CMC) یک پلیمر محلول در آب، آنیونیک و خطی با وزن مولکولی نسبتاً بالا و محلول در آب سرد و گرم بوده، بنابراین در موارد مختلف میتواند از آن استفاده کرد. به دلیل آنکه یونی است ویسکوزیته محلول های آن به pH و قدرت یونی حساس است. ویسکوزیته محلول های CMC با افزایش دما کاهش می یابد. این پدیده قابل برگشت است البته تا زمانی که حرارت دادن موجب آسیب دائمی به ساختمان آن نگردد (کاستلانی و همکاران ۲۰۱۰).

فاکتورهای زیادی بر پایداری امولسیون موثر هستند از جمله: مقدار روغن، نسبت جزء حجمی فاز روغنی به فاز آبی، روش مخلوط کردن، کیفیت آب، اندازه ذرات، ویسکوزیته، کشش سطحی و درجه حرارت (لیوآ و همکاران ۲۰۰۷). هرچه اندازه ذرات کوچکتر، کشش سطحی کمتر و ویسکوزیته امولسیون ها بیشتر باشد پایداری امولسیون بیشتر است. عمر انباری بسیاری از امولسیون های غذایی بستگی به ویژگی های رئولوژیکی فازهای آن دارد (خامه ای شدن قطرات روغن بستگی به ویسکوزیته فاز آبی دارد) (رابینز و همکاران ۲۰۰۲). امولسیون های غذایی ساختارهای پیچیده ای هستند که می توانند رفتارهای رئولوژیکی بسیار متفاوتی از مایعات با ویسکوزیته پایین (شیر و آبیوه) تاجامدات سخت (کره و مارگارین) را نشان دهند. از نظر رئولوژی امولسیون های غذایی در چهار طبقه قرار میگیرند: مایع، جامد، پلاستیک و ویسکوالاستیک. خصوصیات رئولوژیکی امولسیونها یکی از فاکتورهای مهم در تعیین

در امولسیون را تشکیل می دهند فاز پراکنده یا داخلی نامیده می شوند و موادی که مایع محیطی را می سازند فاز پیوسته یا خارجی نامیده میشوند. امولسیونها از نظر ترمودینامیکی سیستم های ناپایداری هستند که دلیل آن کشش بین سطحی دو فاز است. اما امکان تشکیل امولسیون هایی که از نظر کینتیک پایدارند (متا استیل) با استفاده از امولسیفایرها و پایدارکننده ها وجود دارد. خامه ای شدن^۱، انبوهش^۲، هم آمیختن^۳، الحاق جزئی^۴ و وارونگی فاز^۵ مثالهایی از ناپایداری فیزیکی هستند. امولسیفایرها مولکول های سورفاکتانت هستند که جذب سطحی قطرات تشکیل شده در طول هموژنیزاسیون میشوند و تشکیل لایه حفاظتی می دهند که قطرات را از نزدیک شدن به یکدیگر و تجمع باز میدارد. بیشتر امولسیفایرها مولکول های آمفی فیلک هستند یعنی دارای یک سر قطبی و یک سر غیرقطبی هستند. امولسیفایرها باید سه خصوصیت در ارتباط با افزایش تشکیل و پایداری امولسیونها داشته باشند: به سرعت جذب سطح قطرات تشکیل شده در طول هموژنیزاسیون شوند، کشش بین سطحی را کاهش دهند و یک لایه محافظ تشکیل دهند که از تجمع قطرات جلوگیری کند (مک کلمنتس ۲۰۰۳).

پایدار کننده ها نیز برای افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته امولسیون بکار می روند. آنها پایداری امولسیون را با کند کردن و به تعویق انداختن حرکت قطرات افزایش می دهند (گارتی و همکاران ۲۰۰۱). زانتان یک هترو پلی ساکارید خارج سلولی با وزن مولکولی بالا است که در جریان متابولیسم کربوهیدراتها توسط باکتری گزانتوموناس کامپسترینس تولید می شود. علیرغم وزن مولکولی زیاد (بیش از یک میلیون) به سادگی در آب سرد و گرم حل می شود. زانتان در غلظتهای نسبتاً کم محلول های بسیار ویسکوز با خاصیت سودوپلاستیکی تشکیل می دهد. به دلیل خصوصیات رئولوژیکی بی نظیر محلول های زانتان، بطور گسترده ای در امولسیون های غذایی

¹ - Creaming

² - Flocculation

³ - Coalescence

⁴ - Partial coalescence

⁵ - Phase inversion

پایداری لازم برخوردار نخواهد بود (کامپبل و همکاران ۲۰۰۰).

جدول ۱- درصد ترکیبات در امولسیون‌ها با طرح مخلوط

| ترکیبات | حداقل (wt/wt) % | حداکثر (wt/wt) % |
|--------------------|-----------------|------------------|
| زانتان | ۰/۲ | ۰/۴۵ |
| گوار | ۰/۵ | ۰/۹ |
| کربوکسی متیل سلولز | ۰/۵ | ۰/۹ |

فرآیند حرارتی امولسیون‌ها

امولسیون‌ها در دمای ۸۷ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه پاستوریزه شدند.

تست‌های رئولوژیکی

ویسکوزیته امولسیون‌ها با استفاده از ویسکومتر چرخشی Brookfield مدل RVDV- II (Brookfield, USA) در ۶ سرعت مختلف (rpm) اندازه‌گیری گردید. از اسپیندل شماره RV6 در تمام اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. برای محاسبات Shear Stress و Shear rate از روش Mitschka استفاده شد (استف ۲۰۰۶).

اندیس رفتار جریان (n) از معادله زیر بدست آمد:

$$M = (k') N^n$$

یا

$$\ln M = \ln(k') + n \ln(N)$$

rpm (Ω) می‌تواند بجای rpm (N) در معادله بالا بکار رود.

M درصد گشتاور و k' یک مقدار ثابت است.

Shear stress مطابق روش زیر بدست آمد:

$$\sigma = k_{\sigma} (C) (\% \text{ Torque})$$

k_σ فاکتور تبدیل shear stress است که مطابق با تغییر

اسپیندل تغییر می‌کند. مقدار C بستگی به مقدار گشتاور

کل دستگاه دارد. درصد گشتاور، درصد ماکسیمم

گشتاور ثبت شده در طول آزمایش در یک سرعت ثابت

است.

Shear rate بدست آمد از طریق:

$$\dot{\gamma}' = k_{\gamma}' (N)$$

k_γ' فاکتور تبدیل Shear rate است که بستگی به مقدار

عددی اندیس رفتار جریان دارد:

$$k_{\gamma}' = 0.263(1/n)^{0.771}$$

کیفیت آنهاست. قابلیت ریختن^۱، قابلیت جریان یافتن^۲ و قابلیت گسترش^۳ امولسیون‌ها در طول بکار بردن آنها بستگی به خصوصیات رئولوژیکی دارد (دولز و همکاران ۲۰۰۸). فرایند حرارتی معمولاً باعث شکست امولسیون‌ها و دو فاز شدن آن‌ها می‌گردد. در این تحقیق اثر پاستوریزاسیون و پایدارکننده‌هایی مانند زانتان، گوار و کربوکسی متیل سلولز و امولسیفایر پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونوآلئات (E 433) بر خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌های روغن در آب بررسی گردید. میزان پایدارکننده‌ها در دامنه‌ای تعیین شد که امولسیون‌ها پس از پاستوریزه شدن و در طول انبار پایدار بمانند.

مواد و روش‌ها

مواد

پایدارکننده‌های زانتان، گوار و کربوکسی متیل سلولز و امولسیفایر پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونوآلئات (HLB = ۱۵) از شرکت Oleon, Belgium تهیه شد. سایر مواد مانند روغن سویا، سرکه و ... از سوپرمارکت تهیه شد.

آماده کردن امولسیون‌ها

امولسیون‌ها با استفاده از پایدارکننده‌های زانتان، گوار و کربوکسی متیل سلولز و امولسیفایر پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونوآلئات تهیه شدند. از طرح آماری مخلوط برای تعیین درصد هریک از این ترکیبات استفاده گردید (جدول ۱). فاز آبی شامل آب، نمک، شکر، اسیدسیتریک و امولسیفایر (۱٪) آماده شد. فاز روغنی شامل روغن سویا (۴۰٪) و پایدارکننده، به سرعت به فاز آبی اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه با میکسر آزمایشگاهی مخلوط شد. پس از مخلوط شدن فاز آبی و فاز روغنی و تشکیل امولسیون، سرکه به امولسیون اضافه گردید. معمولاً سرکه بعد از امولسیفیکاسیون اضافه می‌شود، در غیر این صورت امولسیون رقیق است، بافت شنی دارد و از

^۱- Pourability

^۲- Flowability

^۳- Spreading

جدول ۲- ترکیبات امولسیون های روغن در آب

| % ترکیبات | | | |
|-----------|------|--------|------------|
| CMC | گوار | زانتان | فرمولاسیون |
| ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۲ | ۱ |
| ۰/۹ | ۰/۹ | ۰/۴۵ | ۲ |
| ۰/۹ | ۰/۷ | ۰/۳۲ | ۳ |
| ۰/۷ | ۰/۷ | ۰/۲ | ۴ |
| ۰/۷ | ۰/۵ | ۰/۳۲ | ۵ |
| ۰/۹ | ۰/۹ | ۰/۲ | ۶ |
| ۰/۶ | ۰/۷ | ۰/۳۹ | ۷ |
| ۰/۵ | ۰/۹ | ۰/۲ | ۸ |
| ۰/۸ | ۰/۶ | ۰/۳۲ | ۹ |
| ۰/۹ | ۰/۵ | ۰/۲ | ۱۰ |
| ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۴۵ | ۱۱ |
| ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۴۵ | ۱۲ |
| ۰/۵ | ۰/۹ | ۰/۲ | ۱۳ |
| ۰/۹ | ۰/۹ | ۰/۳۲ | ۱۴ |
| ۰/۹ | ۰/۵ | ۰/۲ | ۱۵ |
| ۰/۹ | ۰/۷ | ۰/۴۵ | ۱۶ |
| ۰/۶۳ | ۰/۹ | ۰/۲۸ | ۱۷ |
| ۰/۵ | ۰/۷ | ۰/۳۲ | ۱۸ |
| ۰/۵ | ۰/۹ | ۰/۴۵ | ۱۹ |
| ۰/۶۳ | ۰/۹ | ۰/۲۸ | ۲۰ |
| ۰/۹ | ۰/۵ | ۰/۴۵ | ۲۱ |
| ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۲ | ۲۲ |
| ۰/۷ | ۰/۹ | ۰/۴۵ | ۲۳ |
| ۰/۷ | ۰/۷ | ۰/۴۵ | ۲۴ |

بررسی پایداری امولسیون ها به روش سانتریفیوژ

از هر نمونه ۱۰ ml در لوله های مخصوص سانتریفیوژ ریخته شد و در دور ۳۵۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه توسط دستگاه Sigma, 2-16, Germany سانتریفیوژ گردید تا امولسیون شکسته و دو فاز شود. آزمایش در ۳ تکرار انجام شد. ارتفاع اولیه امولسیون و ارتفاع امولسیون باقیمانده (فاز امولسیون وسط) اندازه گیری شد. پایداری امولسیون (ES) با % محاسبه می شود.

$$\text{ES (\%)} = \frac{\text{ارتفاع امولسیون اولیه}}{\text{ارتفاع امولسیون}} \times 100$$

باقیمانده

تحلیل آماری

تحلیل آماری

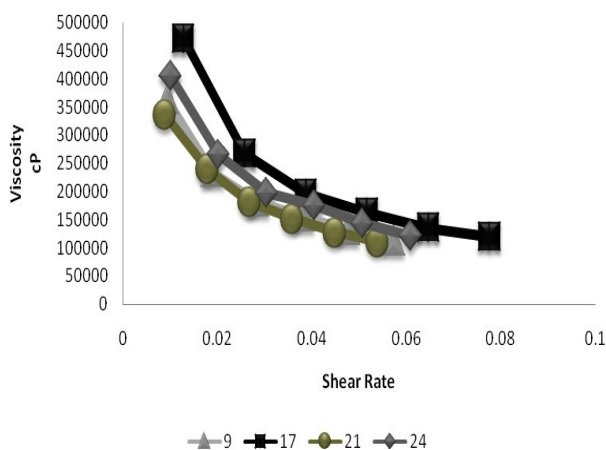
تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری (State-Ease) Expert Design 6-0-6 trial در سطح احتمال ۵% ($p < 0.05$) برای تأیید وجود اختلاف بین داده ها انجام گرفت. یک روش کارآمد برای بررسی اثر چندین پارامتر می باشد. داده ها و اطلاعات جمع آوری شده وارد برنامه نرم افزاری اکسل گردید. آنالیز آماری داده ها با استفاده از برنامه نرم افزاری Designe Expert انجام گردید. با تشکیل جداول آنالیز واریانس، معنی دار بودن یا نبودن آزمایش ها مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

اثر پایدارکننده ها بر خصوصیات رئولوژیکی

شکل ۱ امولسیونهای مختلف با میزان پایدارکننده های متفاوت ولی امولسیفایر ثابت (۱٪) را از نظر ویسکوزیته مقایسه میکند. با افزایش میزان پایدارکننده ها ویسکوزیته امولسیونها افزایش یافت بطوری که نمونه ۱ کمترین ویسکوزیته و نمونه ۱۴ بیشترین میزان ویسکوزیته را در بین نمونه ها داشتند. این رفتار میتواند در نتیجه افزایش پیوندهای درون مولکولی با افزایش میزان پایدارکننده ها باشد. پایدارکننده ها خواص رئولوژیکی را مستقیماً تغییر داده و ویسکوزیته فاز پیوسته را افزایش می دهند. علاوه بر این، پایدارکننده ها خواص رئولوژیکی را بطور غیر مستقیم با تغییر دادن

میزان یکسانی زانتان هستند و با وجود اینکه امولسیون ۲۴ دارای CMC کمتری است اما به دلیل گوار بیشتر ویسکوزیته بیشتری نشان داد. این بدان معناست که اثر گوار در افزایش ویسکوزیته بیشتر از CMC می باشد. تمام امولسیون ها از نظر کیفی رفتار جریانی مشابهی نشان دادند (شکل ۲). به این ترتیب که با افزایش میزان برش، ویسکوزیته امولسیون ها کاهش یافت، بنابراین یک منحنی جریان روان شونده با برش^۱ مشاهده شد. در طول اعمال تنش برشی، شکل قطره های روغن و لخته ها تغییر یافته و در نهایت قطره های لخته شده از هم جدا می شوند که نتیجه آن کاهش ویسکوزیته است. زمانی که آهنگ برشی برای غلبه بر حرکت براونی به قدر کافی افزایش یافت قطرات امولسیون در امتداد جریان، منظم شده و مقاومت کمتری به جریان نشان می دهند. از اینرو ویسکوزیته در این شرایط کاهش می یابد.

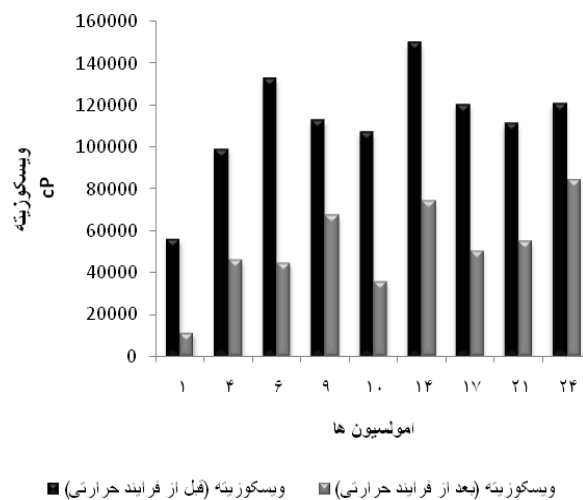


شکل ۲- ویسکوزیته امولسیون‌ها قبل از فرایند حرارتی (سطح احتمال ۵٪ و ضریب تصحیح $(R^2) = 0.993$) رفتار جریانی امولسیون ها مطابق داده های بدست آمده برای تنش برشی-آهنگ برشی با قانون توان توصیف شد:

$$\sigma = k \cdot \gamma^n$$

اندیس رفتار جریان^۲ (n) و ثابت قوام^۳ (K) با تطابق داده ها با قانون توان بدست آمد. جدول ۳ پارامترهای قانون توان را نشان میدهد. اندیس رفتار جریان، در محدوده ۰/۴۹۳-۰/۱۰۴ قبل از فرایند حرارتی و ۰/۲۵۷-۰/۶۵۵

شدت نیروهای جاذبه بین قطرات تغییر می دهند (هوآنگ و همکاران ۲۰۰۱).



شکل ۱- تاثیر میزان پایدارکننده‌ها بر ویسکوزیته امولسیون‌ها

پایدارکننده ها مقاومت به جریان را افزایش داده، از اینرو ویسکوزیته افزایش می یابد. زانتان در غلظت های نسبتا کم محلول های بسیار ویسکوز تشکیل می دهد و خصوصیات رئولوژیکی مطلوبی در امولسیون های غذایی ایجاد می کند، اما شدت طعم دهنده ها را کاهش می دهد (کاستلانی و همکاران ۲۰۱۰). مولکول های زانتان در فاز پیوسته (آب) قرار دارند. اگرچه زانتان یک صمغ یونی است و وزن مولکولی کمتری از گوار دارد اما ویسکوزیته بالاتری از گوار در غلظت مشابه دارد که باعث افزایش بیشتر ویسکوزیته امولسیون ها در مقایسه با گوار می شود. علاوه بر این، زانتان با گوار بطور سینرژیستی واکنش می دهد که منجر به بهبود خصوصیات رئولوژیکی میشود (لورنزو و همکاران ۲۰۰۸). از اینرو امولسیون ۹ علی رغم میزان CMC کمتر از امولسیون ۱۰، به دلیل میزان بالاتر زانتان و گوار و اثر سینرژیستی آنها ویسکوزیته بالاتری دارد. امولسیون ۴ و ۲۴ نیز از نظر میزان گوار و CMC یکسان هستند ولی به دلیل میزان زانتان متفاوت ویسکوزیته آنها تفاوت زیادی نشان میدهد. ترکیب زانتان-گوار باعث افزایش بیشتر ویسکوزیته می شوند. امولسیون ۲۱ و ۲۴ دارای

1- Shear thinning

2- Flow behavior index

3- Consistency coefficient

خصوصیات سودوپلاستیکی امولسیون ها احتمالا به دلیل انبوهش^۱ و تفکیک^۲ قطرات روغن است. زمانی که آهنگ برشی افزایش می یابد تفکیک شدت می گیرد، بنابراین ویسکوزیته امولسیونها کاهش می یابد. انبوهش و تفکیک در سیستم های چندپخشی همچون مایونز میتواند منجر به تشکیل تجمع هایی شود که از نظر اندازه متفاوت هستند. نیروهای هیدرودینامیکی کوچک در آهنگ برشی پایین قادر به شکستن لخته ها نیستند. با افزایش آهنگ برشی، نیروهای هیدرودینامیک غالب میشوند، لخته ها را شکسته و باعث کاهش ویسکوزیته می شوند (ماندلا و همکاران ۲۰۰۴).

شکل ۳ خصوصیات رئولوژیکی امولسیون ۱۴ را قبل از فرایند حرارتی نشان می دهد. امولسیون ۱۴ با میزان زانتان: ۰/۳۲٪، گوار: ۰/۹٪ و CMC: ۰/۹٪ بالاترین میزان ویسکوزیته را در بین نمونه ها داشت. رفتار رئولوژیکی سایر امولسیونها مشابه امولسیون ۱۴ بود.

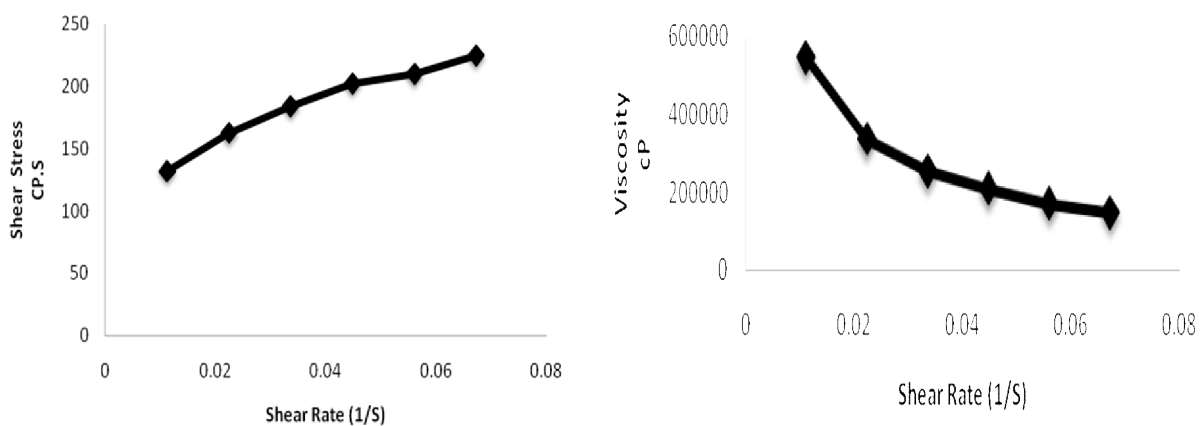
بعد از فرایند حرارتی و ثابت قوام، در رنج گستره ۸۷۶/۵۵۵-۹۹/۶۴ قبل از فرایند حرارتی و ۹۰۱/۴۴۵-۶۱/۶۱۶ بعد از فرایند حرارتی بود. ثابت قوام و اندیس رفتار جریان با افزایش میزان پایدارکننده ها افزایش یافت که با افزایش ویسکوزیته در ارتباط است (رضوی و همکاران ۲۰۰۷)، بطوری که نمونه ۱ کمترین میزان n و K را داشت ($n: 0.104$ و $K: 64/96 \text{ Pa.s}^n$ قبل از فرایند حرارتی و بعد از فرایند حرارتی n برابر 0.465 و K برابر $69/616 \text{ Pa.s}^n$ بود).

یکی از دلایل نشان دادن حالت سودوپلاستیکی در امولسیون های مورد بررسی در تحقیق حاضر اینست که محلول های زانتان خصوصیات قوام دهندگی با رفتار شدیداً سودوپلاستیک نشان میدهند. محلول های CMC نیز رفتار سودوپلاستیک از خود نشان می دهند. رفتار سودوپلاستیکی زانتان به دلیل ساختار نیمه سخت آن از سایر صمغ ها بیشتر است (مآ و همکاران ۱۹۹۵). زانتان یک ساختار پیچیده با وزن مولکولی بالا شامل تعداد زیادی گروههای کربوکسیلیک آزاد دارد که باعث افزایش ظرفیت جذب آب می شود. زمانی که زانتان در فاز آبی حل می شود از ساختار مارپیچ دوگانه تغییر شکل میدهد. افزایش زانتان، افزایش ویسکوزیته و سودوپلاستیسیته را نتیجه میدهد. میزان سودوپلاستیسیته رابطه مستقیم با غلظت زانتان دارد. زمانی که میزان تنش برشی وارده بر زانتان افزایش می یابد ویسکوزیته آن بطور چشمگیری کاهش می یابد. با حذف تنش برشی، ویسکوزیته به مقدار اولیه خود باز میگردد. این رفتار، نتیجه توانایی مولکول های زانتان برای تشکیل تودههایی با پیوند هیدروژنی و شبکه پلیمری است. این شبکه بسیار منظم، ویسکوزیته بالا در آهنگ های برشی پایین را نتیجه می دهد (اوچوا ۲۰۰۰).

همانگونه که از شکل ۳ مشخص است رابطه تنش برشی -آهنگ برشی در نمونهها غیرخطی است که بیانگر آنست که امولسیونها بصورت سیال غیرنیوتنی رفتار می کنند. علاوه بر آن مقادیر $n < 1$ در تمام موارد بیانگر آنست که این امولسیون ها رفتار سودوپلاستیک دارند.

¹- Flocculation

²- Deflocculation



شکل ۳- ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون ۱۴ قبل از فرایند حرارتی (سطح احتمال ۵٪ و ضریب تصحیح $(R^2) = 0.997$)

در امولسیون‌ها ۱٪ است بنابراین "درجه حرارت ذوب" کمتر از 100°C است و کاهش ویسکوزیته اتفاق می‌افتد. این رفتار به دلیل تغییر ساختاری مولکولهای زانتان است. ساختمان زانتان از حالت منظم (در درجه حرارت پایین) به حالت نامنظم (در درجه حرارت بالا) تبدیل می‌شود (فونسکا و همکاران ۲۰۰۹). ویسکوزیته محلولهای CMC نیز با افزایش دما کاهش می‌یابد (آرورا و همکاران ۲۰۰۳).

ثابت قوام بعد از فرایند حرارتی بطور خطی کاهش یافت که بیانگر کاهش ویسکوزیته بعد از فرایند حرارتی بود. اندیس رفتار جریان نیز یک افزایش خطی نشان داد (رضوی و همکاران ۲۰۰۷).

بعد از فرایند حرارتی نیز تمام امولسیون‌ها از نظر کیفی رفتار جریانی مشابهی نشان دادند (شکل ۴). به این ترتیب که با افزایش میزان تنش برشی، ویسکوزیته امولسیونها کاهش یافت، کاهش ویسکوزیته با افزایش میزان تنش برشی و مقادیر $n < 1$ بیانگر آنست که این امولسیونها بعد از فرایند حرارتی نیز رفتار سودوپلاستیک داشتند.

شکل ۵ ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون ۱۴ را بعد از فرایند حرارتی نشان می‌دهد. امولسیون ۱۴ بعد از فرایند حرارتی نیز بالاترین میزان ویسکوزیته را در بین نمونه‌ها داشت. رفتار رئولوژیکی سایر امولسیونها بعد از فرایند حرارتی مشابه امولسیون ۱۴ بود. پایداری امولسیون‌ها قبل و بعد از فرایند حرارتی هیچ تفاوتی

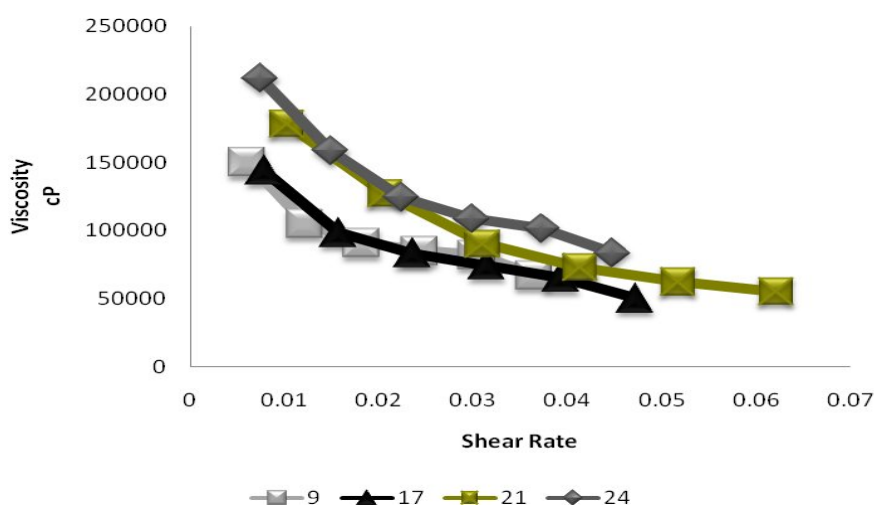
اثر فرایند حرارتی بر ویژگی‌های رئولوژیکی

شکل ۱ اثر فرایند حرارتی بر ویسکوزیته امولسیون‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود ویسکوزیته امولسیون‌ها بعد از فرایند حرارتی بطور چشمگیری کاهش یافت. این پدیده می‌تواند با شکستن ساختاری مولکولها و افزایش آزادی و تحرک مولکولها تفسیر شود (شیندا و همکاران ۱۹۶۹). علاوه بر این، با افزایش دما انرژی کینتیک مولکولها افزایش می‌یابد و شروع به جریان می‌کنند، در نتیجه ویسکوزیته کاهش می‌یابد. همچنین افزایش دما باعث تسریع هیدرولیز اسیدی پلی ساکاریدها (زانتان، گوار و CMC) می‌شود و یک کاهش در ویسکوزیته دیده می‌شود (ون و همکاران ۲۰۰۷). محلولهای زانتان به شرایط محیطی مانند تغییرات pH، شدت یونی، حرارت دادن و مخلوط کردن بسیار پایدارند به طوری که در $\text{pH} = 1-13$ و محدوده دمایی $0-100^\circ\text{C}$ ویسکوزیته نسبتاً ثابتی دارد. محلولهای زانتان توانایی بی نظیری در حفظ ویسکوزیته امولسیونها قبل از یک درجه حرارت مشخص که "درجه حرارت ذوب" است دارند. اما در این درجه حرارت، ویسکوزیته به دلیل تغییر برگشت ناپذیر ساختمان مولکولی ناگهان کاهش می‌یابد (سو و همکاران ۲۰۱۰). نمک بر ویسکوزیته محلولهای زانتان اثر می‌گذارد. اگر میزان NaCl حدود ۵٪ باشد درجه حرارت ذوب بیشتر از 100°C درجه سانتیگراد است. اما از آنجا که میزان NaCl

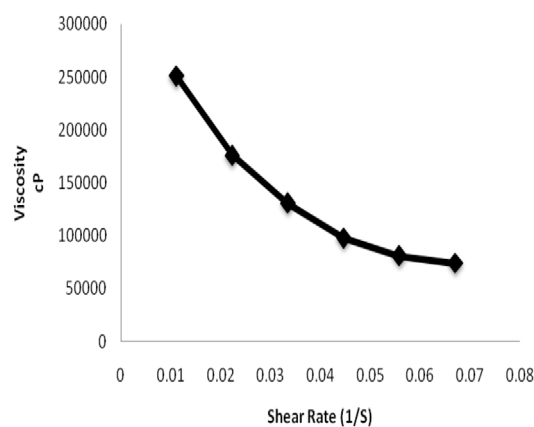
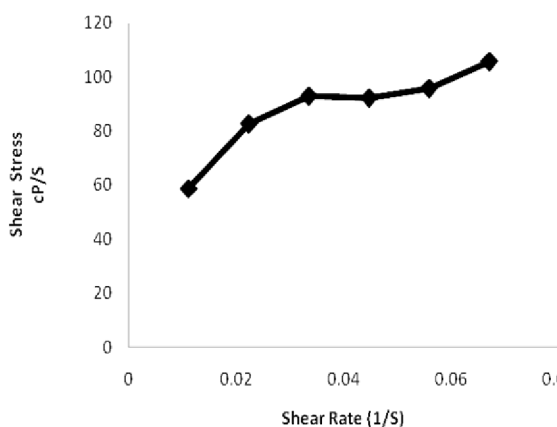
برای کاهش آب اندازی بکار میرود. مطابق قانون استوک هرچه ویسکوزیته بیشتر باشد سرعت جداسازی فازها کمتر و امولسیون پایدارتر است. پایدارکننده ها، پایداری امولسیون را با کند کردن و به تعویق انداختن حرکت قطرات افزایش می دهند (وندی و همکاران ۲۰۰۱).

نداشتند. تمام امولسیون ها از پایداری حرارتی خوبی برخوردار بودند و به سانتریفوژ کاملا پایدار بوده، شکسته و دوفاز نشدند.

حضور سه پایدارکننده زانتان، گوار و کربوکسی متیل سلولز در امولسیون ها پایداری امولسیون ها را بطور چشمگیری افزایش داد. کربوکسی متیل سلولز در غذاها



شکل ۴- ویسکوزیته امولسیون ها بعد از فرایند حرارتی (سطح احتمال ۵٪ و ضریب تصحیح $(R^2) = 0.993$)



شکل ۵- ویژگی های رئولوژیکی امولسیون ۱۴ بعد از فرایند حرارتی (سطح احتمال ۵٪ و ضریب تصحیح $(R^2) = 0.917$)

توان در جدول ۳ نمایش داده شده است. علاوه بر درجه حرارت عوامل دیگر موثر بر رئولوژی امولسیون ها عبارتند از: ۱- جزء حجمی فاز پراکنده

همانگونه که قبلا ذکر شد تمام امولسیون ها از قانون توان تبعیت کردند. پارامترهای قانون

می دهد. ویسکوزیته امولسیون های رقیق زمانی که نیروی جاذبه یا دافعه بین آنها وجود ندارد مستقل از اندازه ذره نره است. اما در امولسیون های غلیظ اندازه ذرات تاثیر چشمگیری بر ویسکوزیته آن ها دارد. اندازه قطره همچنین بر انبوهش قطرات در امولسیون و در نتیجه بر رئولوژی امولسیون تاثیر دارد. یعنی افزایش انبوهش قطره، ویسکوزیته امولسیون را افزایش می دهد (ماروما ۲۰۰۷).

۴- برهم کنش های کلئیدی: ماهیت برهم کنش های کلئیدی بین قطرات در یک امولسیون یکی از مهمترین فاکتورهای تعیین کننده رفتار رئولوژیکی امولسیون است. زمانی که نیروهای دافعه بین قطرات وجود داشته باشد ویسکوزیته امولسیون افزایش می یابد. زمانی که نیروهای بین قطرات از نوع جاذبه باشد جزء حجمی فاز پراکنده (ϕ) به دلیل انبوهش قطرات افزایش می یابد و در نتیجه باعث افزایش ویسکوزیته امولسیون میشود. بنابراین خصوصیات رئولوژیکی امولسیون ها بستگی به نیروهای جاذبه (وان دروالس، هیدروفوبیک و نیروهای رانش) و نیروهای دافعه (الکتروستاتیک، استریک و نیروهای انبوهش حرارتی) دارد (پال ۲۰۰۰).

(ϕ): ویسکوزیته یک امولسیون با افزایش جزء حجمی فاز پراکنده افزایش می یابد. ارتباط بین ویسکوزیته و جزء حجمی فاز پراکنده بستگی به ماهیت برهم کنش های کلئیدی بین قطرات دارد. (حیاتی و همکاران ۲۰۰۷). در امولسیونهای آزمایش شده این فاکتور (روغن) ثابت است (۴۰٪)، بنابراین عوامل دیگر بررسی میشود. ۲- رئولوژی فاز پیوسته: ویسکوزیته یک امولسیون مستقیماً متناسب با ویسکوزیته فاز پیوسته است. بنابراین هر تغییری در خصوصیات رئولوژیکی فاز پیوسته یک تاثیر برابر و مستقیم بر رئولوژی کل امولسیون دارد. در امولسیون های بررسی شده فاز پیوسته آب است و حضور پایدارکننده ها در فاز آبی (زانتان، گوار و CMC) باعث افزایش چشمگیری در ویسکوزیته، رفتار جریان روان شونده با برش و پایداری حرارتی این امولسیون ها شده است. لازم به ذکر است که رئولوژی فاز پراکنده (فاز روغنی) تاثیر ناچیزی بر ویسکوزیته امولسیون ها دارد. ۳- اندازه ذره: تاثیر اندازه ذره و توزیع اندازه ذره بر رئولوژی امولسیون بستگی به جزء حجمی فاز پراکنده (ϕ) و ماهیت نیروهای کلئیدی بین قطرات دارد. در غیاب نیروهای کلئیدی، اندازه ذرات، خصوصیات رئولوژیکی امولسیون ها را به دلیل تاثیر بر حرکت براونی تغییر

جدول ۳- پارامترهای قانون توان

| بعد از فرایند حرارتی | | | قبل از فرایند حرارتی | | | فرمولاسیون |
|----------------------|------------------------|-------|----------------------|------------------------|-------|------------|
| R ² | K (Pa.s ⁿ) | n | R ² | K (Pa.s ⁿ) | n | |
| ۰/۹۷۳ | ۶۹/۶۱۶ | ۰/۴۶۵ | ۰/۹۳۲ | ۹۶/۶۴ | ۰/۱۰۴ | ۱ |
| ۰/۹۲۲ | ۵۲۳/۷۴۲ | ۰/۶۰۹ | ۰/۹۷۳ | ۲۹۴/۷۱۲ | ۰/۲۵۹ | ۲ |
| ۰/۹۹۶ | ۲۳۷/۹۳۵ | ۰/۴۴۱ | ۰/۹۹۶ | ۲۸۷/۹۹۷ | ۰/۲۷۱ | ۳ |
| ۰/۹۸۴ | ۹۴۱/۹۹۵ | ۰/۶۵۵ | ۰/۹۹۳ | ۴۷۹/۱۴۲ | ۰/۳۶۵ | ۴ |
| ۰/۹۸۳ | ۲۰۷/۰۵۸ | ۰/۴۵۴ | ۰/۹۹۷ | ۴۲۷/۰۹۲ | ۰/۳۵۸ | ۵ |
| ۰/۹۱۷ | ۲۳۸/۱۷۳ | ۰/۲۹۷ | ۰/۹۹۷ | ۴۹۹/۱۹۶ | ۰/۲۹۶ | ۶ |
| ۰/۹۵۱ | ۳۳۴/۶۲۱ | ۰/۴۶۹ | ۰/۹۸۳ | ۳۲۱/۸۲۲ | ۰/۲۴۶ | ۷ |
| ۰/۹۵۹ | ۱۹۷/۱۵۶ | ۰/۳۲۸ | ۰/۹۸۵ | ۵۳۵/۹۹۸ | ۰/۳۹۶ | ۸ |
| ۰/۹۸۸ | ۵۶۹/۴۵۲ | ۰/۵۰۲ | ۰/۹۵۸ | ۴۶۵/۴۴۷ | ۰/۳۳۷ | ۹ |

نتیجه گیری

بستگی به قطر قطره، رئولوژی فاز پیوسته و پیوندهای درون قطرات دارد که خود تحت تاثیر نوع ترکیبات (میزان روغن، پایدارکننده ها، امولسیفایرها و قوام دهنده ها) و خصوصیات فیزیکی لایه بین سطحی امولسیونها می باشد. عمر انباری امولسیون ها تحت تاثیر رئولوژی فاز پیوسته است. علاوه بر این، رئولوژی نقش مهمی در طول فرایند امولسیونها (مخلوط کردن، همزدن، هموژنیزاسیون و پمپ کردن) ایفا می کند. بنابراین درک خصوصیات رئولوژیکی و عوامل موثر بر آنها بسیار مهم است.

قدردانی

این پروژه با همکاری گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه صنعتی اصفهان و شرکت صنایع غذایی چیکا سپاهان انجام شد.

امولسیونهای آزمایش شده بعنوان سیالات غیرنیوتنی و سودوپلاستیک رفتار کردند که به خوبی با قانون توان توصیف شد. فرایند حرارتی باعث تغییر خصوصیات رئولوژیکی امولسیون های غذایی شد که خصوصیات فرآورده نهایی مانند طعم، ظاهر، بافت و پایداری را تحت تاثیر قرار می دهد. دانش کافی از تاثیر فرایند حرارتی بر خصوصیات امولسیون ها، سازندگان مواد غذایی را قادر به اپتیمم سازی شرایط فرایند و بهبود کیفیت فرآورده می سازد.

ویسکوزیته بطور چشمگیری تحت تاثیر پیوندهای بین روغن و پایدارکننده، بین پایدارکننده و امولسیفایر و بین پایدارکننده ها می باشد. بطوری که افزایش میزان روغن و قوام دهنده ویسکوزیته را افزایش می دهد. به روشنی واضح است که خصوصیات رئولوژیکی امولسیون ها

فهرست منابع مورد استفاده

- Arora A and Chism GW, 2003. Rheology and stability of acidified food emulsions treated with high-pressure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 2591-2596.
- Campbell L and Trueck HU, 2000. A heat stable oil-in-water emulsions and a process for its manufacture. U. S. Patent. EP0702902: 1-8.
- Castellani O and Al-Assaf S, 2010. Hydrocolloids with emulsifying capacity. Part 2 – Adsorption properties at the n-hexadecane–Water interface. *Food Hydrocolloids*, 24: 121-130.
- Diftis NG and Biliaderis CG, 2005. Rheological properties and stability of model salad dressing emulsions prepared with a dry-heated soybean protein isolate–dextran mixture. *Food Hydrocolloids*, 19: 1025–1031.
- Dolz M and Ndez MJH, 2008. Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. *Food Hydrocolloids*, 22: 421-427.
- Fonseca VC and Haminiuk CWI, 2009. Stability and rheological behavior of salad dressing obtained with whey and different combinations of stabilizers. *International Journal of Food Science and Technology*, 44: 777-783.
- Ochoa G and Santos FVE, 2000. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology Advances*, 18: 549-579.
- Garti N and Leser ME, 2001. Emulsification properties of hydrocolloids. *Polymers for Advanced Technologies*, 12: 123-135.
- Liua H and Xua XM, 2007. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. *LWT- Food Science and Technology* 40: 946-954.
- Hayati IN and Man YBC, 2007. Stability and rheology of concentrated O/W emulsions based on soybean oil/palm kernel olein blends. *Food Research International*, 40: 1051-1061.

- Huang X and Kakuda Y, 2001. Hydrocolloids in emulsions: Particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15: 533-542.
- Lorenzo G and Zaritzky N, 2008. Modeling rheological properties of low in fat o/w emulsions stabilized with xanthan/guar mixtures. *Food Research International*, 41: 487-494.
- Ma L and Barbosa-Cánovas GV, 1995. Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *Journal of Food Engineering*, 25: 409-425
- Mandala IG and Savvas TP, 2004. Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. *Journal of Food Engineering*, 64: 335-342.
- Maruma K and Sakashita T, 2007. Relationship between rheology, particle size and texture of mayonnaise. *Food Science and Technology Research*, 13: 1-6.
- McClements DJ, 2003. *Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques*. CRC Press.
- Pal R, 2000. Relative viscosity of non-newtonian concentrated emulsions of noncolloidal droplets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39: 4933-4943.
- Papalamprou, EM and Makri EA, 2005. Effect of medium molecular weight xanthan gum in rheology and stability of oil-in-water emulsion stabilized with legume proteins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 85: 1967-1973.
- Partal P and Guerrero A, Berjano, M. and Gallegos C. 1997. Influence of concentration and temperature on the flow behavior of oil-in-water emulsions stabilized by sucrose palmitate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 47: 1203-1212.
- Perssini D and Sensidoni A, 1998. Rheological characterization of traditional and light mayonnaise. *Journal of Food Engineering*, 35: 409-417.
- Razavi, SMA, Najafi MBH and Alaei Z, 2007. The time independent rheological properties of low fat sesame paste/ date syrup blends as a function of fat substitutes and temperature. *Food Hydrocolloids*, 21: 198-202.
- Robins M and Watson AD, 2002. Emulsions, creaming and rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 7: 417-425.
- Roland I and Piel G, 2003. Systematic characterization of oil in water emulsions for formulation design. *International Journal of Pharmaceutics*, 263: 85-94.
- Shinoda K and Saito H, 1969. The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT- meth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30: 258-263.
- Steffe FJ, 2006. *Bioprocessing Pipelines: Rheology and Analyses*. Freeman Press. USA.
- Steffe FJ, 1992. *Rheological methods in food process engineering*. USA, second edition, Freeman Press.
- Stern P and Mikova K, 2007. Effect of oil content on the rheological and textural properties of mayonnaise. *Journal of Food and Nutrition Research*, 46: 1-8.
- Stern P and Valentová H, 2001. Rheological properties and sensory texture of mayonnaise. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103: 23-28.
- Su HP and Lien CP, 2010. Development of low-fat mayonnaise containing polysaccharide gums as functional ingredients. *Journal of the Science Food and Agriculture*, 90: 806-812
- Tadros T, 2004. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109: 227-258.

- Ven, CVd and Courvoisier C, 2007. High pressure versus heat treatments for pasteurization and sterilization of model emulsions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8: 232-236.
- Wendin K and Hall G, 2001. Influences of Fat, Thickener and emulsifier contents on salad dressing: static and dynamic sensory and rheological analyses. Academic Press: 222-231.
- Williams PA and Phillips GO, 1998. Gums and stabilizers for the food industry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.