

بررسی تاثیر روش‌های مختلف پوست‌گیری روی برخی ویژگی‌های رئولوژیکی پراکنش صمغ لوبیای خرنوب ایرانی

ساناز خلیقی^۱، سلیمان عباسی^{۲*}

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
۲. دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(تاریخ دریافت: 92/9/9، تاریخ پذیرش: 92/12/6)

چکیده

لوبیای خرنوب (*Ceratonia siliqua*) در ایران به‌طور پراکنده در مناطق مختلف کازرون و ممسنی یافت می‌شود. لذا در این پژوهش، تاثیر پوست‌گیری با روش آبی و روش‌های اسیدی (اسیدی کردن با اسید سولفوریک: آب مقطر (40:60)، اسید کلریدریک: آب مقطر (40:60) و روش دو مرحله‌ای شامل اسید استیک: آب مقطر (40:60) و اسید سولفوریک: آب مقطر (40:60) روی برخی ویژگی‌های رئولوژیکی محلول صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص سازی شده با ایزوپروپانول: اتانول به نسبت 50:50 و شستشوی نهایی با استون در سرعت برشی (0/1-250 بر ثانیه)، دما (10، 40 و 70 درجه سانتی‌گراد)، pH (3، 7 و 11)، غلظت صمغ (0/5، 1/5 و 2/5 درصد) و نمک‌های مختلف (کلرید سدیم، کلرید کلسیم و کلرید آلومینیوم در غلظت 0/1 مولار) مطالعه گردید. نتایج نشان داد که روش پوست‌گیری و مرحله خالص‌سازی تاثیر به‌سزایی بر رفتار رئولوژیکی محلول صمغ لوبیای خرنوب داشتند، محلول‌ها رفتار رقیق‌شونده با افزایش سرعت برشی را داشته و بیشینه گرانروی مربوط به صمغ استخراج‌شده با روش آبی نسبت به روش‌های اسیدی بود. در ضمن، رفتار محلول این صمغ از نوع شبه پلاستیک بود. لازم به ذکر است که ارزیابی برازش داده‌ها با مدل‌های ریاضی نشانگر بهترین برازش با مدل هرشل-بالکلی (RMSE=0/058، $r^2=0/987$ ، $\chi^2=0/006$) بود.

واژه‌های کلیدی: پوست‌گیری، صمغ لوبیای خرنوب، ویژگی‌های رئولوژیکی.

1- مقدمه

ویژگی‌های عملکردی صمغ لوبیای خرنوب ایرانی ضعیف‌تر از نمونه تجاری می‌باشد [8]. بنابراین، با توجه به کمبود اطلاعات در خصوص این صمغ، در پژوهش حاضر تاثیر پوست‌گیری، مناطق جغرافیایی جمع‌آوری صمغ، دما، pH، غلظت صمغ و نمک بر برخی ویژگی‌های رئولوژیکی محلول صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص‌سازی شده مطالعه گردید.

2- مواد و روش‌ها

2-1- جمع‌آوری نمونه‌ها و مواد اولیه مورد نیاز

میوه‌های خرنوب در اواخر مرداد ماه سال 1389 از شهرستان‌های کازرون و ممسنی در استان فارس جمع‌آوری و تا زمان انجام آزمون در کیسه‌های پارچه‌ای و در شرایط محیط نگهداری شدند. اسید سولفوریک 98-95٪، اسید کلریدریک 37٪، اسید استیک 100٪، ایزوپروپانول، استون، اسید سیتریک، سود، کلرید سدیم، کلرید کلسیم و کلرید آلومینیوم از شرکت مواد شیمیایی مرک آلمان تهیه و همچنین اتانول 97٪ نیز از شرکت دکتر مجد تهران خریداری شد.

2-2- روش پوست‌گیری لوبیای خرنوب

لوبیاهای خرنوب جمع‌آوری شده با دو روش آبی و اسیدی پوست‌گیری شدند. در روش آبی، از حرارت‌دهی لوبیای خرنوب در آب در حال جوش به مدت 1 ساعت استفاده شد [4-5]. جهت پوست‌گیری لوبیای خرنوب با روش اسیدی نیز از 3 نوع اسید (اسید سولفوریک 98٪، اسید کلریدریک 37٪ و اسید استیک 100٪) استفاده شد. در روش پوست‌گیری با اسید سولفوریک 98٪، لوبیای خرنوب به مدت 2 ساعت در مخلوط 40:60 اسید سولفوریک:آب مقطر در دمای 60 درجه سانتی‌گراد حرارت دید. در روش پوست‌گیری با اسید کلریدریک 37٪ نیز تیمار لوبیای خرنوب به مدت 2 ساعت در مخلوط اسید کلریدریک:آب مقطر به نسبت 40:60 در دمای 60 درجه سانتی‌گراد انجام شد. در سومین روش پوست‌گیری اسیدی، لوبیای خرنوب در مرحله اول در مخلوط اسید استیک:آب مقطر به نسبت 40:60 به مدت 1 ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد حرارت دید، سپس دوباره در یک مرحله

بالغ بر 90٪ ترکیبات زیستی موجود در جهان متشکل از کربوهیدرات‌ها هستند و بیش از 90٪ آن‌ها نیز ساختار پلی‌ساکاریدی دارند که امروزه در صنعت از این ترکیبات پلی‌ساکاریدی به منظور دست‌یابی به خواصی نظیر غلیظ‌سازی، تشکیل ژل، پایدارکنندگی کف‌ها، امولسیون‌ها و غیره استفاده می‌شود [1]. صمغ‌ها نیز گروه بزرگی از پلی‌ساکاریدها و مشتقات آن‌ها هستند که قادر به تولید محلول‌هایی با گرانروی بالا در غلظت‌های پایین بوده و از منابع مختلفی (صمغ‌های ترش‌چی، صمغ‌های جلبکی، صمغ‌های دانه‌ای، صمغ‌های میکروبی و مشتقات نشاسته و سلولز) قابل استحصال می‌باشند [2].

صمغ لوبیای خرنوب از میوه درخت خرنوب (*Ceratonia siliqua L.*) که دارای نیم قهوه‌ای منحنی شکل به طول 10-30 سانتی‌متر و حاوی 12-16 عدد لوبیای سخت به رنگ قهوه‌ای براق به طول 8-10 میلی‌متر می‌باشد، به دست می‌آید [3]. اجزای اصلی لوبیای خرنوب شامل پوست (33-30٪)، آندوسپرم (46-42٪) و جوانه (25-23٪) است [3-5]. صمغ لوبیای خرنوب که از آندوسپرم لوبیا استخراج می‌شود، به شکل یک پودر سفیدرنگ تا سفید مایل به رنگ زرد است که در حدود 88٪ گالاکتوز و مانوز، 4٪ پلی‌ساکاریدهای دیگر (پنتوگلیکان)، 6٪ پروتئین، 1٪ سلولز و 1٪ خاکستر دارد. وزن مولکولی آن در حدود 310000 دالتون و زنجیر اصلی از مانوپیرانوزیل-D با اتصالات 4→1 تشکیل یافته است. در هر چهار یا پنجمین واحد مانوپیرانوزیل روی کربن شماره 6، باقی‌مانده D-گالاکتوپیرانوزیل جایگزین شده است [2]. [4-5].

در سال 1990 مطالعه‌ای روی گرانروی صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص‌سازی شده انجام شد و نتایج نشان داد که گرانروی محلول‌های صمغ خام بالاتر از نمونه‌های خالص شده بود [6]. مطالعه دیگری نیز روی ترکیبات صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص‌سازی شده در کشور ترکیه انجام شد؛ مطابق با یافته‌های این بررسی، نسبت مانوز:گالاکتوز (M:G) صمغ روی گرانروی و ویژگی‌های ژل شدن بسیار مؤثر بودند [7]. نتایج پژوهشی نیز که به تازگی در زمینه مقایسه ویژگی‌های رئولوژیکی صمغ لوبیای خرنوب ایرانی و نمونه تجاری انجام شد، نشان داد که

توسط سیرکولاتور RA8 (Lauda ALPHA، آلمان) در دماهای 10، 40 و 70 درجه سانتی‌گراد کنترل شد. جهت اندازه‌گیری تنش برشی و گرانشی به صورت تابعی از سرعت برشی¹ و تعیین نوع رفتار جریان‌ی نمونه‌ها نیز از روش افزایش و کاهش شیب‌دار سرعت برشی استفاده شد. برای این منظور در فاصله زمانی 10 دقیقه، سرعت برشی از 0/01 تا 250 (بر ثانیه) افزایش و طی 10 دقیقه بعدی از 250 به 0/01 (بر ثانیه) کاهش یافت. در ضمن به منظور بررسی وابستگی زمانی، تغییرات گرانشی نسبت به زمان پراکنش 1٪ صمغ خام و خالص لوبیای خرنوب حاصل از پوست‌گیری با روش‌های مختلف در مدت 10 دقیقه (در سرعت برشی ثابت و دمای 25 درجه سانتی‌گراد) بررسی گردید. در ضمن، برازش داده‌های به دست آمده از آزمون‌های عملی با مدل‌های نیوتنی²، قانون توان³، بینگهام⁴، هرشل-بالکلی⁵ و کاسون⁶ مورد بررسی قرار گرفت. سپس مناسب‌ترین مدل ریاضی برحسب شاخص‌های RMSE، R² و χ^2 و در نهایت شاخص‌های رئولوژیکی برای هر یک از نمونه‌ها محاسبه و گزارش شد [9].

2-5- طراحی تیمارها با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM^v)

در این مرحله با استفاده از روش سطح پاسخ، تاثیر عواملی مانند دما، غلظت صمغ و pH (جدول 1) بر گرانشی پراکنش صمغ خام و خالص لوبیای خرنوب (مناطق کازرون و ممسنی) پوست‌گیری شده با روش‌های آبی و اسیدی مطابق طرح مرکب مرکزی⁸ با 20 آزمایش، شامل 6 آزمایش در نقطه مرکزی، ارزیابی شد (جدول 2 و 3).

جهت آماده‌سازی پراکنش صمغ لوبیای خرنوب، ابتدا مطابق جدول 2 محلول (0/5، 1/5 و 2/5 درصد) صمغ لوبیای خرنوب خام (پودر آندوسپرم) یا خالص حاصل از روش‌های مختلف پوست‌گیری تهیه و در دمای 50 درجه سانتی‌گراد به مدت

دیگر تحت تیمار با مخلوط 40:60 اسید سولفوریک:آب مقطر در دمای 60 درجه سانتی‌گراد و مدت 1 ساعت قرار گرفت. در پایان، تمامی لوبیاهای پوست‌گیری شده در آن 100 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت خشک شدند تا آماده آسیاب شوند. سپس، لوبیاهای پوست‌گیری شده توسط آسیاب Falling number (Perten، سوئد) خرد و با کمک الک (مش 10)، ذرات آندوسپرم از جوانه‌ها جدا شدند. در نهایت آندوسپرم‌های فاقد جوانه و پوسته توسط آسیاب آزمایشگاهی (Retsch، مدل 200 ZM، آلمان) تا 40 میکرون پودر شدند.

2-3- روش خالص‌سازی پودر آندوسپرم

به منظور خالص‌سازی پودر آندوسپرم تهیه شده از مرحله قبل و استحصال صمغ خالص، پراکنش آن در شرایط مختلف غلظت، دما و pH بهینه (2/09؛ 70 درجه سانتی‌گراد، 4/5؛ 2؛ 71/07؛ 4/5؛ 1/90؛ 70 درجه سانتی‌گراد، 4/5 و 1/85، 70 درجه سانتی‌گراد، 4) تهیه و به مدت 15 دقیقه در 18500 g و دمای 20 درجه سانتی‌گراد، سانتریفیوژ (مدل Sigma 3-K30، آلمان) شدند تا فازهای محلول و نامحلول از یکدیگر جدا شوند. سپس فاز محلول با 2 برابر حجم خود با ترکیب ایزوپروپانول:اتانول با نسبت 50:50 مخلوط و رسوب سفید پنبه‌ای شکلی به دست آمد که با استون شستشو داده و سپس در آن 30 درجه سانتی‌گراد به مدت 48 ساعت خشک گردید. در نهایت از آسیاب آزمایشگاهی (Retsch، مدل 200 ZM، آلمان) برای تهیه پودر صمغ خرنوب خالص با اندازه 40 میکرون استفاده شد [6].

2-4- اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های رئولوژیکی پراکنش صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص

به منظور بررسی رفتار رئولوژیکی پراکنش صمغ لوبیای خرنوب از گرانشی سنج دورانی (مدل Ultra DV3 LV با Small sample adaptor Brookfield، آمریکا) استفاده گردید. با استفاده از این نوع گرانشی سنج و شاقول شماره 34 (SC4-34)، تنش برشی به عنوان تابعی از سرعت برشی اندازه‌گیری گردید. دمای اطراف ظرف حاوی نمونه نیز

1. Speed ramp

2. Newtonian

3. Power law

4. Bingham

5. Herschel-Bulkley

6. Casson

7. Response Surface Methodology

8. Central Composite Design

جدول (1) نمایش نمادها، نوع و دامنه تغییرات مورد استفاده برای طرح سطح پاسخ

عامل	نماد	سطوح		
		-1	0	+1
pH	A	3	7	11
دما (°C)	B	10	40	70
غلظت صمغ (%)	C	0/5	1/5	2/5

جدول (2) مقایسه تاثیر عوامل مورد بررسی (غلظت صمغ، pH، دما، خالص‌سازی) و روش‌های مختلف پوست‌گیری به‌طور مجزا روی گرانروی (برحسب میلی پاسکال.ثانیه) پراکنش صمغ لوبیایی خرنوب جمع‌آوری شده از منطقه دره شاهپور-کازرون در سرعت برشی ثابت (100 بر ثانیه)

آزمایش	طرح مرکب مرکزی			آبی		2مرحله اسید سولفوریک		2مرحله اسید کلریدریک		ترکیب اسید استیک و اسید سولفوریک	
	A	B	C	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام
1	0	0	0	221±1/1 ^{op}	224±2/2 ^o	142±1/2 ^{ij}	169±2/1 ^{kq}	44±2/1 ^f	40±1/5 ^{ef}	94±1/4 ^h	49±2/1 ^{fg}
2	+1	-1	-1	51±1/5 ^{fg}	57±1/9 ^g	19±1/6 ^b	24±1/1 ^{cd}	15±1/7 ^a	12±1/9 ^z	19±1/9 ^{ab}	15±2/5 ^a
3	0	0	0	220±2/0 ^{op}	223±1/1 ^o	143±2/2 ^{ij}	169±1/7 ^{kq}	43±1/9 ^f	41±1/8 ^f	95±2/3 ^h	50±1/6 ^{fg}
4	-1	-1	-1	390±1/6 ^{uv}	487±1/0 ^{vw}	302±1/9 ^s	364±1/2 ^{tu}	180±1/4 ^m	88±1/1 ^{gh}	182±1/2 ^m	104±1/3 ^{hi}
5	0	+1	0	200±2/1 ^p	208±2/4 ⁿ	120±2/1 ⁱ	150±1/0 ^j	38±1/8 ^e	29±1/4 ^{de}	81±1/6 ⁱ	39±1/2 ^f
6	+1	-1	+1	390±1/2 ^{uv}	487±2/1 ^{vw}	302±1/9 ^s	364±2/1 ^{tu}	180±1/8 ^m	88±1/3 ^{gh}	183±1/9 ^m	104±1/5 ^{hi}
7	0	0	0	219±1/1 ^{op}	224±1/5 ^o	141±1/7 ^{ij}	168±1/7 ^k	44±1/1 ^f	41±1/2 ^f	94±1/1 ^h	49±1/9 ^{fg}
8	0	0	0	219±2/3 ^{op}	223±2/0 ^o	142±2/2 ^{ij}	169±1/4 ^{kq}	43±2/0 ^f	40±1/5 ^{ef}	93±1/8 ^h	50±2/1 ^{fg}
9	0	0	0	224±1/1 ^o		168±1/3 ^k	220±1/5 ^{op}	142±1/9 ^{ij}	44±1/0 ^f	40±1/7 ^{ef}	93±1/4 ^h
10	+1	0	0	377±2/0 ^{uv}	470±2/1 ^w	296±2/1 st	357±1/5 ^{tu}	177±1/1 ^k	82±1/8 ^{gh}	179±2/1 ^{lm}	96±1/6 ^h
11	-1	+1	-1	30±1/6 ^{de}	34±1/5 ^e	12±1/8 ^z	17±2/1 ^{ab}	10±2/1 ^z	8±1/8 ^y	18±1/2 ^{ab}	10±1/8 ^z
12	0	0	0	220±1/8 ^{op}	225±1/9 ^o	142±1/9 ^{ij}	169±1/9 ^{kq}	45±1/3 ^f	41±1/9 ^f	95±2/4 ^h	49±1/8 ^{fg}
13	0	-1	0	264±1/6 ^r	274±1/2 ^{rs}	154±2/2 ^j	176±1/2 ^l	54±1/7 ^g	49±1/2 ^{fg}	97±1/6 ^h	52±1/1 ^{fg}
14	-1	0	0	41±1/9 ^f	44±2/4 ^f	16±1/6 ^{xz}	20±1/4 ^{bc}	12±2/6 ^z	10±1/1 ^z	16±1/2 ^a	13±2/3 ^{za}
15	+1	+1	+1	361±2/1 ^{tu}	460±1/9 ^v	376±1/8 ^u	442±2/0 ^{uv}	165±2/2 ^k	73±1/3 ^{fg}	168±1/8 ^k	82±2/1 ^{gh}
16	+1	+1	-1	362±1/4 ^{tu}	460±1/5 ^v	277±2/5 ^{rs}	343±2/1 ^t	166±2/4 ^k	84±2/7 ^{gh}	168±2/4 ^k	93±1/4 ^h
17	-1	+1	+1	30±1/2 ^{de}	34±2/3 ^e	12±1/1 ^z	17±1/3 ^{ab}	10±1/8 ^z	9±1/5 ^{zy}	18±2/3 ^{ab}	11±1/3 ^z
18	0	0	+1	218±1/9 ^{op}	223±1/8 ^o	143±1/9 ^{ij}	169±1/2 ^{kq}	44±2/6 ^f	40±2/2 ^{ef}	94±2/8 ^h	49±1/3 ^{fg}
19	0	0	-1	220±1/61 ^{op}	224±1/2 ^o	142±1/3 ^{ij}	169±2/3 ^{kq}	44±2/0 ^f	34±1/1 ^e	94±1/9 ^h	49±1/7 ^{fg}
20	-1	-1	-1	50±1/1 ^{fg}	57±1/5 ^g	19±1/8 ^b	23±1/1 ^{cd}	15±1/7 ^a	12±1/2 ^z	18±2/5 ^{ab}	15±2/1 ^a

علامت‌های اختصاری A، B و C به ترتیب بیان‌گر pH، دما و غلظت صمغ می‌باشند. حروف متفاوت نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار در سطح 95٪ (p < 0/05) می‌باشد.

جدول (3) مقایسه تاثیر عوامل مورد بررسی (غلظت صمغ، pH، دما، خالص‌سازی) و روش‌های مختلف پوست‌گیری به‌طور مجزا روی گرانروی (برحسب میلی پاسکال.ثانیه) پراکنش صمغ لوبیای خرنوب جمع‌آوری‌شده از منطقه ممسنی در سرعت برشی ثابت (100 بر ثانیه)

آزمایش	طرح مرکب مرکزی			آبی		2مرحله اسید سولفوریک		2مرحله اسید کلریدریک		ترکیب اسید استیک و اسید سولفوریک	
	A	B	C	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام
1	0	0	0	221±1/1 ^s	226±2/2 st	143±1/2 ⁿ	170±2/3 ^p	40±1/5 ^f	44±2/1 ^f	95±1/4 ^{jk}	49±2/1 ^g
2	+1	-1	-1	51±1/5 ^g	56±1/6 ^{gh}	19±1/6 ^c	23±1/1 ^d	12±1/1 ^b	15±1/7 ^{bc}	19±1/9 ^c	15±2/5 ^{bc}
3	0	0	0	220±2/2 ^s	225±1/9 st	143±1/1 ⁿ	169±1/7 ^{op}	41±1/8 ^f	43±1/9 ^f	95±2/3 ^{jk}	50±1/6 ^g
4	-1	-1	-1	392±1/6	491±1/5 ^z	301±1/9 ^u	362±1/2 ^{vw}	88±1/1 ⁱ	181±1/4 ^q	182±1/2 ^q	103±1/3 ^k
5	0	+1	0	200±2/1 ^r	208±2/4 ^{rs}	120±2/1 ^m	151±1/0 ^o	29±1/4 ^{de}	38±1/8 ^{ef}	81±1/6 ^{hi}	39±1/2 ^{ef}
6	+1	-1	+1	392±1/2 ^x	489±2/7 ^z	301±1/9 ^u	363±2/3 ^{vw}	87±1/3 ⁱ	180±1/8 ^q	183±1/9 ^q	103±1/5 ^k
7	0	0	0	219±1/1 ^s	225±1/5 st	144±1/7 ⁿ	169±1/4 ^{op}	41±1/2 ^f	44±1/1 ^{fg}	94±1/1 ^j	49±1/3 ^g
8	0	0	0	219±2/3 ^s	226±2/5 st	142±2/4 ⁿ	170±1/9 ^p	40±1/5 ^f	45±2/0 ^{fg}	96±1/8 ^{jk}	50±2/1 ^g
9	0	0	0	169±1/3 ^{op}	220±1/5 ^s	44±1/0 ^{fg}	142±1/9 ⁿ	93±1/6 ^j	40±1/7 ^f	49±2/5 ^g	49±2/5 ^{fg}
10	+1	0	0	377±2/0 ^w	472±2/1 ^{yz}	296±2/1 ^u	357±1/5 ^v	177±1/1 ^{pq}	177±1/1 ^{pq}	179±2/5 ^{pq}	96±1/6 ^{jk}
11	-1	+1	-1	30±1/6 ^e	33±1/5 ^e	12±1/8 ^b	17±2/1 ^c	8±1/8 ^a	10±2/1 ^{ab}	18±1/8 ^c	10±1/3 ^{ab}
12	0	0	0	220±1/8 ^s	225±1/9 st	143±1/9 ⁿ	169±2/3 ^{op}	41±1/9 ^f	45±1/7 ^{fg}	95±2/4 ^{jk}	49±1/8 ^g
13	0	-1	0	267±1/6 ^t	274±1/2 ^{tu}	155±2/5 ^o	175±2/2 ^{pq}	49±1/2 ^g	55±1/7 ^{gh}	97±1/6 ^k	52±1/1 ^g
14	-1	0	0	41±1/7 ^f	43±2/4 ^f	16±1/6 ^{bc}	20±1/4 ^{cd}	13±2/6 ^b	16±1/6 ^{bc}	16±1/7 ^{bc}	13±2/3 ^b
15	+1	+1	+1	361±2/5 ^{vw}	460±1/6 ^y	376±1/8 ^w	442±2/0 ^x	165±2/2 ^p	165±2/2 ^p	168±1/8 ^{op}	83±2/1 ^{hi}
16	+1	+1	-1	361±1/4 ^{vw}	461±1/5 ^y	276±2/6 ^{tu}	342±2/1 ^{uv}	165±2/4 ^p	276±2/6 ^{tu}	167±2/4 ^{op}	82±1/4 ^{hi}
17	-1	+1	+1	30±1/2 ^{de}	34±2/3 ^e	12±1/1 ^b	17±1/3 ^c	8±1/5 ^a	10±1/8 ^{ab}	18±2/3 ^c	11±1/3 ^{ab}
18	0	0	+1	218±1/9 ^s	225±1/8 st	143±1/9 ⁿ	170±1/2 ^p	40±2/2 ^f	44±2/6 ^{fg}	94±2/8 ^{jk}	49±1/3 ^g
19	0	0	-1	220±1/61 ^s	226±1/2 st	143±1/3 ⁿ	179±2/3 ^{pq}	34±1/3 ^e	44±2/4 ^{fg}	95±1/9 ^{jk}	49±1/7 ^g
20	-1	-1	-1	51±1/4 ^g	56±1/5 ^{gh}	19±1/8 ^c	23±1/1 ^d	12±1/2 ^b	15±1/7 ^{bc}	18±2/7 ^c	15±2/1 ^{bc}

علامت‌های اختصاری A، B و C به ترتیب بیان‌گر pH، دما و غلظت صمغ می‌باشند. حروف متفاوت نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار در سطح 95٪ ($p < 0/05$) می‌باشد.

یک ساعت توسط هم‌زن (مدل MR Heraeus 3001، آلمان) با سرعت 2000 دور در دقیقه هم‌زده شد. سپس pH محلول‌ها برابر با 3، 7 و 11 تنظیم شد. در ضمن، تاثیر دما (10، 40 و 70 درجه سانتی‌گراد) روی ویژگی‌های رئولوژیکی در سرعت برشی ثابت (100 بر ثانیه) بررسی گردید. برای مقایسه نیز ویژگی‌های رئولوژیکی محلول 2/5٪ صمغ لوبیای خرنوب تجاری (Gum type RL-200، شرکت CP Kelco) در دمای 10 درجه سانتی‌گراد و pH 7 اندازه‌گیری شد.

2-6- اندازه‌گیری گرانروی ذاتی صمغ لوبیای خرنوب
 برای این منظور، پراکنش‌های صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص پوست‌گیری‌شده با روش‌های آبی و اسیدی و همچنین نمونه تجاری، در غلظت‌های 1/5، 0/15، 0/015، 0/0015 درصد تهیه و گرانروی جنبشی آن‌ها بر اساس مدت زمان لازم جهت عبور حجم مشخصی از سیال از طول لوله گرانروی سنج مویین Cannon – Fenske – 150 در دمای 25 درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد (کنترل دما توسط

لازم به ذکر است که در غلظت‌های مساوی، گرانروی محلول صمغ لوبیای خرنوب حاصل از پوست‌گیری با روش آبی بیش‌تر از محلول‌های حاصل از روش‌های پوست‌گیری با اسید سولفوریک، ترکیب اسید استیک با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک بود؛ درحالی‌که در پژوهش انجام‌شده در کشور پرتغال، گرانروی صمغ لوبیای خرنوب حاصل از روش‌های پوست‌گیری آبی و اسیدی اختلاف فاحشی نداشتند [5]. علت این امر را می‌توان به تفاوت مراحل روش پوست‌گیری اسیدی در پژوهش حاضر نسبت داد چرا که ممکن است اعمال شرایط اسیدی قوی‌تر و تاثیر آن بر بافت آندوسپرم و تجزیه و تخریب درشت مولکول‌ها و قندها، منجر به کاهش گرانروی محلول حاصل گردیده است.

در شکل 2 نیز تاثیر روش‌های مختلف پوست‌گیری روی رفتار رئولوژیکی محلول‌های 1 درصد صمغ لوبیای خرنوب خالص قابل مشاهده است. مقایسه شکل‌های 1 الف و 2 الف نشان می‌دهد که انجام عملیات خالص‌سازی سبب حذف حلقه پس‌ماند گردیده است. علت این امر را می‌توان به حذف ناخالصی‌ها، به خصوص، ترکیبات پروتئینی در طی فرایند خالص‌سازی نسبت داد. چراکه شرایط pH این آزمون (4) پایین‌تر از pH ایزوالکتریک پروتئین‌ها بوده و به نظر می‌رسد که پروتئین‌ها در این شرایط، ساختار ژل ماندنی را تشکیل می‌دهند که وجود این ساختار منجر به ایجاد حلقه پس‌ماند می‌گردد و چون با عمل خالص‌سازی پروتئین‌ها حذف می‌گردند لذا در نمونه‌های خالص به‌طور روشن شاهد از بین رفتن حلقه پس‌ماند هستیم. درضمن، حذف پروتئین، فیبر و خاکستر سبب شد تا گرانروی صمغ خالص‌سازی‌شده نسبت به صمغ خام در غلظت برابر کاهش چشم‌گیری نشان دهد (شکل‌های 1 ب و 2 ب). نتایج پژوهش انجام‌شده در کشور ایتالیا روی رفتار رئولوژیکی محلول صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص‌سازی‌شده با ایزوپروپانول و استون نیز نشان‌گر نتایج کاملاً مشابه با مطالعه حاضر بود [6].

همان‌گونه که در شکل 3 مشاهده می‌شود رفتار پراکنش 1 درصد صمغ لوبیای خرنوب حاصل از روش‌های پوست‌گیری مختلف و به دو صورت خام و خالص‌سازی‌شده تقریباً مشابه و همگی دارای وابستگی زمانی از نوع کاهشی بودند.

سیرکولاتور سیرکولاتور Lauda ALPHA، RA8، آلمان انجام شد؛ سپس گرانروی نسبی، گرانروی ویژه و گرانروی ذاتی با استفاده از روابط زیر محاسبه گردیدند:

$$\eta' = k \cdot t$$

$$\eta_{rel} = \eta' / \eta_0 \sim (t/t_0) \cdot (\rho/\rho_0)$$

$$\eta_{rel} - 1 = \eta_{sp}$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C \text{ or } \lim_{C \rightarrow 0} [\ln \eta_{rel}/C]$$

در این‌جا، η_{rel} گرانروی نسبی، η' گرانروی جنبشی سیال (برحسب سانتی استوک)، η_0 گرانروی جنبشی حلال (سانتی استوک)، t زمان عبور سیال از طول لوله موئین (ثانیه)، t_0 زمان عبور حلال از طول لوله موئین (ثانیه)، ρ چگالی سیال (گرم بر سانتی‌متر مکعب)، ρ_0 چگالی حلال (گرم بر سانتی‌متر مکعب)، η_{sp} گرانروی ویژه، $[\eta]$ ، گرانروی ذاتی (دسی‌لیتر بر گرم)، C ، غلظت محلول صمغ (درصد وزنی) و k ، ثابت گرانروی سنج موئین فوق می‌باشند [10-11].

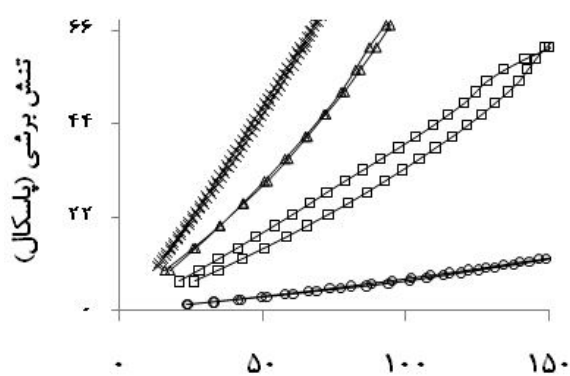
2-7- تجزیه و تحلیل آماری

برای ارزیابی آماری داده‌ها از نرم افزار SPSS ver17.0 استفاده گردید. همچنین، اطلاعات به‌دست آمده از آزمایش‌های رئولوژیکی با استفاده از نرم افزار EXCEL به‌منظور تعیین مدل ریاضی مناسب مورد برازش قرار گرفت.

3- نتایج و بحث

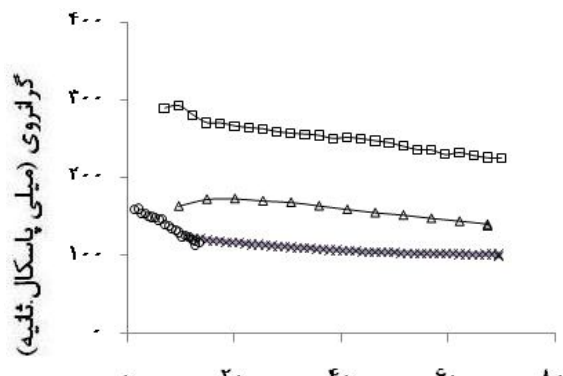
3-1- ویژگی‌های رئولوژیکی صمغ لوبیای خرنوب ایرانی

همان‌گونه که در شکل 1 الف مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌های خام دارای حلقه پس‌ماند¹ بودند اصولاً وجود حلقه پس‌ماند بین مد بالارونده و پایین‌رونده در نمودار تنش برشی/سرعت برشی حاکی از وجود ویژگی تیکسوتروپیک در سیالات وابسته به زمان است [10]. در ضمن، این ویژگی در نمونه استخراج‌شده با روش آبی مشهودتر بوده و این نتایج نشان‌گر تاثیر روش استخراج روی رفتار رئولوژیکی به ویژه میزان رفتار تیکسوتروپی می‌باشد. در شکل 1 ب نیز در کلیه نمونه‌ها، با افزایش سرعت برشی به تدریج میزان گرانروی کاهش یافته که این موضوع موید وجود رفتار شبه پلاستیک در سیال‌های مورد نظر است.



سرعت برشی (بر ثانیه)

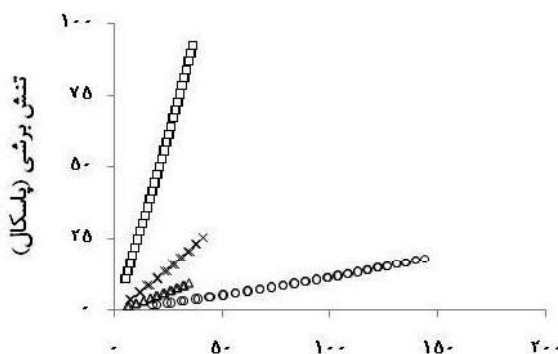
(الف)



سرعت برشی (بر ثانیه)

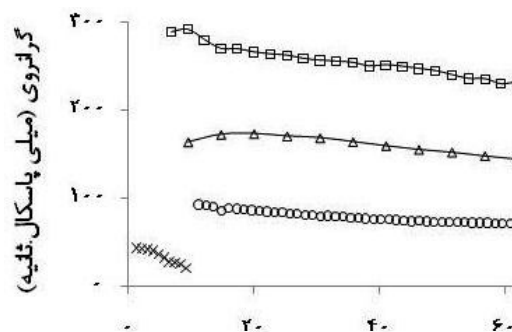
(ب)

شکل (1) تاثیر روش‌های مختلف پوست‌گیری (آبی □، دو مرحله اسید کلریدریک ×، دو مرحله اسید سولفوریک ▲، ترکیب اسید استیک و اسید سولفوریک ○) روی ویژگی‌های رئولوژیکی الف (تنش برشی - سرعت برشی و ب) گرانروی - سرعت برشی محلول صمغ لوبیای خرنوب خام (غلظت 1 درصد، دما 25 درجه سانتی‌گراد، pH = 4)



سرعت برشی (بر ثانیه)

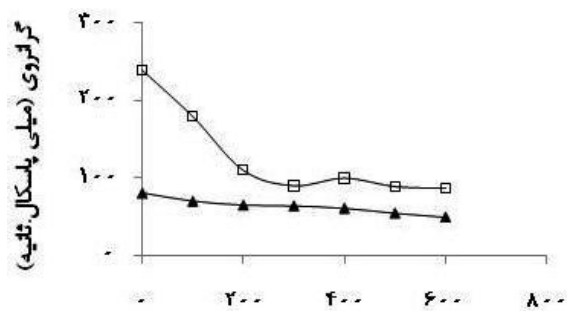
(الف)



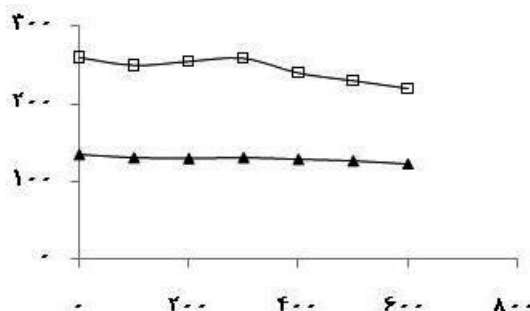
سرعت برشی (بر ثانیه)

(ب)

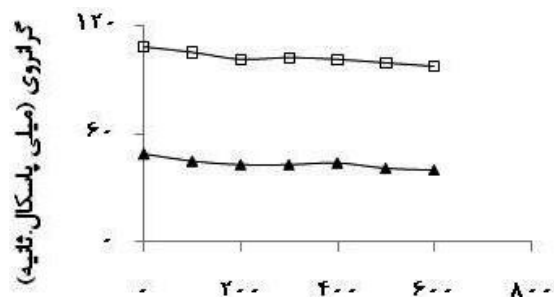
شکل (2) تاثیر روش‌های مختلف پوست‌گیری (آبی □، دو مرحله اسید کلریدریک ×، دو مرحله اسید سولفوریک ▲، ترکیب اسید استیک و اسید سولفوریک ○) روی ویژگی‌های رئولوژیکی الف (تنش برشی - سرعت برشی و ب) گرانروی - سرعت برشی محلول صمغ لوبیای خرنوب خالص (غلظت 1 درصد، دما 25 درجه سانتی‌گراد، pH = 4)



(ب)

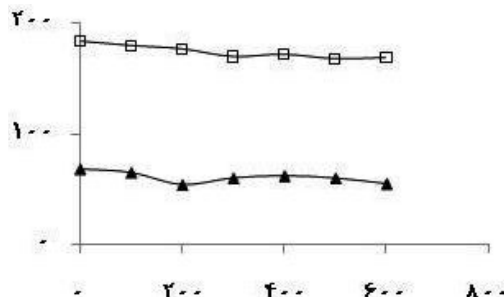


(الف)



زمان (ثانیه)

(د)



زمان (ثانیه)

(ج)

شکل (3) مقایسه تغییرات گرانروی پراکنش 1 درصد خام (□) و خالص‌سازی شده (▲) صمغ لوبیای خرنوب پوست‌گیری شده با الف) روش آبی (سرعت برشی 100 بر ثانیه و دمای 25 درجه سانتی‌گراد)، ب) 2 مرحله اسید سولفوریک (سرعت برشی 210 بر ثانیه و دمای 25 درجه سانتی‌گراد)، ج) ترکیب اسید استیک و اسید سولفوریک (سرعت برشی 140 بر ثانیه و دمای 25 درجه سانتی‌گراد) و د) 2 مرحله اسید کلریدریک (سرعت برشی 70 بر ثانیه و دمای 25 درجه سانتی‌گراد) نسبت به زمان.

مدیترانه‌ای بود که در کشور پرتغال با روش‌های آبی و اسیدی پوست‌گیری شده بودند [5]، [12]. لازم به یادآوری است که نتایجی مشابه در خصوص صمغ‌های جمع‌آوری شده از مناطق دره شاهپور کازرون و ممسنی مشاهده شد که به دلیل کمبود فضا در این مقاله از ذکر جزئیات مربوط به مناطق به صورت جداگانه صرف نظر شد.

3-2- بررسی تاثیر برخی عوامل روی میزان گرانروی پراکنش صمغ لوبیای خرنوب ایرانی خام و خالص با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

همان‌گونه که در جداول 2 و 3 ملاحظه می‌شود تاثیر دما

در پژوهش انجام شده در ترکیه نیز روند تغییرات گرانروی صمغ لوبیای خرنوب با گذشت زمان در سرعت برشی 10 (بر ثانیه)، رقیق‌شونده با گذشت زمان گزارش شد [12]. به این ترتیب، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که محلول صمغ لوبیای خرنوب ایرانی حاصل از روش‌های پوست‌گیری مختلف، از نظر ویژگی‌های رئولوژیکی با نمونه‌های مناطق مدیترانه‌ای مطابقت داشته و رفتار رقیق‌شونده با افزایش سرعت برشی را نشان داد که مؤید مطالعات انجام شده توسط داکیا و همکاران می‌باشد. اگرچه گرانروی محلول صمغ لوبیای خرنوب حاصل از روش آبی به‌طور قابل توجهی بیش از سایر روش‌های پوست‌گیری بود ولی میزان گرانروی (غلظت 1٪) آن کمتر از نمونه‌های

به مراتب بیش‌تر بود. در ضمن، میزان گرانیروی صمغ تجاری بیش‌ترین تشابه را با صمغ لوبیای خرنوب پوست‌گیری‌شده با روش آبی داشت.

3-3- تعیین میزان برآزش داده‌ها با برخی مدل‌های ریاضی

به‌منظور دست‌یابی به مدل ریاضی مطلوب و قابل استفاده برای بررسی رفتار جریان صمغ خرنوب ایرانی، میزان برآزش داده‌های به‌دست آمده از آزمون‌های رئولوژیکی (مد بالارونده) با مدل‌های قانون توان، بینگهام، هرشل-بالکلی و کاسون مورد بررسی قرارگرفتند (جدول 4).

بالابودن ضریب تعیین و پایین‌بودن RMSE و χ^2 بر مناسب‌تربودن میزان برآزش داده‌های تجربی با مدل، جهت بررسی‌های رئولوژیکی دلالت دارند. همان‌گونه که در جدول 4 مشاهده می‌شود، ضریب تعیین در مدل هرشل-بالکلی بالاترین مقدار و در ضمن، RMSE و χ^2 پایین‌ترین مقدار را دارند. لذا به نظر می‌رسد که مناسب‌ترین مدل برای پیش‌گویی رفتار محلول صمغ خرنوب ایرانی (خام و خالص) پوست‌گیری‌شده با روش‌های آبی و اسیدی، مدل هرشل-بالکلی باشد. در همین ارتباط، داراب‌زاده و همکاران نیز در پژوهشی که انجام دادند، مدل هرشل-بالکلی را به‌عنوان مناسب‌ترین مدل برای پیش‌بینی رفتار این صمغ معرفی کردند [8].

3-4- بررسی گرانیروی ذاتی صمغ لوبیای خرنوب

همان‌گونه که در جدول 5 مشاهده می‌شود، گرانیروی ذاتی صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص به‌دست آمده از هر یک از روش‌های پوست‌گیری اختلاف معناداری نداشتند. ولی روش‌های مختلف پوست‌گیری تاثیر معنی‌داری روی گرانیروی ذاتی نشان دادند. هم‌چنین، میزان گرانیروی ذاتی صمغ لوبیای خرنوب پوست‌گیری‌شده با روش آبی (خام و خالص) اختلاف معناداری با نمونه تجاری نداشت.

از آن‌جایی که گرانیروی ذاتی با جرم مولکولی رابطه مستقیم دارد [10]، لذا می‌توان به این نتیجه رسید که در روش آبی نسبت به روش‌های اسیدی اندازه مولکول‌های قندی بزرگ‌تر می‌باشد، حال آن‌که امکان دارد در نمونه‌های اسیدی به علت

بر گرانیروی محلول صمغ لوبیای خرنوب (جمع‌آوری‌شده از مناطق کازرون و ممسنی) خام و خالص حاصل از روش‌های پوست‌گیری مختلف مشابه و با افزایش دما از 10 به 70 درجه سانتی‌گراد، گرانیروی کاهش یافت. به‌طور کلی یک رابطه معکوس بین دما و گرانیروی وجود دارد که در اغلب سیالات با افزایش دما، گرانیروی کاهش می‌یابد [9]. به‌طور کلی در تمامی نمونه‌ها ارتباط بین گرانیروی با غلظت صمغ مستقیم، با دما معکوس و بیشینه گرانیروی مربوط به غلظت‌های بالاتر و دماهای پایین‌تر بود. هم‌چنین، افزایش غلظت صمغ لوبیای خرنوب از 0/5 به 2/5، افزایش گرانیروی را به‌دنبال داشت، این روند افزایشی برای صمغ‌های حاصل از کلیه روش‌های پوست‌گیری، خالص‌سازی‌شده و خام جمع‌آوری‌شده از مناطق کازرون و ممسنی یکسان بود (جدول 2 و 3). یافته‌های پژوهش‌های انجام‌شده در پرتغال و ترکیه نیز بیان‌گر تاثیر افزایش غلظت صمغ بر گرانیور شدن محلول صمغ می‌باشند [5]، [12]. در ضمن، نتایج آزمون‌های مربوط به pH و افزودن نمک‌های کلرید سدیم و کلرید کلسیم بیان‌گر این مطلب است که این عوامل تاثیر معنی‌داری بر گرانیروی محلول صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص (جمع‌آوری‌شده از مناطق کازرون و ممسنی) حاصل از روش‌های مختلف پوست‌گیری نداشتند ($p > 0/05$). از آن‌جایی که صمغ خرنوب، یک صمغ غیر یونی می‌باشد، لذا رفتار آن تحت تاثیر pH و یون‌ها قرار نگرفته است [5]. اما افزودن کم‌تر از 0/1 مولار نمک کلرید آلومینیوم، رسوب‌دهی در صمغ خام و خالص را به‌دنبال داشت لذا، انجام آزمون‌های رئولوژیکی روی آن امکان‌پذیر نبود. بر اساس پژوهش انجام‌شده در ایتالیا، برخی از یون‌ها، نظیر یون‌های مس، باریوم و طبق یافته‌های مطالعه حاضر، یون سه ظرفیتی آلومینیوم، احتمالاً به‌صورت پیوند عرضی در گروه‌های سیس-هیدروکسی شاخه‌های مانوز این صمغ عمل کرده و با ایجاد کمپلکس با آن‌ها، سبب رسوب‌دهی در صمغ می‌گردند [6].

اندازه‌گیری گرانیروی (سرعت برشی 100 بر ثانیه، دمای 10 درجه سانتی‌گراد و pH حدود 7) پراکنش 2/5٪ صمغ لوبیای خرنوب تجاری (Gum type RL-200، شرکت CP Kelco) نشان داد که گرانیروی این پراکنش (493 میلی پاسکال.ثانیه) نسبت به صمغ لوبیای خرنوب ایرانی (390 میلی پاسکال.ثانیه)

جدول (4) مقایسه تاثیر پوست‌گیری و خالص‌سازی صمغ لوبیای خرنوب ایرانی روی برآزش داده‌های رئولوژیکی با مدل‌های ریاضی

مدل ریاضی	روش‌های پوست‌گیری							
	شاکس‌ها		آبی		2مرحله اسید سولفوریک		2مرحله اسید کلریدریک	
	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام
RMSE	1/234	1/562	2/306	2/785	1/357	1/975	1/953	2/837
r^2	0/896	0/887	0/908	0/895	0/861	0/888	0/899	0/874
χ^2	1/635	2/784	2/640	1/746	2/873	1/763	3/674	1/874
RMSE	0/964	0/897	0/934	0/826	0/913	0/986	0/890	0/823
r^2	0/942	0/934	0/956	0/933	0/928	0/946	0/944	0/923
χ^2	0/756	0/729	0/777	0/813	0/783	0/783	0/809	0/845
RMSE	0/065	0/023	0/045	0/012	0/067	0/089	0/065	0/099
r^2	0/991	0/988	0/986	0/975	0/992	0/997	0/986	0/981
χ^2	0/003	0/008	0/007	0/010	0/005	0/006	0/003	0/008
RMSE	0/775	0/698	0/753	0/732	0/712	0/678	0/669	0/701
r^2	0/951	0/936	0/952	0/946	0/932	0/964	0/957	0/944
χ^2	0/439	0/478	0/597	0/601	0/501	0/417	0/498	0/521

جدول (5) مقایسه تاثیر خالص‌سازی و روش‌های مختلف پوست‌گیری روی گرانیروی ذاتی (dl/g) صمغ لوبیای خرنوب ایرانی

صمغ لوبیای خرنوب تجاری	روش پوست‌گیری							
	آبی		2مرحله اسید سولفوریک		2مرحله اسید کلریدریک		ترکیب اسید استیک و اسید سولفوریک	
	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام	خالص	خام
	9/3 ^a	7/4 ^b	7/2 ^b	7/4 ^b	7/1 ^b	8/5 ^{ab}	7/6 ^b	9/1 ^a

حروف متفاوت در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی‌دار در سطح 95٪ ($p < 0/05$) می‌باشد.

تاثیر اسیدهای غلیظ بر بافت آندوسپرم و به دنبال آن تجزیه درشت مولکول‌ها، گرانیروی ذاتی کم‌تر شده است. از مناطق کازرون و ممسنی کاملاً مشابه بودند. در رابطه با تاثیر عوامل اشاره‌شده در این پژوهش روی گرانیروی صمغ نیز مشاهده شد که بیش‌ترین گرانیروی پراکنش صمغ‌های حاصل از پوست‌گیری با روش‌های مختلف، مربوط به روش آبی و گرانیروی صمغ خام نیز بیش‌تر از صمغ خالص بود. شایان ذکر است که افزایش دما و غلظت صمغ بر گرانیروی این صمغ تاثیر معنی‌داری داشتند. بررسی گرانیروی ذاتی صمغ لوبیای خرنوب پوست‌گیری‌شده با روش‌های آبی و اسیدی نیز نشان داد که احتمال دارد پوست‌گیری اسیدی با تجزیه درشت مولکول‌ها (مانند پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها)، موجب کاهش اندازه مولکول و در نتیجه کاهش گرانیروی ذاتی نسبت به روش آبی شده‌است.

4- نتیجه‌گیری

نتایج بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی پراکنش صمغ لوبیای خرنوب خام و خالص حاصل از روش‌های مختلف پوست‌گیری نشان داد که روش پوست‌گیری و خالص‌سازی تاثیر به‌سزایی بر میزان گرانیروی و رفتار تیکسوتروپیک پراکنش صمغ لوبیای خرنوب جمع‌آوری‌شده از مناطق کازرون و ممسنی داشت. هرچند رفتار همه محلول‌ها شبه پلاستیک بود. در ضمن، میزان برآزش داده‌ها با مدل هرشل-بالکلی معادل 98/7٪ بود. در ضمن رفتار و ویژگی‌های رئولوژیکی خرنوب جمع‌آوری‌شده

منابع

- [10] عباسی، س. (1386). بافت و گرانشی مواد غذایی: مفهوم و اندازه‌گیری. (تالیف مالکوم بورن) چاپ اول. انتشارات مرز دانش، ص 86-65.
- [11] Majzoobi, M., Radi, M., Farahnaky, A., Tongdang, T. (2012). Effect of L-ascorbic acid on physicochemical characteristics of wheat starch. *Journal of Food Science*, 77, 314–328.
- [12] Kök, M. S., Sandra, E. and John R. M. (1999). A comparison of the rheological behavior of crude and refined locust bean gum preparations during thermal processing. *Carbohydrate Polymers*, 38, 261–265.
- [1] Williams, P. A., Idris, O. H. M., Philips, G. O. (1999). Characterisation of gum from Acacia senegal trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography. *J. Food Hydrocolloids*, 5, 179–187.
- [2] Belitz H.D., Grosch, W. (1999). *Food Chemistry*, 2th ed., Springer, Berlin, Germany, PP 293–295.
- [3] عشقی، س. رستمی، الف. ع. (1388). درخت صنعتی دارویی خرنوب. (تالیف بتل و توس) چاپ اول. انتشارات ویژه نگار، ص 69-13.
- [4] Dakia, P. A., Wathelet, B., Paquot, M. (2007). Isolation and chemical evaluation of the carob (*Ceratonia siliqua* L.) seeds germ. *J. Food Chemistry*, 102, 1368–1374.
- [5] Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B. and Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pretreatment. *J. Food Hydrocolloids*. 22, 807–818.
- [6] Lopes, J. A., Goncalves, M. P. (1990). Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *J. Food Hydrocolloids*. 4, 277–287.
- [7] Kök, M S. (2007). A comparative study on the compositions of crude and refined locust bean gum: In relation to rheological properties. *J. Carbohydrate Polymers*, 70 68–76.
- [8] داراب‌زاده، ن. فرحناکی، ع. (1389). مقایسه خواص فیزیکی‌وشیمیایی و رئولوژیکی صمغ دانه خرنوب محلی ایران و صمغ دانه خرنوب تجاری. فصلنامه علمی - پژوهشی، نوزدهمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی ایران، دانشگاه تهران، تهران، ص 142-141.
- [9] عباسی، س. (1387). هندبوک رئولوژی مقدماتی. (تالیف هوارد بارنس) چاپ اول، انتشارات مرز دانش، ص 71-59.

