

تأثیر تغییرات pH و نمک های کلسیم و منیزیم بر رفتار رئولوژیک صمغ ژلان

سینوش همت زاده دستگردی^۱، محمد حجت الاسلامی*^۱، اورنگ عیوض زاده^۲

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و صنایع غذایی، واحد شهرکرد، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرکرد، ایران

۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، واحد ورامین - پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۲/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۲۸

چکیده

در این مطالعه اثر تغییرات pH و افزودن نمک های کلسیم و منیزیم (به میزان ۱ و ۵ میلی مولار) بر رفتار رئولوژیک محلول های صمغ ژلان مورد بررسی قرار گرفت. نمک ها به محلول های صمغ ژلان پس از تنظیم pH در مقادیر ۳، ۵ و ۷ اضافه شد و آزمون های رئولوژیکی با استفاده از رئومتر برنامه پذیر بروکفیلد مدل LV DV III در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام گرفت. رفتار رئولوژیکی محلول های صمغ با مدل های رئولوژیکی قانون توان، کیسون و هرشل بالکلی مطابقت داده شد. داده های تجربی بهترین مطابقت را با مدل هرشل بالکلی نشان دادند. نتایج نشان داد تغییرات pH بر میان کنش بین صمغ و کاتیون ها موثر می باشد. افزودن نمک ها (به میزان ۵ میلی مولار) سبب افزایش قابل توجهی در گرانروی محلول های صمغ با pH های بالاتر (۷ و ۵) شد و افزودن نمک منیزیم سبب افزایش بیشتر در مقادیر گرانروی ظاهری گردید. در حالی که در pH برابر ۳، نمک ها سبب کاهش جزئی مقادیر گرانروی ظاهری شدند. نتایج نشان داد تغییرات pH و غلظت نمک ها بر رفتار رئولوژیکی محلول های صمغ ژلان موثر است و دستیابی به عملکرد مناسب این صمغ در یک ماده غذایی تحت اثر توأم pH و نوع و میزان املاح موجود در ماتریکس غذایی می باشد.

واژه های کلیدی: صمغ ژلان، رئولوژی پایا، نمک کلسیم، نمک منیزیم

۱- مقدمه

واژه هیدرو کلوئیدها به گستره وسیعی از پلی ساکاریدها و پروتئین هایی برمی گردد که امروزه به طور گسترده ای در بخش های متنوع صنعتی برای قوام دهنده گی و ایجاد ژل در محلولهای آبی، پایدارسازی کف ها، امولسیون ها و دیسپرسیون ها، جلوگیری از تشکیل کریستال های یخ و شکر و غیره به کار می روند (۱۶). مطالعه ویژگی های رئولوژیک صمغ ها و بررسی اثر عوامل مختلف بر رفتار آنها، برای چگونگی کاربرد آنها در شرایط گوناگون و در فرآورده های غذایی مختلف اطلاعات مفیدی را بدست می دهد (۲۱). صمغ ژلان یک پلی ساکارید خارج سلولی از میکروارگانسیم اسفینگوموناس الودئا^۱ است. ساختمان اولیه صمغ ژلان از یک واحد تترا ساکارید تکرار شونده (بتا-D-گلوکز، بتا-D-اسید گلوکورونیک، بتا-D-گلوکز و آلفا-L-رامنوز) که با پیوند اب^۱ به یکدیگر متصل شده اند، تشکیل شده است. صمغ ژلان حین سرد شدن با تغییر از حالت مارپیچی نامنظم به رشته های مارپیچ دوگانه^۲ ژل تشکیل می دهد و با اشتراکات بین زنجیره ای شامل گروههای گلیسرات و گروههای استیل استخلاف یافته در پیرامون هلیکس پایدار می گردد (۱۶). صمغ ژلان با گروه های آسیل زیاد^۳ برای تشکیل ژل به حضور کاتیون ها نیاز ندارد ولی صمغ ژلان با گروه های آسیل کم^۴، در غلظت های پایین، وقتی که محلول های داغ آن در حضور کاتیون ها سرد شوند تشکیل ژل می دهد (۱۶). مکانیسم ژل شدن صمغ ژلان کم آسیل، یک فرایند دو مرحله ای است که شامل تشکیل مارپیچ های دوگانه از زنجیره های مارپیچی نامنظم^۵ و سپس ایجاد اجتماع بین مارپیچ های دوگانه توسط کاتیون ها می باشد. در حضور کاتیون های تک ظرفیتی، مارپیچ های دوگانه توسط میان کنش های قوی بین

کربوکسیلات-کاتیون-آب-کاتیون- کربوکسیلات متصل می شوند، درحالی که در حضور کاتیون های دوظرفیتی، میان کنش های قویتری بین کربوکسیلات- کاتیون- کربوکسیلات ایجاد می شود (۲). صمغ ژلان بر خلاف اکثر هیدروکلوئیدها در غلظت های بسیار کم عملکرد ویژه ای داشته و قادر به ایجاد طیف گسترده ای از رفتارهای رئولوژیکی بسته به انتخاب صحیح غلظت صمغ و غلظت کاتیونها می باشد، افزایش غلظت صمغ سبب افزایش تشکیل ساختار های به هم پیوسته از صمغ شده و افزایش غلظت کاتیون ها ی کلسیم سبب استحکام شبکه ژلان می شود (۱۵). بررسی اثر مقادیر مختلف pH بر آرایش زنجیره های ژلان در سیستم های آبی توسط Horinaka و همکاران نشان داد pH بر آرایش زنجیره های مارپیچی ژلان اثر می گذارد. همچنین اثر pH با تغییر در ماهیت آنیونی زنجیره های این صمغ مرتبط است (۴). کاهش pH با تبدیل گروههای کربوکسیل گلوکورونات از شکل باردار منفی (COO⁻) به شکل بدون بار (COOH) سبب کاهش بار یونی روی رشته ها شده و کاهش نیروی دافعه الکتروستاتیک بین رشته ها سبب اجتماع مارپیچ های دوگانه و تشکیل ژل می شود. کاهش بیش از حد pH یا افزایش بیش از حد نمک سبب تضعیف شبکه ژلی و رسوب صمغ می شود (۱۲). مطالعه شبکه های ژلی ژلان نیز نشان داد تشکیل شبکه ژلی در غلظت های کم ژلان به میزان یونها وابسته است و تراکم شبکه به غلظت ژلان بستگی دارد (۱۸). همچنین Moritaka و همکاران نیز، وجود واکنش متقابل بین یونهای کلسیم و گروه های کربوکسیل در مولکول های ژلان را تایید نمودند (۱۱). مطالعه ویژگی های رئولوژیک نمونه های صمغ ژلان با میزان آسیل متفاوت، در حضور نمک پتاسیم توسط Noda و همکاران نشان داد در حضور پتاسیم، ساختمان شبکه بیشتر توسط اتصالات انتهایی زنجیره های ژلان ایجاد شده و اتصالات جانبی بین زنجیره ها کم تر است (۱۴). بررسی اثر کاتیون های یک ظرفیتی و آنیونها بر آرایش زنجیره های ژلان در محلول های آبی نشان داد

۱ - Spingomanas elodea

2- Double helix

3- High Acyle

4- Low Acyle

5- Random coil

نشان می دهد در غلظت یکسان از نمک ها، اثر کاتیون های دوظرفیتی بر خواص رئولوژیکی صمغ ژلان بسیار بیشتر از کاتیون های تک ظرفیتی است (۱۷ و ۱۰، ۹، ۳، ۲، ۱). به همین دلیل در این تحقیق اثر نمک های دوظرفیتی کلسیم و منیزیم که بطور طبیعی در بسیاری از مواد غذایی وجود دارند، بر ویژگی های رئولوژیکی صمغ ژلان بررسی شد. در مطالعات پیشین، اثر افزودن نمک بر محلول صمغ ها بدون در نظر گرفتن pH محلول، مورد بررسی قرار گرفته است (۲۰ و ۱۹، ۱۵، ۱۳، ۸، ۶، ۳)، درحالیکه تغییر pH نقش بسیار مهمی در پیوند پلیمرهای یونی با نمک دارد. همچنین در خصوص بررسی اثر شعاع یونی کاتیون های دوظرفیتی کلسیم و منیزیم بر ایجاد اتصالات بین رشته ها در pH های مختلف، و تاثیر آن بر تغییر رفتار رئولوژیکی صمغ ژلان، تاکنون مطالعه ای صورت نگرفته است. بنابراین با توجه به اینکه در مطالعات پیشین اثر همزمان عامل pH و افزودن نمک های کلسیم و منیزیم بر گرانروی ظاهری و رفتار رئولوژیک صمغ ژلان بررسی نشده است، هدف از انجام این تحقیق، بررسی تاثیر نمک های کلسیم و منیزیم بر رفتار رئولوژیک صمغ ژلان در pH های مختلف می باشد.

۲- مواد و روش ها

صمغ ژلان^۱ از شرکت فلوکا^۲ تهیه گردید. محلول صمغ ژلان (با غلظت ۰/۰۲ درصد وزنی /حجمی) توسط افزودن پودر خشک صمغ، به آب دو بار تقطیر دیونیزه و هم زدن مداوم توسط دستگاه همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق، تهیه شد. محلول تهیه شده، به منظور حل شدن کامل صمغ و بهبود جذب آب، بمدت یک ساعت در بن ماری با دمای ۸۰°C و سپس به منظور تکمیل هیدراتاسیون بمدت ۱۶ ساعت در یخچال (دمای ۴°C) قرار داده شد.

کاتیون های دارای شعاع یونی بالا، زنجیره های ژلان را برای تشکیل ساختارهای پلیمری متصل می کنند و این اثر بیشتر از نوع کاتیون، تحت تاثیر غلظت آن است (۶). بررسی اثر کاتیون های پتاسیم، سدیم، کلسیم و آلومینیوم بر گرانروی ظاهری محلول صمغ ژلان نشان داد گرانروی ظاهری صمغ ژلان با ظرفیت کاتیون ها رابطه مستقیم دارد و تشابه شعاع هیدرودینامیکی کاتیون با فضای خالی موجود بین رشته های صمغ و ترتیب قرارگیری کاتیون ها در امتداد رشته های صمغ ژلان، بر اجتماع رشته های صمغ و افزایش گرانروی ظاهری موثر است (۲۰). همچنین با بررسی اثر یونهای کلسیم با غلظت ۰/۵ و ۰/۲۵ میلی مولار، برویژگی های رئولوژیک محلول های ژلان مشخص شد گرانروی ظاهری محلول صمغ، به نسبت یونهای کلسیم و گروههای کربوکسیل موجود در ساختمان ژلان بستگی دارد و این افزایش هنگامی که نسبت یونهای کلسیم به گروه های کربوکسیل ژلان ۰/۵ به ۱ باشد، به بیشترین میزان میرسد. افزودن کلسیم اضافی، سبب کاهش گرانروی ظاهری و تضعیف یا شکستن ساختار ژل اولیه می گردد (۱۳). در مطالعه ای که بر روی صمغ های زانتان و ژلان صورت گرفت، محلول ۰/۱ درصد ژلان بدون افزودن نمک گرانروی پایینی داشت و رفتار نیوتنی نشان داد، ولی افزودن کلرید کلسیم سبب افزایش قابل توجه در گرانروی ظاهری و تغییر رفتار به غیر نیوتنی گردید. رفتار رئولوژیک محلول های ژلان در این مطالعه با مدل هرشل بالکلی مطابق بوده است (۸). بررسی ویژگی های رئولوژیک نمونه های صمغ ژلان توسط Jampen و همکاران نیز نشان داد در دمای ۴۵°C منحنی های جریان محلول ۱/۵ درصد ژلان خطی بوده و رفتار نیوتنی مشاهده شد، در حالی که رفتار جریانی محلول های ۲ درصد ژلان با مدل قانون توان مطابقت داشت (۵). بررسی مطالعات انجام شده نشان می دهد هر یک از صمغ ها بسته به ساختار شیمیایی، زنجیره های جانبی و شکل مولکولی، رفتارهای متفاوتی در شرایط مختلف محیطی از نظر pH و وجود املاح نشان می دهند. همچنین نتایج مطالعات پیشین

جهت مطالعه اثر pH، از pH متر^۱ و محلول های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال برای تنظیم

مقادیر pH محلول های صمغ استفاده شد و رفتار جریانی محلول ها در pH های مختلف (۷ و ۵ و ۳) مورد بررسی قرار گرفت. نمک های CaCl_2 و MgCl_2 به محلول های تهیه شده افزوده شد تا غلظت نهایی آنها در محلول به ۱ و ۵ میلی مولار برسد. برای تعیین رفتار جریانی محلول ها، از رئومتر بروکفیلد مدل LV DV III، اسپیندل ULA^۱ و نرم افزار rheocalc استفاده شد. کلیه آزمون های رئولوژیکی در دمای ۲۵°C انجام گرفت و به این منظوراز بن ماری بروکفیلد مجهز به سیرکولاتور^۲ استفاده شد. جهت توصیف رفتار رئولوژیکی محلول صمغ ها از مدل های رئولوژیکی قانون توان^۳ (معادله ۱)، کیسون^۴ (معادله ۲) و هرشل بالکلی^۵ (معادله ۳) استفاده شد و میزان مطابقت رفتار جریانی هر یک از تیمارها با این مدل توسط محاسبه ضریب همبستگی تعیین گردید.

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n \quad (\text{معادله ۱})$$

$$\sigma^{0/5} = K_1(\dot{\gamma})^{0/5} + \sigma_g^{0/5} \quad (\text{معادله ۲})$$

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n + \sigma_g \quad (\text{معادله ۳})$$

که در این معادلات:

σ بیانگر تنش برشی (dyne/cm^2)، $\dot{\gamma}$ نرخ برش (s^{-1})، K ضریب قوام سیال ($\text{dyne s}^n/\text{cm}^2$)، K_1 گرانروی پلاستیک ($\text{dyne s}^n/\text{cm}^2$)^{0.5}، n اندیس جریان (بدون واحد) و σ_g تنش حد (dyne/cm^2) می باشد. کلیه آزمون ها حداقل با سه تکرار انجام گرفت و میانگین اندازه گیری ها به همراه انحراف معیار ارائه گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مدل رئولوژیکی مناسب برای توصیف

رفتار رئولوژیکی تیمارهای صمغ ژلان

جهت تعیین مدل رئولوژیکی مناسب برای توصیف رفتار صمغ ژلان در هر یک از تیمارهای مورد بررسی، مقادیر بدست آمده برای تنش برشی در مقابل نرخ برش با مدل های رئولوژیکی هرشل بالکلی، قانون توان و کیسون مطابقت داده شد و میزان مطابقت رفتار جریان هر یک از تیمارها با هر یک از این مدل ها توسط محاسبه ضریب همبستگی تعیین گردید. مقادیر بدست آمده برای متغیرهای رئولوژیکی در مدل های مورد مطالعه، جهت توصیف رفتار رئولوژیکی تیمارهای صمغ ژلان در جدول ۱ نشان داده شده است.

1 - Ultra Low Adaptor

۲ - Brookfield TC 502

3- Power law

4- Casson

5- Herschel-bulkly

تأثیر تغییرات pH و نمک های کلسیم و منیزیم بر رفتار رئولوژیکی صمغ ژلان ۹۳

جدول ۱- سمتهای رئولوژیکی مدل های کیسون، قانون توان و هرشل بالکلی برای توصیف رفتار رئولوژیکی تیمارهای صمغ ژلان

نوع صمغ	pH	نوع نمک	غلظت نمک (میلی مولار)	مدل رئولوژیکی	تنش حد (σ_0)	ضریب قوام (K)	گرانروی پلاستیکی (K ₁)	اندیس جریان (n)	ضریب همبستگی (R ²)
محلول صمغ ژلان	۵	کلسیم	۱	کیسون	۰/۱۴±۰/۰۵	۰/۸۸±۰/۰۲	۳/۰۹±۰/۰۱		۰/۹۵۲
				قانون توان				۱/۱۷±۰/۰۳	۰/۹۲۶
				هرشل بالکلی				۱/۹۱±۰/۰۶	۰/۹۹۷
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۱۰±۰/۰۲	۰/۹۷±۰/۰۳	۲/۷۹±۰/۰۷		۰/۹۴۹
				قانون توان				۱/۱۴±۰/۰۲	۰/۹۱۵
				هرشل بالکلی				۱/۸۵±۰/۰۳	۰/۹۹۸
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۱۸±۰/۰۳	۲۴/۶۰±۰/۰۶	۱/۲۷±۰/۰۵		۰/۹۳۲
				قانون توان				۰/۵۰±۰/۰۳	۰/۷۷۴
				هرشل بالکلی				۱/۲۷±۰/۰۷	۰/۹۸۹
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۰۵±۰/۰۲	۱/۴۰±۰/۰۵	۲/۵۶±۰/۰۸		۰/۹۴۷
				قانون توان				۱/۰۷±۰/۰۳	۰/۹۰۹
				هرشل بالکلی				۱/۸۳±۰/۰۱	۰/۹۹۸
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۳۵±۰/۰۳	۳۷/۷۰±۰/۳	۱/۸۸±۰/۰۲		۰/۹۷۶
				قانون توان				۰/۵۱±۰/۰۲	۰/۸۹۴
				هرشل بالکلی				۰/۸۶±۰/۰۲	۰/۹۹۳
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۱۸±۰/۰۲	۰/۷۲±۰/۰۲	۳/۱۱±۰/۰۲		۰/۹۴۱
				قانون توان				۱/۲۰±۰/۰۲	۰/۹۰۸
				هرشل بالکلی				۱/۹۸±۰/۰۴	۰/۹۹۹
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۰۸±۰/۰۰۳	۱/۱۳±۰/۰۵	۲/۶۹±۰/۰۳		۰/۹۴۸
				قانون توان				۱/۱۱±۰/۰۲	۰/۹۰۸
				هرشل بالکلی				۱/۸۹±۰/۰۳	۰/۹۹۷
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۱۸±۰/۰۲	۱۷/۰۰±۰/۲	۱/۷۳±۰/۰۴		۰/۹۷۴
				قانون توان				۰/۶۳±۰/۰۱	۰/۹۰۵
				هرشل بالکلی				۰/۹۷±۰/۰۵	۰/۹۹۶
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۲۲±۰/۰۲	۰/۵۰±۰/۰۵	۳/۰۵±۰/۰۵		۰/۹۳۶
				قانون توان				۱/۲۵±۰/۰۲	۰/۹۰۳
				هرشل بالکلی				۱/۸۶±۰/۰۳	۰/۹۹۹
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۲۶±۰/۰۴	۲۳/۴۰±۰/۴	۱/۶۷±۰/۰۵		۰/۹۷۷
				قانون توان				۰/۵۸±۰/۰۲	۰/۸۹۷
				هرشل بالکلی				۰/۹۷±۰/۰۲	۰/۹۹۷
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۶۱±۰/۰۷	۰/۱۶±۰/۰۴	۳/۸۸±۰/۰۳		۰/۹۵۷
				قانون توان				۱/۴۷±۰/۰۲	۰/۹۳۹
				هرشل بالکلی				۱/۷۹±۰/۰۶	۰/۹۹۸
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۵۸±۰/۰۱	۰/۱۶±۰/۰۵	۳/۷۰±۰/۰۲		۰/۹۵۸
				قانون توان				۱/۴۷±۰/۰۲	۰/۹۴۱
				هرشل بالکلی				۱/۷۷±۰/۰۲	۰/۹۹۸
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۵۴±۰/۰۷	۰/۱۶±۰/۰۳	۳/۶۰±۰/۰۷		۰/۹۶۰
				قانون توان				۱/۴۶±۰/۰۲	۰/۹۴۱
				هرشل بالکلی				۱/۷۲±۰/۰۳	۰/۹۹۸
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۵۸±۰/۰۵	۰/۱۶±۰/۰۲	۳/۶۹±۰/۰۹		۰/۹۵۸
				قانون توان				۱/۴۷±۰/۰۳	۰/۹۴۰
				هرشل بالکلی				۱/۷۸±۰/۰۲	۰/۹۹۹
کلسیم	۷	۵	۱	کیسون	۰/۴۳±۰/۰۴	۰/۲۸±۰/۰۳	۳/۴۵±۰/۰۱		۰/۹۴۸
				قانون توان				۱/۳۶±۰/۰۲	۰/۹۱۵
				هرشل بالکلی				۱/۹۸±۰/۰۴	۰/۹۹۷

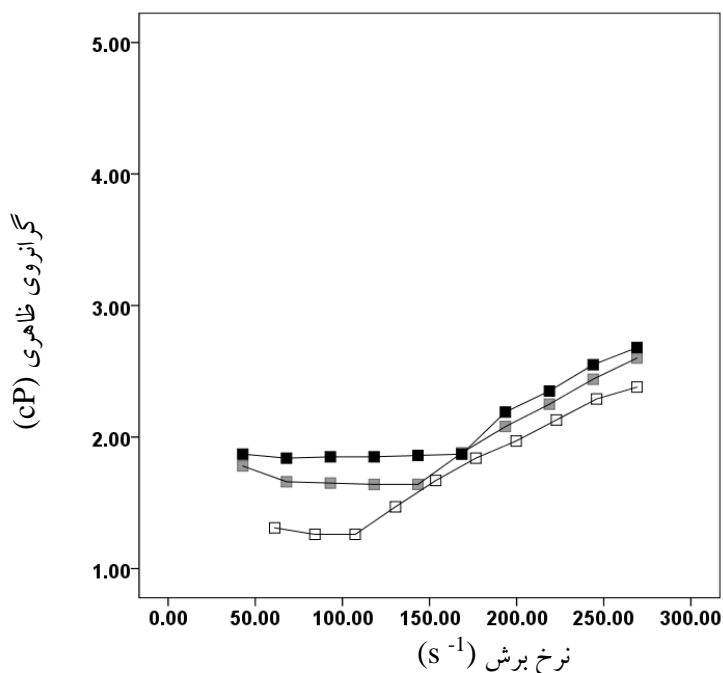
نتایج به صورت میانگین ± انحراف معیار (mean ± S.D) در محدوده نرخ برش (۲۷۰ s⁻¹ تا ۳۰) و در دمای ۲۵ °C گزارش شده است.

یافته است و این تغییرات نشان می دهد نیروی تنش برشی اولیه مورد نیاز برای ایجاد جریان در محلول صمغ ژلان با کاهش pH کاهش یافته است، همچنین بررسی تغییرات گرانیروی محلول های صمغ ژلان با pH های مختلف در مقابل نرخ برش (شکل ۱) نیز نشان می دهد کاهش pH از ۷ تا ۵ سبب کاهش جزئی در مقادیر گرانیروی ظاهری گردیده است. علت کاهش مقادیر تنش حد و گرانیروی ظاهری با کاهش pH را می توان به غلظت کم ژلان در محلول نسبت داد. غلظت کم ژلان در محلول، سبب کاهش تشکیل پیوندهای هیدروفوب شده و همان گونه که در مطالعات پیشین نیز ذکر گردیده است، تراکم شبکه ژلی ژلان، بستگی به غلظت ژلان دارد و کاهش غلظت ژلان سبب تضعیف شبکه ژلی می شود، همچنین تشکیل شبکه ژلی در غلظت های کم ژلان به میزان یونها وابسته است (۸). همچنین در شکل ۱ با کاهش بیشتر pH تا ۳، همان طور که در مطالعات قبلی نیز به آن اشاره شده است، بدلیل کاهش حل پذیری ژلان، مقادیر گرانیروی ظاهری کاهش یافته است (۱۲). مقایسه مقادیر اندیس جریان (n) مدل هرشل بالکلی در جدول ۱ نیز نشان می دهد رفتار محلول صمغ ژلان بدون افزودن نمک در همه pH های مورد مطالعه غلیظ شونده^۱ بوده (n>1)، مقادیر اندیس جریان با کاهش pH از ۷ تا ۳، کاهش یافته است که این رفتار غلیظ شونده در شکل ۱ نیز در همه pH های مورد مطالعه مشاهده گردید.

در جدول ۱ مقایسه مدل های رئولوژیکی مناسب برای توصیف رفتار محلول صمغ ژلان در محلول های مورد مطالعه نشان می دهد هر سه مدل رئولوژیکی هرشل بالکلی، قانون توان و کیسون، به خوبی قادر به توصیف رفتار جریان محلول های این صمغ در شرایط مورد مطالعه می باشند و ضریب همبستگی (R^2) برای هر سه مدل رئولوژیکی، در کلیه تیمارهای مورد آزمون بالاتر از ۰/۷۷۴ می باشد. نتایج نشان داد در بین مدل های مورد مطالعه در همه تیمارها، معادله هرشل بالکلی بیشترین ضریب همبستگی را داشته است و بنابراین مناسب ترین معادله برای توصیف خواص رئولوژیکی تیمارهای مورد مطالعه می باشد، که در برخی مطالعات پیشین نیز به این موضوع اشاره شده است (۸). کلیه تیمارها در محدوده نرخ های برش مورد مطالعه، برازش خوبی با این مدل رئولوژیکی نشان دادند و در نرخ های برش مورد مطالعه در همه تیمارها ضریب همبستگی با این مدل، بیشتر از ۰/۹۹۶ به دست آمد ($R^2 > 0/996$). همچنین نتایج نشان داد از میان دو مدل رئولوژیکی کیسون و قانون توان، داده های بدست آمده از آزمون ها برازش بهتری با مدل رئولوژیکی کیسون نشان دادند. بنابراین مدل های رئولوژیکی هرشل بالکلی، کیسون و قانون توان، به ترتیب مناسب ترین معادلات برای توصیف رفتار رئولوژیکی تیمارهای مورد مطالعه می باشند. با توجه به اینکه مدل هرشل بالکلی در این تیمارها نیز بیشترین مطابقت را با داده های آزمون نشان داده است، تأثیر تغییرات pH و غلظت نمک کلسیم و منیزیم بر متغیرهای رئولوژیکی در این مدل مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲- اثر تغییرات pH بر رفتار رئولوژیکی محلول صمغ ژلان

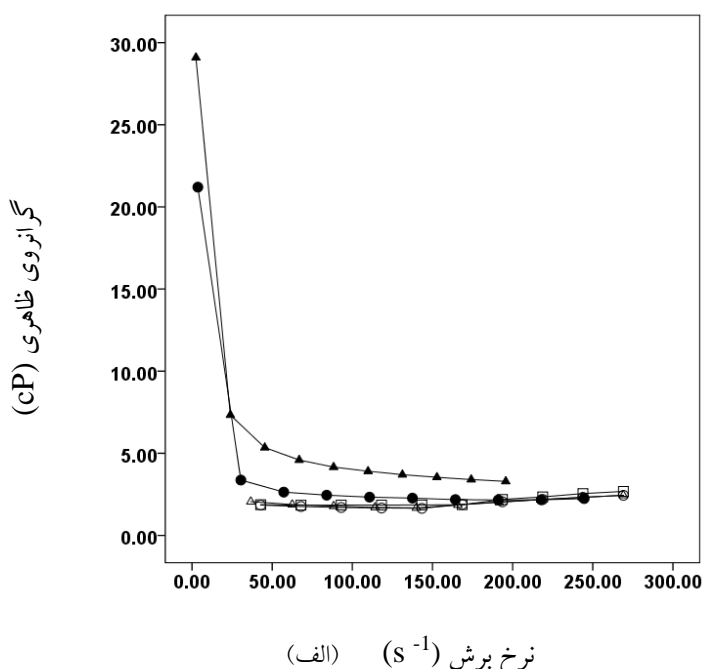
همان گونه که در جدول ۱ مشاهده می شود، در محلول صمغ ژلان بدون افزودن نمک ها، در مدل هرشل بالکلی اثر کاهش pH بر مقادیر ضریب قوام بسیار ناچیز بوده ولی با کاهش pH از ۷ به ۳، مقادیر ضریب قوام تنش حد کاهش



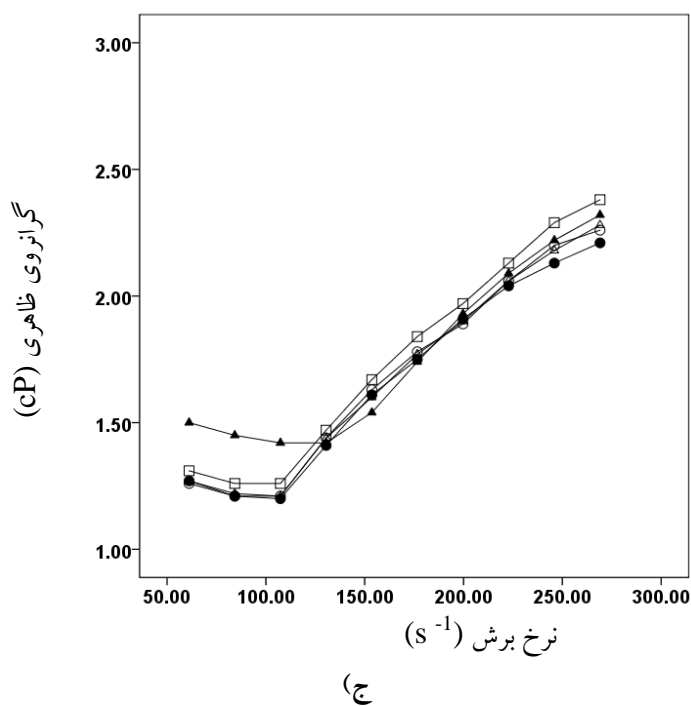
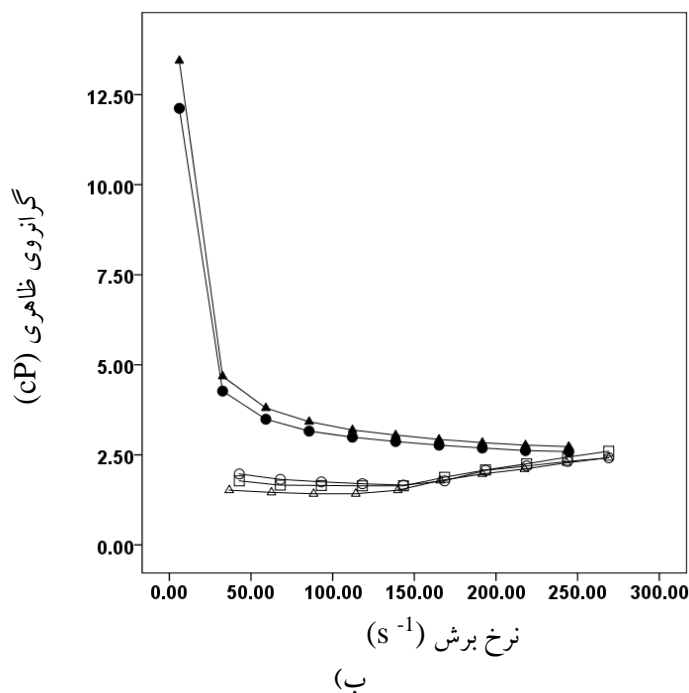
شکل ۱- گرانروی ظاهری محلول های صمغ ژلان در مقابل نرخ برش، در pH برابر ۷ (■)، در pH برابر ۵ (■)، و در pH برابر ۳ (□)

تغییرات گرانروی ظاهری محلول صمغ ژلان در مقابل نرخ برش در pH های ۷، ۵ و ۳ در حضور نمک های کلسیم و منیزیم (۱ و ۵ میلی مولار) در شکل ۲ نشان داده شده است.

۳-۳- اثر نمک های کلسیم و منیزیم بر رفتار رئولوژیکی محلول صمغ ژلان با pH های مختلف



نرخ برش (s⁻¹) (الف)



شکل ۲- گرانروی ظاهری محلول های صمغ ژلان در مقابل نرخ برش بدون نمک (□)، در حضور نمک کلسیم (۱ mM) (○) ، نمک کلسیم (۵ mM) (●) و نمک منیزیم (۱ mM) (Δ) و نمک منیزیم (۵ mM) (▲)،

الف) در pH برابر ۷، ب) در pH برابر ۵ و ج) در pH برابر ۳

مقایسه مقادیر متغیرهای رئولوژیک بدست آمده در مدل هرشل بالکلی در جدول ۱ و بررسی شکل ۲ نشان داد در محلول های صمغ ژلان افزودن نمک های کلسیم و منیزیم به میزان ۱ میلی مولار تأثیر چندانی در افزایش گرانروی و

این یون با فضاهای خالی بین رشته های ژلان باشد. در pH برابر ۷ که گروه های آنیونی بیشتری در ساختار صمغ به حالت یونیزه موجود می باشند، و امکان ایجاد شبکه ژلی بیشتر است، اثر افزودن منیزیم بر افزایش مقادیر ضریب قوام و گرانروی ظاهری بیشتر بوده و با کاهش pH، در pH برابر ۳ نیز به دلیل عدم یونیزاسیون گروه های آنیونی، با افزودن نمک ها تغییر چندانی در ضریب قوام مشاهده نمی گردد. در این pH، افزودن نمک ها به میزان ۱ یا ۵ میلی مولار سبب ایجاد تغییر جزئی در مقادیر گرانروی ظاهری شده و با افزایش نرخ برش، گرانروی ظاهری به میزان اندکی کاهش می یابد. بررسی مطالعات پیشین نیز نشان داده است قدرت ژل با افزایش غلظت یونی تا یک حد ماکزیمم افزایش می یابد و افزودن مقادیر بیشتر یونها، سبب کاهش قدرت ژل میشود (۱۶ و ۱۳). در pH برابر ۳، با توجه به کاهش یونیزاسیون گروه های کربوکسیل، کاتیون ها قادر به ایجاد پیوند بین رشته ها نبوده و همانگونه که در مطالعات پیشین ذکر گردیده است، افزودن نمک به میزان بیشتر از گروه های کربوکسیل یونیزه و یا کاهش pH، سبب ریزش ساختار صمغ و سرانجام رسوب پلیمر می گردد (۱۳).

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تأثیر تغییرات توأم pH و نمک های کلسیم و منیزیم بر رفتار رئولوژیک صمغ ژلان مورد بررسی قرار گرفت. مدل های رئولوژیکی قانون توان، کیسون و هرشل بالکلی بر داده های تجربی بدست آمده برازش داده شد و معادله هرشل بالکلی به عنوان مناسب ترین معادله برای توصیف خواص رئولوژیکی تیمارهای مورد مطالعه تعیین گردید. نتایج نشان داد تغییرات pH، بر میان کنش ها و جذب کاتیون ها بر رشته های صمغ موثر می باشد. افزودن

ضریب قوام محلول ها نداشته که بدلیل کافی نبودن کاتیون ها برای ایجاد اتصالات بین رشته ها می باشد (۱۷)، در حالی که با افزودن نمک ها به میزان ۵ میلی مولار در pH های برابر با ۷ و ۵ گرانروی و ضریب قوام محلول صمغ به دلیل ایجاد پیوند های ژلان- کاتیون- ژلان افزایش می یابد و این موضوع نیز با نتایج مطالعات پیشین مطابقت دارد (۱۸ و ۱۱، ۲). در pH های ۷ و ۵، افزودن نمک ها به میزان ۵ میلی مولار، به دلیل ایجاد پیوند میان رشته ها و شکستن این پیوندها در اثر اعمال برش، سبب ایجاد رفتار روان شونده با برش، خصوصا در نرخ های برش پایین شده (شکل ۲) و اندیس جریان در مدل هرشل بالکلی را نیز کاهش داده است (جدول ۱)، این رفتار در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است (۸). در محلول های صمغ ژلان با افزایش غلظت نمک تا ۵ میلی مولار، یون منیزیم نسبت به کلسیم افزایش بیشتری را در مقادیر ضریب قوام و گرانروی ظاهری سبب شده است. همان گونه که در مطالعات پیشین نیز اشاره شده است با افزایش غلظت یون ها، وقتی نسبت کاتیون ها به گروه های کربوکسیلات موجود در محلول صمغ ژلان از ۰/۵ بیشتر شود، کاتیون ها برای اتصال با گروه های آنیونی به رقابت می پردازند و نیروهای دافعه بین آن ها سبب ممانعت از تشکیل پیوندهای کاتیون با صمغ می شود و با توجه به اینکه شعاع یونی کاتیون های کلسیم، ۱/۵ برابر شعاع یونی کاتیون های منیزیم می باشد، نیروی دافعه ایجاد شده بین یونهای کلسیم قویتر بوده و سبب کاهش پیوندهای کاتیون با ژلان و کاهش مقادیر گرانروی و ضریب قوام نسبت به منیزیم می گردد (۱۹). همچنین تشابه شعاع هیدرودینامیکی کاتیون با فضای خالی موجود بین رشته های صمغ و ترتیب قرارگیری کاتیون ها در امتداد رشته های صمغ ژلان، بر اجتماع رشته های صمغ و افزایش گرانروی ظاهری موثر است (۲۰)، بنابراین با توجه به نتایج مطالعات پیشین، افزایش مقادیر گرانروی ظاهری در اثر افزودن نمک منیزیم در غلظت ۵ میلی مولار، می تواند به دلیل دافعه کمتر بین کاتیون های منیزیم و همچنین تشابه شعاع هیدرودینامیکی

4. Horinaka, J., Kani, K., Hori Y. and Maeda, S. 2004. Effect of pH on the conformation of gellan chains in aqueous systems. *Biophysical Chem*, 111: 223-227.

5. Jampen, S., Britt, I. J. and Tung, M. A. 2000. Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food ResInt*, 3: 579-586.

6. Kani, K., Horinaka, J. and Maeda, Sh. 2005. Effects of monovalent cation and anion species on the conformation of gellan chains in aqueous systems. *Carbohydrate Polymers*, 61: 168-173

7. Kirchmayer, D.M., Steinhoff, B., Warren, H., Clark, R. and in het Panhuis, M. 2014. Enhanced gelation properties of purified gellan gum. *Carbohydrate Research*, 388: 125-129.

8. Martínez-Padilla, L. P., López-Araiza, F. and Tecante, A. 2004. Steady and oscillatory shear behavior of fluid gels formed by binary mixtures of xanthan and gellan . *Food Hydrocolloids*, 18: 471-481.

9. Miyoshi, E., Takaya, T. and Nishinari, K. 1995. Effects of salts on the gel-sol transition of gellan gum by differential scanning calorimetry and thermal scanning rheology. *Thermochimica Acta*; 267:269-287.

10. Miyoshi, E., Takaya, T. and Nishinari, K. 1996. Rheological and thermal studies of gel-sol transition in gellan gum aqueous solutions. *Carbohydr Pol*, 30: 109-119.

11. Moritaka, H., Kimura, S. and Fukuba, H. 2003. Rheological properties of matrix-particle gellan gum gel: effects of calcium chloride on the matrix. *Food Hydrocolloids*, 17: 653-660.

12. Morris, E. R., Nishinari, K. and Rinaudo, M. 2012. Gelation of gellan- A review. *Food Hydrocolloids*, 28: 373-411.

13. Nickerson, M. T., Paulson, A. T. and Speers, R. A. 2003. Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre-gel formation. *Food Hydrocolloids*, 17: 577-583.

14. Noda, S., Funami, T., Nakauma, M., Asai, I., Takahashi, R., Al-Assaf S, et al. 2008. Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. 1. Gellan gum with various acyl contents in the presence and absence of potassium. *Food Hydrocolloids*, 22: 1148-1159.

نمک ها در pH های برابر ۷ و ۵، سبب تغییر در رفتار جریان محلول های صمغ ژلان شد و با افزایش غلظت نمک ها، یون منیزیم سبب افزایش بیشتر در مقادیر ضریب قوام و گرانروی ظاهری گردید. کاهش pH تا ۳ نیز سبب کاهش تغییرات گرانروی ظاهری در اثر افزودن نمک ها شد. با توجه به گستره pH فراورده های مختلف غذایی و وجود مقادیر بالای کلسیم و منیزیم در مواد غذایی، نتایج این مطالعه می تواند اطلاعات مفیدی در خصوص رفتار صمغ ژلان در سیستم های غذایی ارائه نموده و برای پیش بینی تغییرات بافتی ایجاد شده در محصولات غذایی در شرایط مختلف مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین دستیابی به عملکرد مناسب این صمغ در یک ماده غذایی تحت تأثیر اثر توأم pH و نوع و میزان املاح موجود در ماتریکس غذایی بوده و مطالعه در خصوص تأثیر نمک ها و اسیدهای دیگر در این خصوص پیشنهاد می گردد.

۵- سپاسگزاری

از مدیریت محترم اداره کل استاندارد استان چهارمحال و بختیاری و آزمایشگاه تحقیقات مواد غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرکرد برای همراهی، مساعدت و در اختیار گذاشتن برخی امکانات آزمایشگاهی جهت انجام این پژوهش سپاسگزاری می شود.

۶- منابع

1. Carmen García, M., Carmen Alfaro, M. . and Muñoz, J. 2016. Creep-recovery-creep tests to determine the yield stress of fluid gels containing gellan gum and Na⁺. *Biochemical Engineering Journal*, 114: 257-261

2. Chandrasekaran, R. and Radha, A. 1995. *Trends in Food Sci and Tech*, 6: 143-148.

3. Flores-Huicochea, E., Rodríguez-Hernández, A. I., Espinosa-Solares, T. and Tecante, A. 2013. Sol-gel transition temperatures of high acyl gellan with monovalent and divalent cations from rheological measurements. *Food Hydrocolloid*, 31: 299-305

15. Pérez-Campos, S.J., Chavarría-Hernández, N., Tecante, A., Ramírez-Gilly, M. and Rodríguez-Hernández, A. I. 2012. Gelation and microstructure of dilute gellan solutions with calcium ions. *Food Hydrocolloids*, 28: 291-300
16. Phillips, G. O., Williams, P. A. 2000. *Hand book of Hydrocolloids*. CRC Press. New York.
17. Rodríguez-Hernández, A. I. and Tecante, A. 1999. Dynamic viscoelastic behavior of gellan- κ -carrageenan and gellan-xanthan gels. *Food Hydrocolloids*, 13: 59-64.
18. Rodríguez-Hernández, A. I., Durand, S., Garnier, C., Tecante, A. and Doublier, J. L. 2003. Rheology- structure of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentration. *Food Hydrocolloids*, 17: 621–628.
19. Tang, J., Tung, M. A. and Zeng, Y. 1995. Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono and divalent cations. *Carbohydrate Polymers*, 29(1): 11–16
20. Xu, L., Dong, M., Gong, H., Sun, M. and Li, Y. 2015. Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures. *Carbohydrate Polymers*, 121: 147–154
21. Yaseen, E. I., Herald, T. J., Aramouni, F. M., Alavi S. 2005. Rheological properties of selected gum solutions. *Food Res Int*, 38: 111-119.