

بررسی و مقایسه ویسکوزیته ذاتی و پارامتر هم‌پوشانی چنبره صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی و تجاری

نازنین داراب زاده^۱، عسگر فرحناکی^{۲*}، مهسا مجذوبی^۲ و غلامرضا مصباحی^۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۲۵

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

^۳ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

*مسئول مکاتبه: Email: farahnak@shirazu.ac.ir

چکیده

در این مطالعه، صمغ دانه خرنوب محلی ایران (تهیه شده از دانه‌های درخت خرنوب در استان فارس) استخراج و با استفاده از ایزوپروپانول خالص سازی شده و صمغ دانه خرنوب خالص ایرانی تهیه شد. یک نمونه صمغ دانه خرنوب تجاری نیز به منظور مقایسه نتایج، مورد مطالعه قرار گرفت. محلول‌هایی از این سه نمونه صمغ تهیه و با استفاده از ویسکومتر لوله مویین، غلظت بحرانی، ویسکوزیته ذاتی و پارامتر هم‌پوشانی چنبره برای نمونه‌های صمغ مورد مطالعه محاسبه شد. برای صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی، صمغ دانه خرنوب خالص محلی ایران و صمغ دانه خرنوب تجاری غلظت بحرانی به ترتیب ۰/۶، ۰/۲۵ و ۰/۱۵٪ (وزنی-حجمی) و ویسکوزیته ذاتی به ترتیب ۳/۹۵، ۹/۰۵ و ۹/۴۸ (dL/g) محاسبه شد. صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی و تجاری هر دو قادر به ایجاد ویسکوزیته می باشند ولی در مقایسه با صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی، صمغ دانه خرنوب تجاری قوی تر بوده و در غلظت‌های کمتری قادر به تشکیل محلول‌های ویسکوز می باشد. نتایج نشان داد خالص‌سازی صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی، به صورت معنی داری سبب افزایش قدرت قوام دهندگی (کاهش غلظت بحرانی و افزایش ویسکوزیته ذاتی) آن می شود. پارامتر هم‌پوشانی چنبره برای سه نمونه صمغ بررسی و ارائه شد.

واژگان کلیدی: صمغ دانه خرنوب، خواص رئولوژیکی، ویسکوزیته ذاتی، غلظت بحرانی

مقدمه

(۱۹۹۳). این صمغ یکی از انواع گالاکتومانان‌های دانه‌ای بوده و ساختار اصلی آن شامل زنجیرهای مانوز است که با پیوند گلوکوزیدی بتا (۴-۱) به هم متصل شده اند و اتم هیدروژن گروه هیدروکسیل (OH) روی کربن شماره ۶، توسط واحدهای آلفا-د-گالاکتوز از طریق

صمغ دانه خرنوب^۱، اندوسپرم آسیاب شده دانه خرنوب می‌باشد که به صورت وسیع در اسپانیا و دیگر کشورهای مدیترانه‌ای رشد می‌کند (مایر و همکاران

^۱ Locust bean gum

خرنوب در محلول‌های ساکارز انجام دادند. در این پژوهش، خواص محلول‌های رقیق صمغ گوار و صمغ دانه خرنوب طبیعی و خالص شده در محلول‌های ساکارز با غلظت ۴۰-۰٪ (وزنی-وزنی) بررسی شد. به طور کلی ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب به دلیل اتصالات پلیمر/پلیمر بالاست. برای هر دو گالاکتومانان با افزودن ساکارز در ابتدا ویسکوزیته نسبت به نمونه کنترل، کاهش پیدا کرد و پس از آن با افزایش غلظت ساکارز ویسکوزیته زیاد شد و در غلظت ساکارز ۲۰٪ حداکثر میزان ویسکوزیته مشاهده شد. از آن به بعد با افزایش غلظت ساکارز، مجدداً ویسکوزیته کاهش یافت و در غلظت ۴۰٪، ویسکوزیته ذاتی به حداقل مقدار خود رسید.

در سال ۲۰۰۷ هیگیرو و همکاران، مطالعه‌ای رئولوژیکی انجام دادند که هدف از آن بررسی تأثیر برهمکنش بین صمغ دانه خرنوب و زانتان بود. در این مطالعه اثر نمک کلرید سدیم، کلرید کلسیم و کلرید پتاسیم بر محلول مورد بررسی قرار گرفت و ویسکوزیته ذاتی صمغ‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که برهمکنش قوی میان دو صمغ اتفاق افتاد اما با افزودن هر سه نمک، کاهش معنی‌داری در ویسکوزیته ذاتی مخلوط‌های صمغ ایجاد شد.

هدف از این مطالعه، تعیین ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی (تولید شده از دانه خرنوب ایرانی)، صمغ دانه خرنوب خالص‌سازی شده ایرانی و صمغ دانه خرنوب تجاری و سپس مقایسه نتایج به دست آمده می‌باشد. همچنین در این بررسی پارامتر همپوشانی چنبره^۴ برای سه صمغ نامبرده تعیین می‌گردد.

مواد و روش‌ها

صمغ دانه خرنوب محلی ایران از دانه‌های خرنوب محلی ایران، جمع‌آوری شده از درختان خرنوب در شهرستان کازرون (واقع در غرب استان فارس، با عرض

اتصالات (۶-۱)، جایگزین شده است (لونی و همکاران ۱۹۸۶). صمغ دانه خرنوب به صورت وسیع در مقیاس صنعتی، به عنوان قوام دهنده و پایدارکننده محصولات غذایی استفاده می‌شود (دی و موریسون ۱۹۷۵). به عنوان مثال این صمغ، توانایی تشکیل فیلم‌های قابل انعطاف و با دوام بالا را دارد، همچنین به عنوان قوام‌دهنده و پایدارکننده در کنسروهای گوشتی، سس‌های سالاد، پنیرهای نرم و بستنی به کار می‌رود. صمغ دانه خرنوب باعث بهبود ظرفیت نگهداری آب در آرد گندم، به ویژه زمانی که میزان گلوتن آرد پایین باشد، می‌گردد (دیمن ۱۹۹۹؛ بلیتز و گروچ ۱۹۹۹). با توجه به اهمیت تجاری این صمغ، مطالعات زیادی بر روی خواص مختلف فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی محلول‌های آن انجام شده است. یکی از پارامترهای اساسی در بررسی رفتار رئولوژیکی صمغ دانه خرنوب، مطالعه‌ی ویسکوزیته ذاتی^۲ آن می‌باشد (لونی و همکاران ۱۹۸۶). به حجم هیدرودینامیک که توسط ماکروملکول‌ها اشغال شده و در ارتباط نزدیک با اندازه و شکل ماکروملکول در محلول است، ویسکوزیته ذاتی گفته می‌شود (لای و چینگ ۲۰۰۲). برای اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی یک هیدروکلوئید باید ابتدا غلظت بحرانی^۳ آن مورد مطالعه قرار گیرد (موریس و همکاران ۱۹۸۱).

در سال ۲۰۰۷ پولارد و همکاران وزن ملکولی و ویسکوزیته ذاتی محلول‌های صمغ دانه خرنوب را در یک بازه دمایی اندازه‌گیری کردند. با افزایش دمای حل شدن، افزایش ملایمی در وزن ملکولی و ویسکوزیته ذاتی مشاهده گردید (وزن ملکولی از ۱۰۶۰ kg/mol به ۱۱۵۰ kg/mol و ویسکوزیته ذاتی از ۱۱/۸ dL/g به ۱۲/۵ dL/g در فاصله دمایی بین ۶۵-۵۰ °C افزایش یافت).

در سال ۱۹۹۸، ریچاردسون و همکاران مطالعه‌ای بر روی خواص محلول‌های رقیق گوار و صمغ دانه

^۲ Intrinsic viscosity

^۳ Critical concentration

^۴ Coil overlap

اندازه مش ۲۷۰، جداسازی شده و دو بار به صورت جداگانه با ایزوپروپانول و استون شسته شد. پس از آن در فریزر منجمد شده و سپس به وسیله خشک‌کن انجمادی خشک شده و آسیاب شده و به پودر ریز تبدیل شد. این ترکیب، گالاکتومانان خالص بود که با استفاده از غربال با اندازه مش ۱۲۰ الک شد و آنچه از غربال عبور کرد به عنوان صمغ دانه خرنوب ایرانی خالص جمع آوری شد (بوزویوتا و همکاران ۲۰۰۷).

آماده‌سازی محلول صمغ

صمغ دانه خرنوب به طور کامل در آب مقطر حل نمی‌شد، حال آنکه برای مطالعات ویسکوزیته ذاتی حلالیت کامل ماده حل شده از اهمیت بالایی برخوردار است. پس از انجام آزمایشات مختلف و استفاده از حلال‌های گوناگون، سود ۰/۴٪ (۰/۱ نرمال) مناسب‌ترین حلال شناخته و محلول ۰/۵٪ از صمغ در سود تهیه شده و در لوله‌های درپیچ دار ریخته شده و ۳۰ دقیقه در دمای جوش در حال جوشیدن به هم زده شد. پس از سرد شدن محلول حاصله به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد (۱۱۲ g) و نهایتاً مایع شفاف رویی برای ویسکومتر لوله مویین استفاده شد. سعی گردیده است با به حداقل رساندن زمان تماس حلال با هیدروکلوئید، میزان تاثیر سود بر شکستن احتمالی پلی‌مرها به حداقل برسد (هاردینگ ۱۹۹۸).

اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها

در بررسی ویسکوزیته پلی‌مرها در غلظت‌های مختلف، مشخص شده است که با افزایش غلظت پلی‌مر در حلال ویسکوزیته محلول پلی‌مرها ابتدا افزایش ملایم و سپس در غلظت‌های بالاتر از حد خاصی که به غلظت بحرانی (که آن را با C^* نشان می‌دهند)، به شدت افزایش می‌یابد. باید توجه داشت که عامل تعیین کننده غلظت بحرانی، حجم هیدرودینامیک ملکول‌های پلی‌مر بعد از قرار گرفتن در محلول است (فرحناکی ۱۳۸۸؛ موریس و همکاران ۱۹۸۱). رابطه غلظت بحرانی و وزن ملکولی از معادله زیر به دست می‌آید:

جغرافیایی ۲۹ درجه و ۳۵ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۵۱ درجه و ۵۳ دقیقه شرقی) تهیه شد. صمغ دانه خرنوب تجاری از شرکت سیگما خریداری شد.

برای جداسازی پوسته سخت دانه خرنوب، از آب جوش استفاده شد. حدوداً ۱۰۰ گرم دانه کامل، در ۸۰۰ میلی لیتر آب جوش (100°C)، به مدت زمان ۲ ساعت غوطه ور شدند. در طی این پیش‌تیمار، دانه‌ها آب جذب کرده و متورم شدند. پس از گذشت ۲ ساعت دانه‌ها از آب جوش خارج شده و با آب سرد شسته شدند. به صورت دستی پوسته‌ها شکسته شده و از اندوسپرم جداسازی شدند (داکیا و همکاران ۲۰۰۸؛ داکیا و همکاران ۲۰۰۷). بعد از جداسازی پوسته دانه خرنوب، برای تولید آرد اندوسپرم (صمغ دانه خرنوب) می‌بایست جوانه و اندوسپرم جدا می‌شدند. در این پژوهش، جداسازی جوانه و اندوسپرم به روش دستی صورت گرفت. پس از جداسازی اندوسپرم از پوسته و جوانه، اندوسپرم در خشک کن انجمادی (فشار ۰/۰۷ میلی بار و دمای کندانسور 40°C) خشک شد تا قابل آسیاب کردن باشد. پس از آن اندوسپرم خشک شده، آسیاب شده و با غربال با اندازه منافذ ۱۲۵ میکرومتر (مش ۱۲۰) الک شد و ذرات رد شده از این الک به عنوان صمغ دانه خرنوب جمع آوری شدند (داکیا و همکاران، ۲۰۰۸).

خالص‌سازی صمغ دانه خرنوب محلی ایران

گالاکتومانان حل شده، از محلول صمغ دانه خرنوب رسوب داده شد. برای این کار ابتدا محلول‌های ۱٪ وزنی-حجمی (از این پس در این پژوهش منظور از درصد وزنی-حجمی در آماده‌سازی محلول‌ها، درصد وزنی-حجمی با واحد g/ml می‌باشد) از صمغ دانه خرنوب محلی ایران تهیه شده و در دمای 80°C به مدت نیم‌ساعت به هم زده شد. پس از آن محلول‌ها سرد شده و محلول ایزوپروپانول به مقدار دو برابر حجم محلول اولیه به آن افزوده شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای محیط نگهداری شد. رسوب فیبرمانند سفید تشکیل شده از طریق فیلتر کردن با غربال با

نکته دیگر این که از دو معادله معروف هوگینز و کرامر برای محاسبه میزان ویسکوزیته ذاتی از طریق اندازه گیری ویسکوزیته کاهش یافته استفاده می‌شود. این دو معادله عبارتند از:

معادله هوگینز: که در این معادله k' ثابت هوگینز نامیده می‌شود.

$$\eta_{red} = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad (\text{رابطه ۸})$$

و معادله کرامر: که در آن k'' ثابت کرامر نامیده می‌شود:

$$\eta_{inh} = [\eta] + k'' [\eta]^2 C \quad (\text{رابطه ۹})$$

(هاردینگ ۱۹۹۸؛ موریس و همکاران ۱۹۸۱).

برای محلول‌های پلی‌مرهای رشته‌ای نامنظم^۵، ویسکوزیته ذاتی با ابعاد چنبره‌ها در ارتباط است و بر اساس معادله فلوری - فاکس این رابطه به صورت زیر بیان می‌شود:

$$[\eta] = \Phi 6^{3/2} R^3 / M_R \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

که در این رابطه R شعاع چرخش، M_R وزن ملکولی و Φ یک ضریب ثابت است. با در نظر گرفتن هر چنبره به عنوان یک کره با شعاع R ، حجم هیدرودینامیک متناسب است با $[\eta] M_R$.

بر اساس گزارش هاردینگ (۱۹۹۸)، پارامتر همپوشانی چنبره برای ملکول‌های رشته‌ای نامنظم در محدوده ۴-۱ می‌باشد. بر اساس گزارش موریس و همکاران در سال ۱۹۸۱ برای پلی ساکاریدهای رشته‌ای نامنظم (بجز صمغ دانه خرنوب و گوار) مقدار همپوشانی چنبره حدود ۴ بوده و ویسکوزیته در سرعت برشی صفر (حداکثر میزان ویسکوزیته در هر غلظت یا ویسکوزیته نیوتنی) در این نقطه حدود ۱۰ بوده است. بر اساس نتایج بدست آمده از همین مطالعات، در غلظت‌های کمتر یا بیشتر از نقطه بحرانی، پارامتر همپوشانی چنبره از روابط زیر محاسبه می‌گردد:

$$C = a / [\eta] \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در این رابطه a یک ضریب ثابت است و بیشتر به شکل فضایی ملکول در محلول بستگی دارد و برای پلی-مرهای مختلف متفاوت می‌باشد. $[\eta]$ ویسکوزیته ذاتی است و با وزن ملکولی رابطه مستقیم دارد (هاردینگ ۱۹۸۱). میزان تأثیر ماکروملکول‌های حل شده در یک محلول به وسیله اصطلاحاتی چون ویسکوزیته نسبی (η_{rel})، یا ویسکوزیته کاهش یافته (η_{red})، بیان می‌شود. ویسکوزیته نسبی از معادله رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \quad (\text{رابطه ۲})$$

با استفاده از ویسکوزیته نسبی پارامتر دیگری با نام ویسکوزیته ویژه (η_{sp}) محاسبه می‌شود:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C = (\eta_{rel} - 1) / C \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در این رابطه‌ها η_0 ویسکوزیته محلول، ویسکوزیته حلال و C غلظت وزنی (جرمی) است. اصطلاح دیگر با نام ویسکوزیته اصلی (η_{inh} یا $|\eta|$) وجود دارد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / C \quad (\text{رابطه ۵})$$

هر دو ویسکوزیته کاهش یافته و اصلی، به غلظت وابسته هستند و حد این دو ویسکوزیته وقتی غلظت به سمت صفر میل کند توسط پارامتری به نام ویسکوزیته ذاتی ($[\eta]$) تعریف می‌شود و علت این نام‌گذاری این است که این پارامتر خاصیت و ویژگی ذاتی ماکروملکول‌ها در محلول است:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{red}) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C) \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{inh}) = \lim_{C \rightarrow 0} \{ (\ln \eta_{rel}) / C \} \quad (\text{رابطه ۷})$$

⁵ Random coil

تحلیل آماری

تمامی آزمایشات در سه تکرار انجام گرفت. نمونه‌گیری بر اساس طرح کاملاً تصادفی بوده و میانگین‌ها با آنالیز واریانس (ANOVA) توسط نرم‌افزار SPSS۱۶ مقایسه شدند و مقایسه میانگین‌ها (گروه بندی) با روش دانکن انجام شد.

نتایج و بحث

تعیین غلظت بحرانی محلول‌های صمغ دانه خرنوب

برای تعیین غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب در ابتدا منحنی دو لگاریتمی غلظت در برابر ویسکوزیته ویژه در سرعت برشی صفر رسم شد. در این منحنی با افزایش غلظت، ویسکوزیته ویژه نیز افزایش یافت تا اینکه در یک غلظت خاص یک افزایش ناگهانی در ویسکوزیته ویژه مشاهده شد. این نقطه همان غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب می‌باشد. با توجه به شکل ۱ غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی، ۰/۶٪ وزنی-حجمی می‌باشد. برای تعیین غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب خالص و سیگما نیز از روش نامبرده استفاده شد (شکل‌های ۲ و ۳). غلظت بحرانی برای صمغ دانه خرنوب خالص، ۰/۲۵٪ وزنی-حجمی و برای صمغ دانه خرنوب سیگما ۰/۱۵٪ وزنی-حجمی محاسبه شد.

همانطور که در شکل‌های ۲-۳ مشخص است، غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب محلی ایران بیشترین و غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب سیگما کمترین مقدار است و به عبارت دیگر صمغ دانه خرنوب سیگما در غلظت‌های پایین‌تر (۰/۱۵٪) شروع به ایجاد محلول‌های ویسکوزیته بالا می‌نماید. بر اساس گزارش ریچاردسون و همکاران در سال ۱۹۹۸، غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب حدود ۰/۱۲٪ وزنی-حجمی بوده است که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

$$\eta_0 \approx \eta_s ([\eta] C)^{3.3} / 10 \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

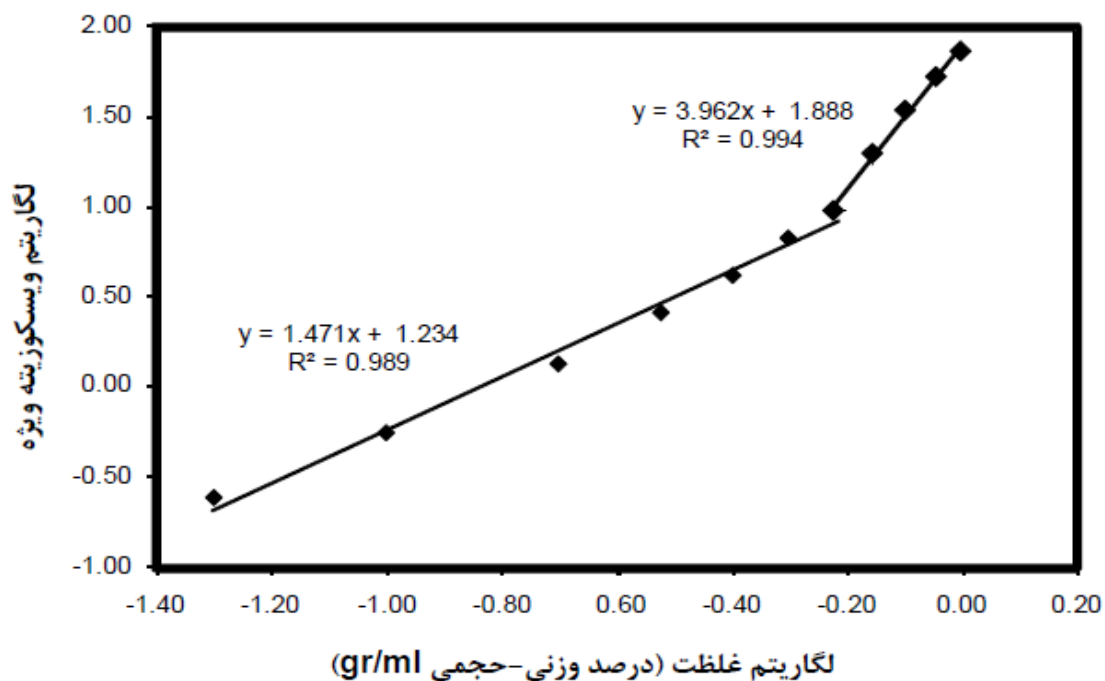
$$\eta_0 \approx \eta_s \{ 1.5 ([\eta] C)^{1.4} + 1 \} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

که معادله اول مربوط به ناحیه غلیظ و معادله دوم مربوط به ناحیه رقیق می‌باشد و در این معادلات η_s ویسکوزیته حلال و η_0 ویسکوزیته نیوتنی (ویسکوزیته محلول در سرعت برشی صفر) می‌باشد. این معادلات از معادله خطی منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره به دست می‌آیند که بر این اساس شیب منحنی در ناحیه رقیق ۱/۴ و در ناحیه غلیظ ۳/۳ بوده و یک رفتار عمومی پلی‌ساکاریدهای رشته‌ای نامنظم را نشان می‌دهد که صمغ دانه خرنوب از این معادلات تبعیت نکرده و شروع ناحیه غلیظ در هم-پوشانی چنبره کمتر ($C \sim 2/5$) اتفاق می‌افتد (موریس و همکاران ۱۹۸۱).

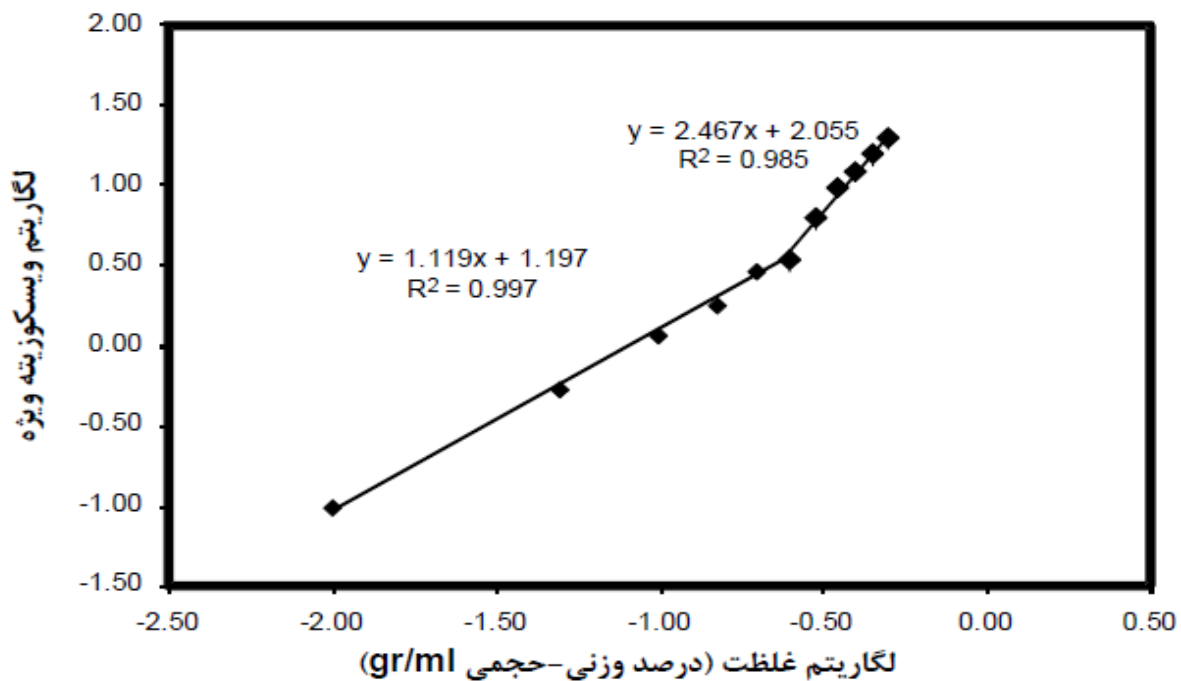
اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی

برای اندازه‌گیری میزان ویسکوزیته ذاتی از روش لوله موین^۶ استفاده شد. این آزمایش با استفاده از ویسکومتر لوله موین استوالد با اندازه قطر یک میلی متر (مدل شات‌گرید^۷، آلمان) انجام گرفت. برای تعیین ویسکوزیته ذاتی از دمای ۵۰ °C استفاده شد و پس از رسیدن حمام آبی به این دما لوله U شکل در آن قرار گرفت. مقدار ۲ میلی لیتر از نمونه آماده سازی شده در بخش ۲-۲، در لوله موین قرار داده شد و پس از رسیدن نمونه به دمای ۵۰ °C زمان لازم برای عبور محلول از لوله موین تحت وزن خود، اندازه‌گیری شده و بر اساس روابط ۸ و ۹، مقدار ویسکوزیته ذاتی محاسبه شد. با توجه به غلظت پایین محلول‌های استفاده شده، در محاسبات دانسیته حلال در نظر گرفته شد (هاردینگ ۱۹۹۸).

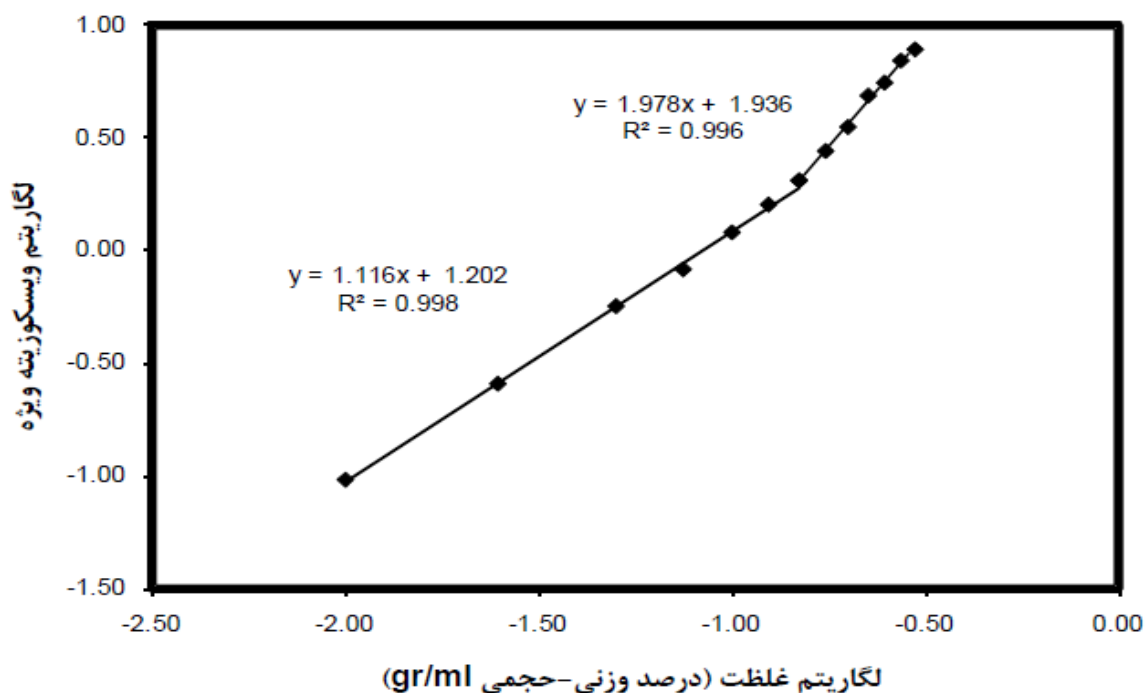
⁶ U Tube
7SCHOTT GERATE



شکل ۱- منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر غلظت برای صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی



شکل ۲- منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر غلظت برای صمغ دانه خرنوب ایرانی خالص



شکل ۳- منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر غلظت برای صمغ دانه خرنوب تجاری سیگما

گزارش کردند که ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب خالص سازی شده با استفاده از فیلتر $13/3$ dL/g می باشد. نمونه های مورد بررسی در این تحقیق ویسکوزیته ذاتی کم تری نسبت به نمونه های ذکر شده نشان دادند، از آنجا که ساختار ملکولی در مقدار ویسکوزیته ذاتی موثر است می توان گفت که این تفاوت می تواند به تفاوت های مربوط به رقم گیاهان و احتمالاً روش آماده سازی محلول و نوع حلال استفاده شده نسبت داده شود. همانطور که ذکر شد ویسکوزیته ذاتی نمونه های صمغ دانه خرنوب مورد بررسی توسط افراد مختلف نیز با یکدیگر تفاوت های معنی داری داشته است. آنچه مهم است اینکه مقدار ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی پس از خالص سازی افزایش معنی داری یافته و به مقدار ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب تجاری بسیار نزدیک شده است.

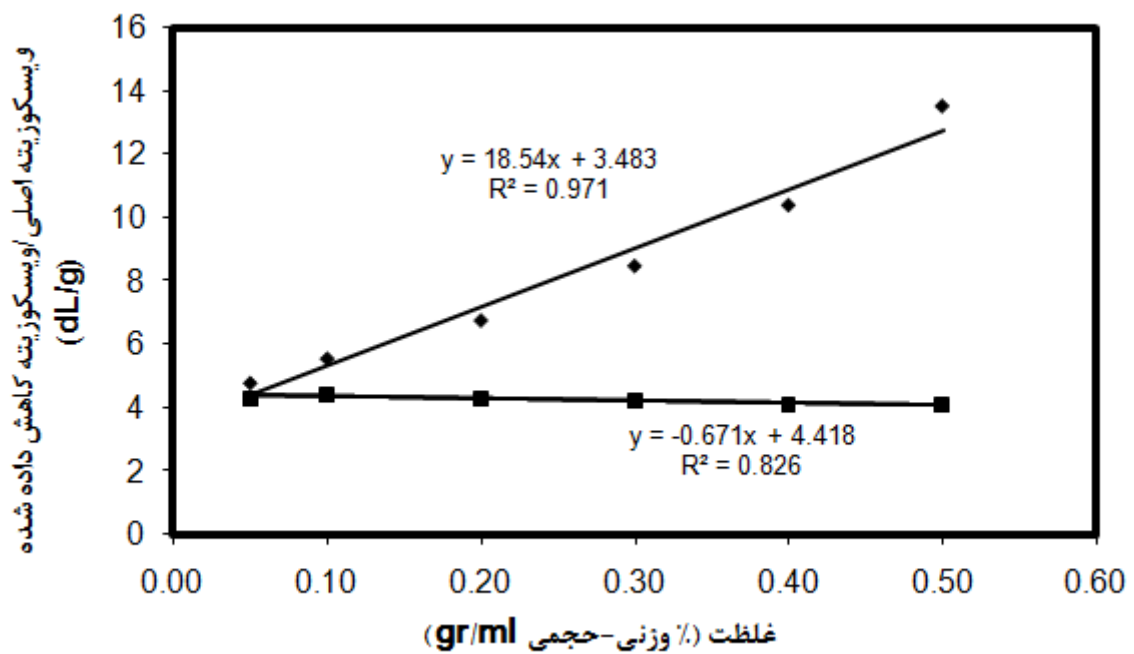
تعیین ویسکوزیته ذاتی محلول های صمغ دانه خرنوب
همانطور که از شکل های ۴، ۵ و ۶ مشخص است، ویسکوزیته ذاتی برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران $3/95$ dL/g برای صمغ دانه خرنوب ایرانی خالص $9/05$ dL/g و برای صمغ دانه خرنوب تجاری سیگما $9/48$ dL/g می باشد (جدول ۱). بر اساس گزارش ریچاردسون و همکاران (۱۹۹۸) ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب $13/79$ dL/g محاسبه شد. همچنین بر اساس گزارشات هیگیرو و همکاران (۲۰۰۷) مقدار ویسکوزیته ذاتی برای صمغ دانه خرنوب $12/49$ dL/g بود. نتایج حاصل از مطالعه سیتی کیجیوتین و همکاران (۲۰۰۵) نشان داد که ویسکوزیته ذاتی صمغ دانه خرنوب $11/03$ dL/g می باشد. در تحقیقی آرزو و آندرید (۲۰۰۰)

جدول ۱-مقایسه ویسکوزیته ذاتی برای نمونه‌های صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی، ایرانی خالص و تجاری

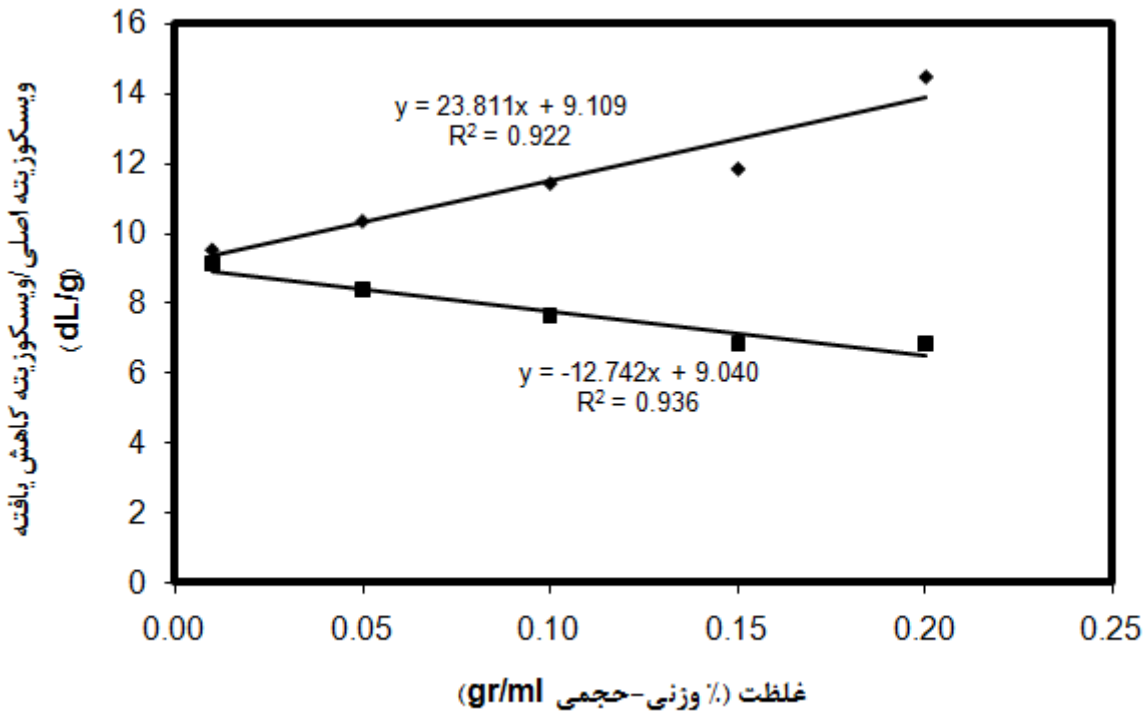
ویسکوزیته ذاتی (dL/g)	صمغ
$3/95^{a*} \pm 0/09$	صمغ دانه خرنوب محلی ایران
$9/05^b \pm 0/26$	صمغ دانه خرنوب ایرانی خالص
$9/48^c \pm 0/15$	صمغ دانه خرنوب تجاری

*هر عدد میانگین سه تکرار می‌باشد.

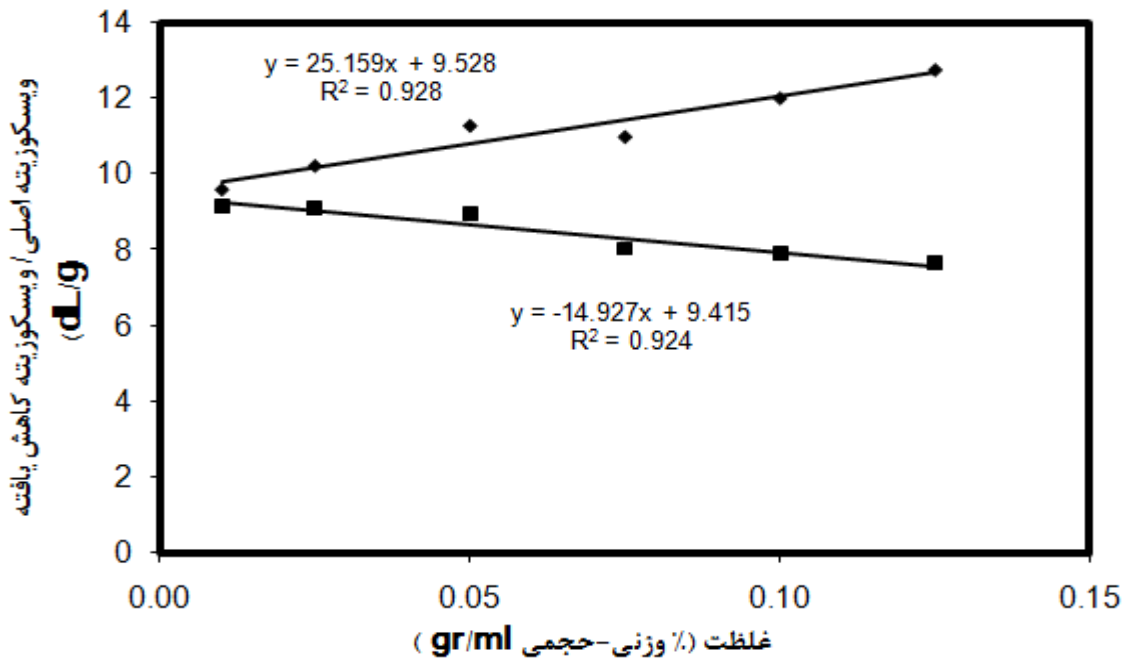
اعداد دارای حروف متفاوت در سطح $\alpha \leq 0/05$ دارای اختلاف معنی‌دار هستند.



شکل ۴-منحنی ویسکوزیته کاهش یافته (◆) / ویسکوزیته اصلی (■) در برابر غلظت برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران



شکل ۵- منحنی ویسکوزیته کاهش یافته (◆) / ویسکوزیته اصلی (■) در برابر غلظت برای صمغ دانه خرنوب خالص



شکل ۶- منحنی ویسکوزیته کاهش یافته (◆) / ویسکوزیته اصلی (■) در برابر غلظت برای صمغ دانه خرنوب سیکما

تعیین پارامتر همپوشانی چنبره محلول‌های صمغ دانه خرنوب

برای تعیین این پارامتر می‌توان غلظت بحرانی را در ویسکوزیته ذاتی ضرب نمود. برای بررسی وابستگی ویسکوزیته ویژه به غلظت از قانون توان استفاده می‌شود. در تحقیقی لای و چینگ (۲۰۰۲) از قانون توان استفاده نموده و برای تخمین b از منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر غلظت استفاده کردند و آن را به عنوان شاخصی برای تشخیص شکل ملکول به کار بردند. قانون توان عبارت است از:

$$\eta_{sp} = a C^b \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

همانطور که در شکل‌های ۷، ۸ و ۹ مشاهده می‌شود، پارامتر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی ۲/۳۷، برای صمغ دانه خرنوب ایرانی خالص ۲/۷۲ و برای صمغ دانه خرنوب سیگما ۱/۴۲ (بدون بعد) محاسبه شد. بر اساس مطالعات موریس و همکاران (۱۹۸۱)، این نتیجه حاصل شد که پلی‌مرهای رشته‌ای نامنظم دارای همپوشانی چنبره حدود ۴ هستند. همچنین در این پلی‌مرها شیب نمودار دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره در غلظت‌های زیر غلظت بحرانی حدود ۱/۴ و برای نواحی بالای غلظت بحرانی حدود ۲/۳ گزارش شده است. در برخی تحقیقات ذکر شده که این رفتار عمومی پلی‌مرهای رشته‌ای نامنظم برخی گالاکتومانان‌ها مانند صمغ دانه خرنوب و گوار را شامل نمی‌شود. در مطالعه‌ای موریس و همکاران همچنین گزارش کردند که پارامتر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب کمتر از ۴ و حدود ۲/۵ می‌باشد که این عدد با نتایج تحقیق حاضر برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران و خالص مطابقت دارد، اما مقدار پارامتر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب سیگما ۱/۴۲ به دست آمد. بر اساس نتایج مطالعات ریچاردسون و همکاران (۱۹۹۸)، پارامتر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب ۱/۳۸ گزارش شد که با

پارامتر به دست آمده برای صمغ دانه خرنوب سیگما مطابقت دارد. نتایج ارائه شده توسط سیمها و زاکین در سال ۱۹۶۰ مؤید نتایج قبلی می‌باشد. در این تحقیقات از معادله زیر استفاده شد:

$$C^*[\eta] = 2^{1/6} 6^{3/2} \Phi / 8 N_A \quad (\text{رابطه ۱۴})$$

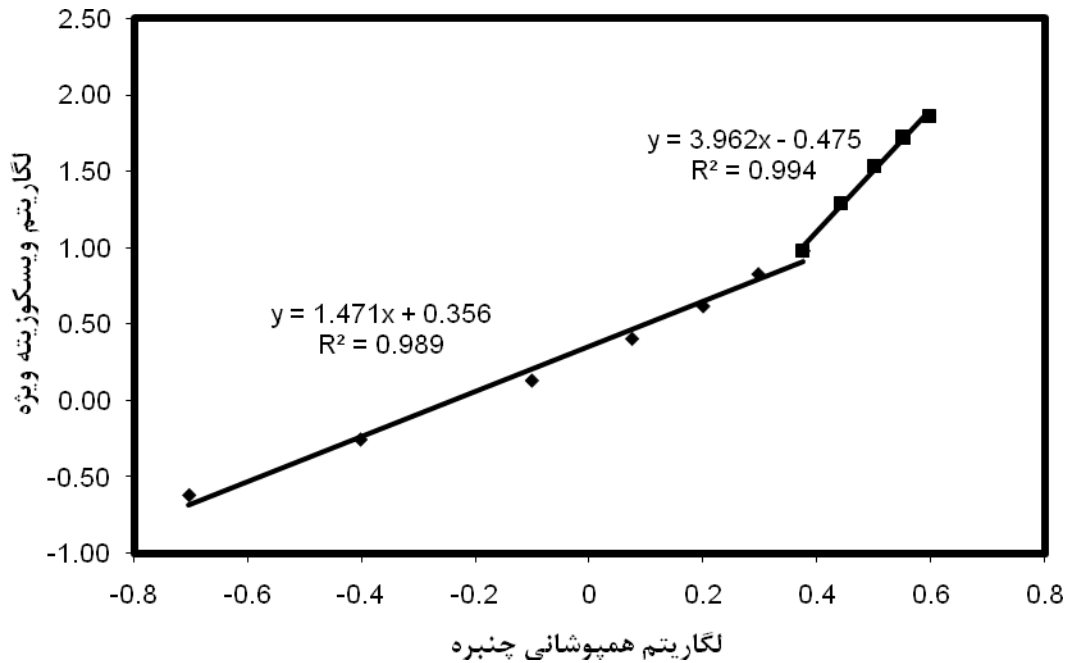
این معادله برای پلی‌مرهای رشته‌ای نامنظم کاربرد دارد و $\Phi = ۲/۵۵$ (۱۰^{۲۳}) و N_A عدد آووگادرو می‌باشد و حاصل رابطه ۱۴ برای پلی‌مرهای رشته‌ای نامنظم حدود ۱/۱ می‌شود. بر اساس تحقیقات لونی و همکاران در سال ۱۹۹۷، همپوشانی چنبره حدود ۰/۷۷ گزارش شد.

بررسی‌ها نشان داد که پارامتر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب در برخی مطالعات حدود ۲/۵ و در برخی دیگر در محدوده ۰/۷۷ تا ۱/۴ ذکر شده است که نتایج این تحقیق برای صمغ دانه خرنوب محلی ایرانی و ایرانی خالص، مقدار حدود ۲/۵ و صمغ دانه خرنوب سیگما مقادیر حدود ۱/۴ را نشان دادند.

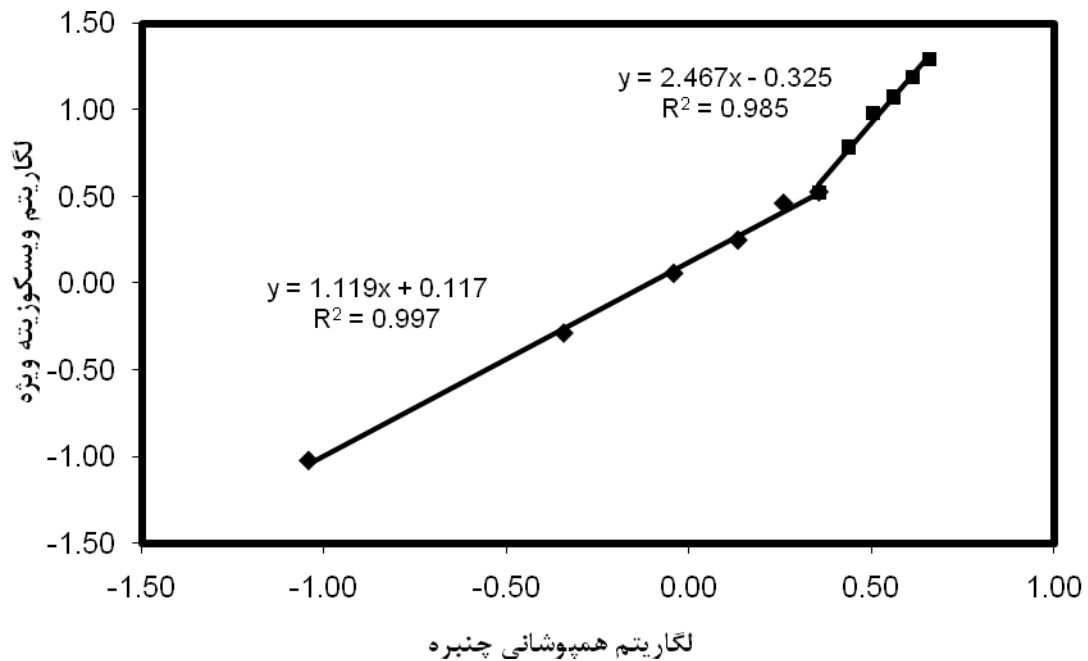
در این مطالعه شیب منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر پارامتر همپوشانی چنبره نیز محاسبه شده است. شکل‌های ۷، ۸ و ۹ این شیب را نشان می‌دهند. در مطالعات ریچاردسون و همکاران (۱۹۹۸) برای تعیین این شیب‌ها از رسم منحنی ویسکوزیته ویژه در برابر غلظت (شکل‌های ۱، ۲ و ۳) استفاده شده است اما موریس و همکاران در رسم نمودار از پارامتر همپوشانی چنبره به جای غلظت استفاده کردند. اگرچه بر اساس محاسبات ریاضی شیب این دو نمودار با یکدیگر برابر است، اما از آن جایی که منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره برای محدوده وسیعی از پلی‌ساکاریدهای رشته‌ای نامنظم کاربرد داشته و منحنی‌های آن‌ها در این نمودار روی هم می‌افتند، در این تحقیق نیز از این نمودارها استفاده شده است. شیب نمودار دو لگاریتمی برای هر سه نوع صمغ دانه خرنوب مشخص شده است. در

مورد هر سه نوع صمغ، شیب در ناحیه زیر غلظت بحرانی با نتایج حاصل از کار موریس و همکاران (۱۹۸۱) مطابقت دارد. شیب در ناحیه بالای غلظت بحرانی (توان b) برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران، حدود ۴ و برای صمغ دانه خرنوب خالص و سیگما به ترتیب: حدود ۲/۵ و ۲ می باشد با توجه به مطالعات انجام شده، اعداد ۲/۵ و ۲ با نتایج کار ریچاردسون و همکاران (۱۹۹۸) مطابقت دارند. آن ها گزارش کردند که غلظت بحرانی صمغ دانه خرنوب مقدار کمی می باشد (حدود ۰/۱۲٪) و نیز وابستگی ویسکوزیته ویژه صمغ دانه خرنوب به غلظت در بالای غلظت بحرانی کم است. به عبارت دیگر شیب منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره، در بالای غلظت بحرانی کمتر از مقدار ۳/۳ ذکر شده برای صمغ های رشته ای می باشد. بر اساس نتایج اعلام شده توسط این افراد، این شیب در ناحیه رقیق ۱/۲ و در ناحیه بالای غلظت بحرانی ۲/۳ می باشد. در تحقیق ریچاردسون و همکاران وابستگی کم ویسکوزیته ویژه به غلظت، به وجود یک غلظت فوق بحرانی (C^{**}) نسبت داده می شود. آن ها بیان کردند که ویسکوزیته ویژه صمغ دانه خرنوب با افزایش غلظت افزایش یافته تا در یک نقطه شیب خط بیشتر شده و این نقطه همان C^{**} می باشد. پس از آن محلول در ناحیه نیمه رقیق وارد شده و مجدداً با افزایش غلظت ویسکوزیته ویژه نیز زیاد می شود تا در نهایت یک تغییر شیب دیگر در منحنی مشاهده شود، این نقطه C^{**} بوده و در غلظت های بالای آن محلول صمغ

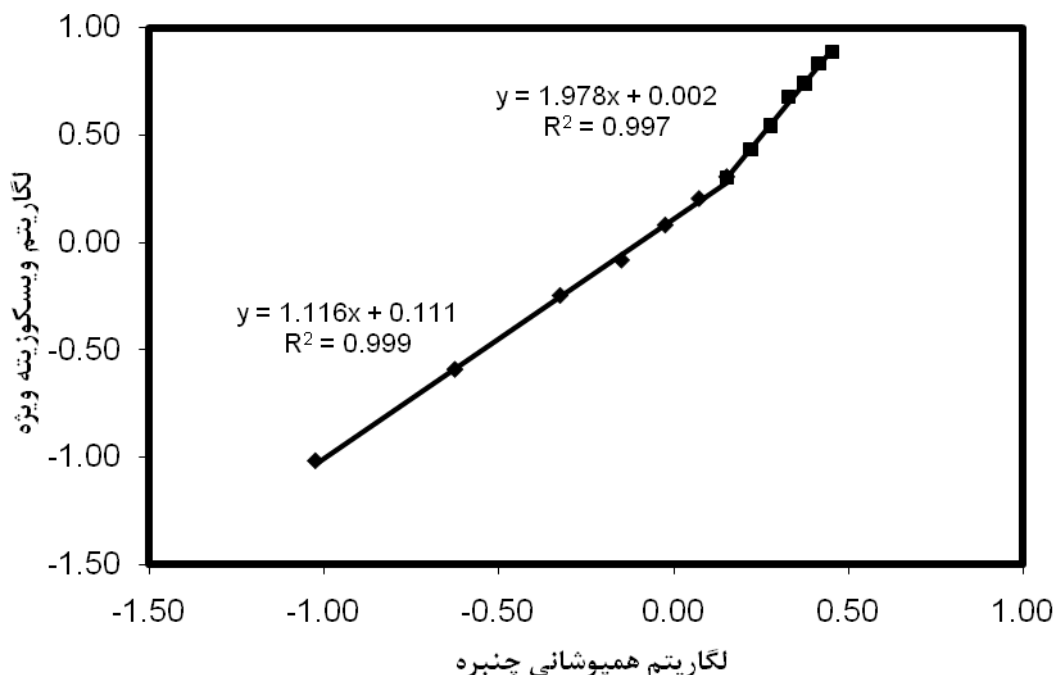
وارد ناحیه غلیظ خواهد شد. با توجه به این اظهارات مشخص می شود که چرا شیب منحنی دو لگاریتمی برای صمغ دانه خرنوب مقدار کمتری نسبت به پلی-ساکاریدهای رشته ای نامنظم دیگر بود، چون این اتفاقات در ناحیه نیمه رقیق روی داده و محلول هنوز به مرحله غلیظ وارد نشده است. در غلظت های بالای C^{**} چنبره های پلی مری به یکدیگر فشرده شده و این فشرده گی آنقدر ادامه می یابد تا پلی مرها به مرحله آرام برسند، این نقطه همان C^{**} بوده و در غلظت های بالای آن شیب نمودار دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر چنبره ($\eta_{sp} \sim C^{3/3-5}$) در محدوده ۳/۳-۵ می باشد. همانطور که مشاهده می شود شیب نمودار برای صمغ دانه خرنوب خالص و سیگما با این استدلال تطبیق می کند، اما برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران این شیب حدود ۴ شده است. از آن جا که غلظت بحرانی برای این صمغ ۰/۶ بوده و نسبت به دو صمغ دیگر تفاوت زیادی دارد، احتمال می رود که با توجه به میزان کمتر گالاکتومانان در این صمغ به دلیل حضور ناخالصی ها، افزایش غلظت آن تأثیر چندانی بر ویسکوزیته ویژه نداشته است، به نحوی که شیب منحنی دو لگاریتمی در ناحیه رقیق و نیمه رقیق تفاوت بسیار کمی با یکدیگر داشته و این تفاوت محسوس نبوده است، پس از آن با افزایش غلظت چنبره ها به یکدیگر فشرده شده و در غلظت ۰/۶٪ به C^{**} رسیده ایم در نتیجه محلول وارد ناحیه غلیظ شده است و لذا شیب آن ۴ (در محدوده ۵-۳/۳) قرار گرفته است.



شکل ۷- منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران



شکل ۸- منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب خالص



شکل ۹- منحنی دو لگاریتمی ویسکوزیته ویژه در برابر همپوشانی چنبره برای صمغ دانه خرنوب سیگما

نتیجه گیری

در این پژوهش، مطالعه برخی خواص رئولوژیکی صمغ دانه خرنوب محلی ایران (تهیه شده از دانه های خرنوب درختان استان فارس) انجام شد. به منظور مقایسه نتایج و امکان بررسی های دقیق تر، با استفاده از ایزوپروپانول، صمغ دانه خرنوب خالص ایرانی به دست آمد. علاوه بر آن صمغ دانه خرنوب تجاری (سیگما) نیز مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روش لوله موئین، مقادیر غلظت بحرانی و ویسکوزیته ذاتی سه نمونه صمغ تعیین شد که برای صمغ دانه خرنوب محلی ایران،

صمغ دانه خرنوب خالص و صمغ دانه خرنوب تجاری به ترتیب عبارت است از ۰/۶، ۰/۲۵ و ۰/۱۵ (وزنی-حجمی) و ۳/۹۵، ۹/۰۵ و ۹/۴۸ (dL/g). نتایج نشان داد که اگرچه صمغ دانه خرنوب تجاری در غلظت های پایین تر ایجاد قوام می کند اما خالص سازی تاثیر بسیار مهمی بر بهبود خواص رئولوژیکی صمغ دانه خرنوب ایرانی داشته است. مقدار پارامتر همپوشانی چنبره برای سه صمغ نامبرده به ترتیب ۲/۳۷، ۲/۷۲ و ۱/۲۴ به دست آمد.

منابع مورد استفاده

- فرحناکی ع، ۱۳۸۸، مقدمه ای بر هیدروکلوئیدهای غذایی و دارویی. فرحناکی ع، مجذوبی م، مصباحی غ ر (مؤلفین)، خصوصیات و کاربردهای هیدروکلوئیدها در مواد غذایی و دارویی. علم کشاورزی ایران، تهران، ۱۳-۱۲ و ۲۲-۱۸.
- Azero EG and Andrade CT, 2000. Testing procedures for galactomannan purification. *Polymer Testing* 21 (5): 551-556.
- Belitz HD, and Grosch W, 1999. *Food Chemistry*. 2nd ed. pp: 284-294. Springer. Berlin.
- Bouzouita N, Khadi A, Zgoulli S, Chebil L, Chekki R, Chaabouni MM and Thonart P, 2007. The analysis of crude and purified locust bean gum: A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chemistry* 101: 1508-1515.

- Dakia PA, Blecker Ch, Robert Ch, Wathelet B and Paquot M, 2008. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids* 22: 807-818.
- Dakia PA, Wathelet B and Paquot M, 2007. Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chemistry* 102: 1368-1374.
- Dea ICM and Morrison A, 1975. Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Advanced Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 31: 241-312.
- deMan JM, 1999. Principles of Food Chemistry. 3rd ed. pp: 199-203. An Aspen Publication. Gaithersburg.
- Harding SE, 1998. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 68 (23), 207-262.
- Higiro J, Herald TJ, Alavi S and Bean S, 2007. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution: effect of salts. *Food Research International* 40, 435-447.
- Lai LS and Chaing HF, 2002. Rheology of decolorized hsian-tsao leaf gum in the dilute domain. *Food Hydrocolloids* 16: 427-440.
- Launay B, Cuvelier G and Martinez-Reyes S, 1997. Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the $\log(\eta_{sp})_0 - \log C[\eta]_0$ master curves. *Carbohydrate Polymers* 34: 385-395.
- Launay B, Doublier JR and Cuvelier G, 1986. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In Mitchell JR and Ledward DA. (Eds). *Functional Properties of Food Macromolecules*. Elsevier Applied Science. London. 1-78.
- Maier M, Anderson M, Karl C and Magnuson K, 1993. Guar, locust bean, tara, and fenugreek gums. In Whistly LR and BeMiller JN. (Eds). *Industrial gums: Polysaccharides and Their Derivatives*. 3rd ed. Academic Press. New York. 205-213.
- Morris ER, Cutler AN, Ross-murphy SH and Rees DA, 1981. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers* 1: 5-21.
- Pollard MA, Kelly R, Wahl C, Fischer P, Windhab E, Eder B and Amadó R, 2007. Investigation of equilibrium solubility of a carob galactomannan. *Food Hydrocolloids* 21: 683-692.
- Richardson PH, Willmer J and Foster TJ, 1998. Dilute solution properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. *Food Hydrocolloids* 72, 339-348.
- Simha R and Zakin GL, 1960. Compression of flexible chain molecules in solution. *Journal of Chemical Physics* 33: 1791-1793.
- Sittikijyothin W, Torres D and Gonçalves MP, 2005. Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers* 59: 339-350.

Investigation and comparison of intrinsic viscosity and coil overlap parameter of Iranian and commercial locust bean gums

N Darabzadeh¹, A Farahnaky^{2*}, M Majzoobi² and Gh Mesbahi³

Received: October 09, 2013 Accepted: July 16, 2014

¹MSc Graduate, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran

³Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran

*Corresponding author: Email: farahnak@shirazu.ac.ir

Abstract

In this research, Iranian locust bean gum (LBG) was extracted from carob seeds collected from Fars province and purified locust bean gum was produced using isopropanol. A commercial type locust bean gum was also used for comparison. Solutions of the three gums were prepared and using U-tube viscometry critical concentration, intrinsic viscosity and coil overlap parameters were determined. For Iranian LBG, Iranian purified LBG and commercial LBG, critical concentrations were 0.6, 0.25, and 0.15% (w/v) and intrinsic viscosities were 3.95, 9.05 and 9.48 (dL/g), respectively. Both Iranian and commercial LBGs were capable of viscosifying aqueous solutions, however the commercial LBG was stronger and able to produce viscous solutions at lower concentrations. The results showed that purification process increases the intrinsic viscosity and decreases critical concentration of Iranian LBG to a great extent. Coil overlap parameter was also measured for the three LBG samples.

Keywords: Iranian local locust bean gum, Rheological properties, Intrinsic viscosity, Critical concentration