

بررسی عوامل مؤثر بر تشکیل و خصوصیات نانوامولسیون تثبیت شده با کازئینات سدیم و Tween 80

مسعود نجف نجفی^{*۱} - رسول کدخدایی^۲ - سید علی مرتضوی^۳

تاریخ دریافت: ۸۸/۵/۱

تاریخ پذیرش: ۸۹/۳/۲۹

چکیده

در این تحقیق، خصوصیات امولسیون روغن در آب تثبیت شده با مخلوط کازئینات سدیم (۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) و سوربیتان منو-۹-اکتادکنوات (Tween 80) (۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی) در pHهای (۳، ۵ و ۷) و غلظت‌های مختلف نمک کلرورکلسیم (۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ درصد وزنی) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تولید امولسیون از یک دستگاه مولد امواج فراصوت با قدرت ۷۵۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز برای مدت زمان ۳ دقیقه در حداکثر شدت صوت استفاده شد و قطر متوسط، سطح مخصوص و توزیع اندازه قطرات امولسیون اندازه گیری گردید. نتایج نشان داد که به طور کلی با افزایش غلظت کازئینات سدیم و Tween 80 اندازه گویچه‌ها کاهش یافت، هر چند بر هم کنش بین آن‌ها در بعضی موارد باعث افزایش اندازه قطرات گردید. تغییرات pH و غلظت یون کلسیم تأثیر معنی داری بر اندازه متوسط قطرات و سطح مخصوص آنها داشت ($p < 0.05$). کوچکترین اندازه قطرات در $pH = 7$ ، غلظت ۱۰٪ کازئینات سدیم و ۱٪ Tween 80 و در غیاب یون کلسیم مشاهده شد. حضور یون کلسیم در محیط موجب افزایش اندازه قطرات گردید. با این وجود، غلظت ۰/۲٪ یون کلسیم افزایش معنی داری را در اندازه متوسط قطرات موجب نگردید ($p < 0.001$).

واژه‌های کلیدی: امواج فراصوت، نانوامولسیون، کازئینات سدیم

مقدمه

مختلفی بستگی دارد که مهمترین آن‌ها مقدار و نوع امولسیفایر مصرفی، نوع فازها، روش تهیه امولسیون، شرایط محیطی از قبیل pH، حضور یون‌های فلزی و ... می‌باشند. از جمله روش‌هایی که امروزه برای تهیه امولسیون‌ها مورد توجه قرار گرفته اند، استفاده از امواج فراصوت می‌باشد. مزایای استفاده از این روش در تولید امولسیون عبارتند از: مصرف انرژی کمتر، استفاده از مقادیر کمتر امولسیفایر و تولید امولسیون یکنواخت تر با اندازه قطرات کوچکتر نسبت به روش‌های مکانیکی (۱۴). هر چه اندازه قطرات یک امولسیون کوچک تر باشد پایداری آن در برابر ته نشینی یا خامه ای شدن افزایش می‌یابد. زیرا با کوچک شدن اندازه قطرات، تأثیر نیروی جاذبه و حرکت براونی کاهش پیدا کرده و در نتیجه احتمال فلوکوله شدن و بهم پیوستن آن‌ها به میزان قابل توجهی کم می‌شود (۱۰). در تحقیقی که توسط آبیسمیل و همکاران (۱)، با هدف مقایسه کیفیت امولسیون تهیه شده با همزن مکانیکی و امواج فراصوت انجام گردید، مشخص شد که کارایی امواج فراصوت به مراتب بیش از روش‌های مکانیکی متداول است به طوری که می‌توان اندازه قطرات را تا حد ۰/۳ میکرون کاهش داد. تادروس و همکاران (۲۱)، در تحقیقی مشابه

امولسیون‌ها، سامانه‌های کلوتیدی ناهمگنی هستند که از اختلاط دو مایع غیر قابل امتزاج تشکیل می‌شوند. این مخلوط‌ها از نظر ترمودینامیکی نامتعادل هستند و ممکن است به تدریج پایداری خود را از دست بدهند. بر اساس اندازه قطرات، امولسیون‌ها را می‌توان به انواع مینی یا نانوامولسیون (۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر)، میکروامولسیون (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر) و ماکروامولسیون (۰/۵ تا ۱۰۰ میکرومتر) تقسیم کرد (۲۲). بسیاری از خصوصیات امولسیون‌ها از قبیل پایداری، رئولوژی، ظاهر، رنگ و بافت به قطر متوسط و توزیع اندازه قطرات آن‌ها بستگی دارد (۱۵). از این رو واضح است که کنترل دقیق اندازه قطرات در امولسیون‌های تهیه شده برای کاربردهای مختلف اهمیت بسیار زیادی دارد. به طور کلی اندازه قطرات یک امولسیون به عوامل

۴ عضو هیات علمی مؤسسه آموزش عالی علمی کاربردی وزارت جهاد کشاورزی
(*) نویسنده مسئول: Email: Masoudnajafi@yahoo.com

۴ عضو هیات علمی پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی

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

به مدت یک ساعت و به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. محلول تولید شده سپس برای حداکثر جذب آب به مدت ۲۴ ساعت در دمای یخچال نگهداری گردید.

تهیه امولسیون: روغن آفتابگردان به نسبت ۳:۷ به آب دیونیزه حاوی Tween 80 در غلظت‌های ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزن کل اضافه گردید و به کمک یک همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط گردید. سپس پیش مخلوط امولسیون به محفظه ویژه اعمال امواج فراصوت که به شکل یک استوانه دو جداره از جنس فولاد زنگ نزن به قطر داخلی ۳ و عمق ۱۰ سانتی متر بود، منتقل گردید. برای اعمال امواج فراصوت و تولید امولسیون از یک دستگاه مولد امواج فراصوت با توان اسمی ۷۵۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلو هرتز (Vibracel 750 W, Sonics, USA) استفاده شد. انتقال امواج از مبدل پیزوالکتریک به مخلوط داخل استوانه دو جداره توسط یک سونوترود از جنس تیتانیوم به قطر ۱۹ mm که تا عمق ۱ سانتی متر زیر سطح مایع غوطه ور شده بود، انجام گردید. مدت زمان اعمال امواج فراصوت ۳ دقیقه به صورت مداوم و در حداکثر توان اسمی دستگاه در نظر گرفته شد. دمای مخلوط در طول مدت صوت دهی با چرخش مداوم آب سرد در بین دو جدار استوانه، در ۲۰ درجه سانتی گراد حفظ گردید.

تنظیم pH: پس از تهیه نمونه‌های امولسیون، pH آن‌ها با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار در نقاط ۳، ۵ و ۷ تنظیم شد. **اضافه کردن نمک:** به منظور بررسی تأثیر یون فلزی بر اندازه قطرات، کلرید کلسیم در غلظت‌های ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ درصد وزنی به پیش مخلوط امولسیونی که دارای کوچکترین اندازه ذرات بود، قبل از اعمال فراصوت اضافه گردید.

اندازه گیری قطر قطرات و سطح مخصوص: متوسط قطر، توزیع اندازه و سطح مخصوص قطرات به کمک دستگاه سنجش اندازه ذرات (Fritsch Analysette 22, Germany) مورد اندازه گیری قرار گرفت. این دستگاه قطر ذرات را بر اساس تئوری Mie از روی پراکنش اشعه لیزر محاسبه نموده و بر حسب عدد ساتر یا قطر سطح به وزن که با نماد $d_{3,2}$ نمایش داده می‌شود، محاسبه می‌کند:

$$d_{3,2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

در فرمول بالا، n_i تعداد ذرات با قطر d_i می‌باشد.

محاسبات آماری: کلیه آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از آزمایش فاکتوریل و در ۳ تکرار انجام شد. برای تحلیل واریانس از نرم افزار Minitab 13.1 استفاده گردید. میانگین‌ها به روش آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد مقایسه قرار گرفتند.

دریافتند که با کمک امواج فراصوت قطر قطرات کوچکتر می‌شود و مقدار امولسیفایر مورد نیاز برای تولید امولسیون کاهش می‌یابد و این نوع امولسیون‌ها از پایداری بالاتری برخوردار هستند. تأثیر نوع و غلظت امولسیفایر و زمان صوت دهی بر توزیع اندازه ذرات امولسیون شیر نارگیل توسط ژنا و داس (۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که برای هر سامانه امولسیونی به غلظت بهینه ای از امولسیفایر نیاز است و افزایش بیش از اندازه آن باعث رشد اندازه قطرات و کاهش پایداری امولسیون می‌شود. مطالعه خصوصیات فیزیکی شیمیایی و عملکردی فراکسیون‌های کازئینات سدیم در pHهای ۳ تا ۸ و دمای ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد نشان داد که فراکسیون‌های محلول پروتئین کازئینات سدیم که حرارت دیده اند، نزدیک نقطه ایزوالکتریک کازئین‌ها از ظرفیت و فعالیت امولسیون کنندگی بالاتری برخوردار بودند (۱۱). همچنین مشخص گردید که اضافه کردن یون کلسیم به امولسیون‌های تثبیت شده با کازئینات سدیم منجر به افزایش اندازه متوسط قطرات می‌گردد، اما آستانه غلظتی را برای این تأثیر تعیین نکردند (۵). در مطالعه دیگری، دیکینسون و همکاران (۷)، تأثیر یون کلسیم و سورفاکتانت غیر یونی Tween20 را بر پایداری و خصوصیات رئولوژیکی امولسیون‌های حاوی کازئینات سدیم بررسی کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که حضور یون کلسیم به مقدار ۸ میلی مول در امولسیون حاوی غلظت‌های بالای کازئینات سدیم از فلوکوله شدن نقصانی^۱ جلوگیری می‌کند.

بررسی منابع علمی تخصصی حاکی از این است که سامانه‌های امولسیونی متشکل از کازئینات سدیم و Tween 80 به ندرت مورد مطالعه قرار گرفته اند. از این رو در این مقاله خصوصیات نانوامولسیون روغن در آب تثبیت شده با کازئینات سدیم و امولسیفایر منومری Tween 80 مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر عواملی نظیر غلظت و برهم کنش آن‌ها در حضور یون کلسیم و pHهای مختلف بر اندازه قطرات روغن مطالعه گردید.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی: کازئینات سدیم (حاوی ۹۰ درصد پروتئین و ۰/۱ درصد کلسیم) و Tween 80 (سوربیتان منو ۹ اکتادکنوات) از شرکت سیگما – آلدريج آلمان تهیه شدند. روغن آفتابگردان، تولیدی شرکت لادن، از بازار محلی خریداری گردید. سایر مواد شیمیایی عمومی با درجه خلوص بالا (۹۹/۹ درصد) از شرکت مرک تأمین شدند. برای تهیه کلیه محلول‌ها از آب دیونیزه استفاده گردید.

تهیه محلول‌ها: محلول کازئینات سدیم با غلظت‌های ۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی در آب دیونیزه (pH = 7) تهیه شد. عملیات همزدن

نتایج و بحث

اثرات ساده :

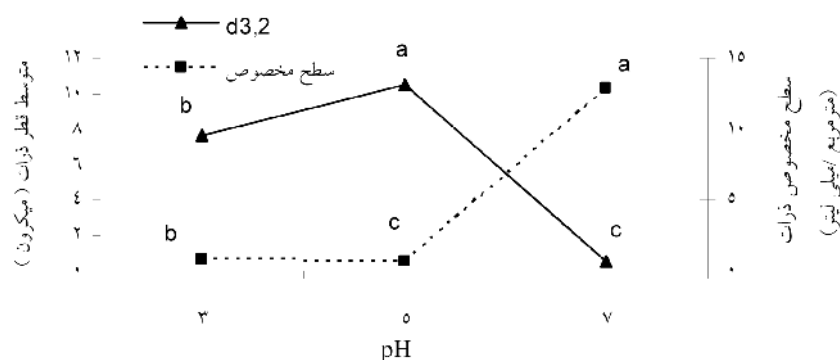
تأثیر pH : نتایج آزمایشات نشان داد که pH تأثیر معنی داری بر اندازه و سطح مخصوص قطرات دارد ($p < 0.05$). چنان که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، کاهش pH از محدوده خنثی به کاملاً اسیدی موجب افزایش قطر گویچه‌ها گردید، به طوری که بزرگترین اندازه (۱۰/۵۳ میکرون) برای گویچه‌های روغن در نزدیک نقطه ایزوالکتریک کازئینات سدیم ($pH = 5$) و کوچکترین اندازه (۵۶۰ نانومتر) در $pH = 7$ مشاهده شد. اندازه گویچه‌ها در $pH = 3$ حدواسط pH های ۵ و ۷، برابر با ۷/۶۵ میکرون بود. این افزایش در قطر گویچه‌ها را می‌توان به تغییرات ساختمانی کازئینات سدیم که در واکنش به pH محیط اتفاق می‌افتد، نسبت داد. کازئینات سدیم به صورت طبیعی به شکل میسلی متشکل از ۴ فراکسیون اصلی S_1 ، S_2 ، و وجود دارد. این اجزا دارای وزن مولکولی بین ۱۹۰۰۰ تا ۲۵۰۰۰ دالتون می‌باشند و pH ایزوالکتریک آنها از ۳/۸ تا ۵/۸ متغیر می‌باشد (۳ و ۴). میزان آبریزی و توزیع اسیدهای آمینه اسیدی و بازی در این فراکسیون‌ها و در نتیجه واکنش آن‌ها به تغییرات محیطی از جمله pH متفاوت می‌باشد. کازئینات سدیم در pH بالاتر از نقطه ایزوالکتریک خود، باردار است. بنابراین در سامانه‌های امولسیون، حضور مولکول‌های کازئینات سدیم در سطح مشترک قطرات روغن و آب باعث می‌شود که از طریق ایجاد دافعه الکترواستاتیک و نیز ممانعت فضایی از به هم نزدیک شدن قطرات به یکدیگر و در نتیجه از به هم پیوستن و یا تجمیع آن‌ها جلوگیری نمایند (۶). با تغییر pH و حرکت به سمت نقطه ایزوالکتریک، برآیند بار الکتریکی کازئینات سدیم به صفر می‌رسد و به لحاظ تغییر در آرایش فضایی آن و توزیع اسید آمینه‌های آبدوست و آبریز سطح میسل نیز دچار تغییر می‌شود. این تغییرات منجر به کاهش چشمگیری در حلالیت کازئینات سدیم و از بین رفتن دافعه الکترواستاتیک بین میسل‌ها می‌شود (۲). در این شرایط قطرات روغن به هم نزدیک شده و به تدریج به یکدیگر می‌پیوندند که نتیجه آن ایجاد قطرات درشت تر روغن و یا شبکه‌های متراکمی است که از طریق جاذبه واندروالسی و آبریزی بین میسل‌های کازئین واقع در سطح مشترک روغن - آب ایجاد می‌شوند. این نتایج تأیید کننده گزارش‌هایی است که نشان می‌دهد در محدوده pH ۴ تا ۵ ظرفیت امولسیون‌کنندگی کازئینات سدیم کاهش می‌یابد (۳ و ۱۳). در pH پایین تر از نقطه ایزوالکتریک، میسل کازئین مجدداً بار الکتریکی پیدا می‌کند و از این رو با ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین قطرات مانع از به هم پیوستن آن‌ها می‌شود، همچنین به نظر می‌رسد در این شرایط میزان نیروی دافعه به اندازه $pH = 7$ نیست و به همین دلیل اندازه قطرات بزرگتر می‌باشد. بدیهی است بررسی چگونگی تغییرات بار

الکتریکی سطحی میسل کازئین با pH و شناسایی مکانیسم‌های مربوطه، مستلزم سنجش پتانسیل‌ها و انجام آزمایشات تکمیلی است. نتایج تحقیق سورج و همکاران (۲۰۰۶)، نیز نشان داد که کوچکترین اندازه قطرات امولسیون کازئینات سدیم تولید شده با هموزن‌بزر در $pH = 7$ حاصل گردید و با کاهش pH تا نقطه ایزوالکتریک اندازه قطرات به شکل معنی داری افزایش یافت (۲۰). پرچیل و کونها (۲۰۰۹) نیز گزارش کردند که اندازه قطرات امولسیون تثبیت شده با کازئینات سدیم در $pH = 7$ کوچک و با کاهش pH در حدود نقطه ایزوالکتریک افزایش یافت اما با ادامه کاهش pH تا حدود ۲/۶ اندازه قطرات مجدداً بزرگتر گردید (۱۷).

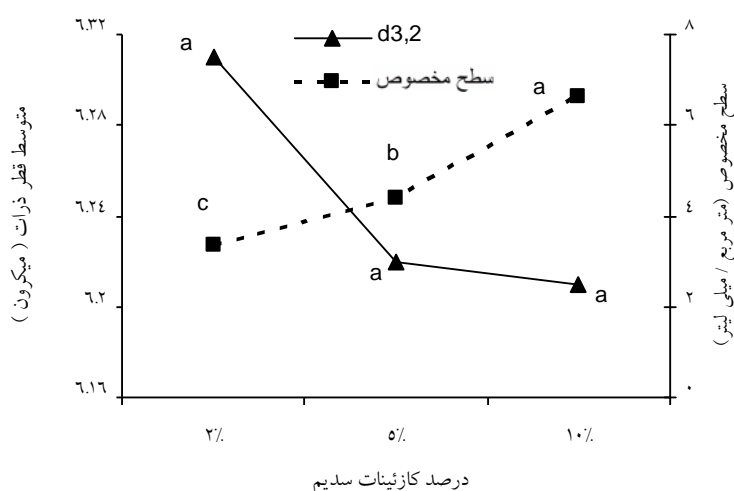
تأثیر غلظت کازئینات سدیم : بررسی روند تغییرات اندازه قطرات با غلظت کازئینات سدیم مشخص کرد که با افزایش مقدار آن قطر گویچه‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۲). با این وجود تفاوت معنی داری بین تأثیر غلظت‌های مورد بررسی بر اندازه قطرات در سطح اطمینان ۰/۰۵ مشاهده نگردید. این درحالی است که تفاوت بین تأثیر مقدار کازئینات سدیم بر روی سطوح مخصوص قطرات کاملاً معنی دار بود به طوری که گویچه‌های روغن موجود در امولسیون حاوی ۱۰ درصد کازئینات سدیم سطح مخصوص به مراتب بیشتری نسبت به امولسیون‌های تهیه شده با ۵ و ۲ درصد کازئینات سدیم داشتند. اگر چه رابطه مستقیمی بین قطر حسابی و سطح قطرات وجود دارد، معنی دار نبودن تفاوت بین اندازه گویچه‌ها در امولسیون‌های حاوی مقادیر مختلف کازئینات سدیم شایسته تأمل است و احتمال داده می‌شود به علت نحوه محاسبه قطر سطح - وزن (d_{32}) باشد.

این داده‌ها تأیید کننده گزارش هوگان و همکاران (۹) می‌باشد که به بررسی خصوصیات امولسیون‌کنندگی و ریزپوشانی کازئینات سدیم به تنهایی و در ترکیب با کربوهیدرات‌ها پرداختند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت کازئینات سدیم در امولسیون، تفاوت معنی داری بین اندازه قطرات امولسیون با غلظت‌های ۱۰، ۳۰ و ۴۰ درصد مشاهده نگردید. آیکیان (۲۳) نیز در تحقیقی مشابه دریافت که اندازه قطرات امولسیون با افزایش غلظت کازئینات سدیم کاهش می‌یابد.

تأثیر غلظت Tween 80 : همان طوری که در شکل ۳ نشان داده شده با اضافه شدن غلظت Tween 80 تا غلظت ۱ درصد، متوسط قطر گویچه‌ها کاهش و سطح مخصوص افزایش یافت، اما در بالاتر از این مقدار اندازه گویچه‌ها شروع به افزایش نمود هر چند از نظر آماری تفاوت معنی داری بین تأثیر غلظت ۱ و ۱/۵ درصد Tween 80 بر اندازه قطرات روغن وجود نداشت ($p < 0.05$). کاهش اندازه قطرات روغن با افزایش غلظت Tween 80 را می‌توان به بالاتر بودن فعالیت سطحی آن در مقایسه با کازئینات سدیم مربوط دانست.



شکل ۳- تأثیر pH بر متوسط اندازه و سطح مخصوص ذرات



شکل ۴- تأثیر مقدار کازئینات سدیم بر متوسط اندازه و سطح مخصوص ذرات

بررسی اثرات متقابل

تأثیر غلظت کازئینات سدیم و pH: بررسی روند تغییرات اندازه گویچه‌ها در واکنش به تأثیر همزمان غلظت کازئینات سدیم و pH حاکی از این است که رابطه نزدیکی بین این دو عامل و قطر متوسط قطرات وجود دارد و چنان که در شکل ۴ ملاحظه می‌گردد کمترین قطر متوسط (۲۹۰ نانومتر) در $pH = 7$ و غلظت ۱۰ درصد کازئینات سدیم بدست آمد که سطح مخصوصی معادل m^2/ml ۱۸/۴۶ را ایجاد کرد. در $pH = 3$ ، غلظت ۵ درصد کازئینات سدیم موجب ایجاد گویچه‌های کوچکتری در مقایسه با غلظت ۱۰ درصد گردید. از این رو تصور می‌شود در شرایط اسیدی غلظت بهینه این پروتئین کمتر از ۱۰ درصد باشد که دلیل آن به درستی مشخص نیست و نیازمند بررسی‌های بیشتر می‌باشد.

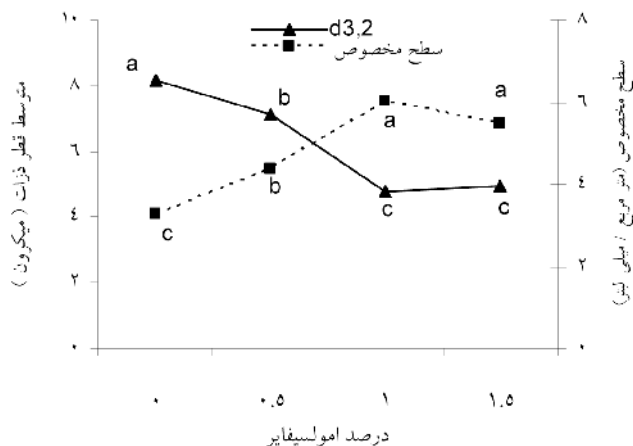
تأثیر غلظت کازئینات سدیم و Tween 80: بررسی اثر متقابل غلظت کازئینات سدیم و Tween 80 نشان داد که کوچکترین

پایین تر بودن وزن مولکولی این ترکیب نسبت به Tween 80 باعث می‌شود که بتواند با سرعت بیشتری خود را به سطح قطرات کوچک روغن رسانده و مانع از به هم پیوستن و امتزاج آن‌ها بعد از تشکیل گردد. از سوی دیگر احتمال می‌رود افزایش قطر گویچه‌ها در غلظت ۱/۵ درصد Tween 80 به علت شروع فلوکوله شدن نقصانی، جایگزینی کازئینات سدیم در سطح مشترک روغن - آب با Tween 80 و رانده شدن آن به داخل فاز آبی و یا ایجاد پیوندهای عرضی بین قطرات^۱ باشد. در تحقیقی مشابه، دیکینسون و همکاران (۷)، دریافتند که افزایش غلظت Tween 20 در امولسیون پایدار شده با کازئینات سدیم ابتدا باعث کاهش اندازه قطرات و سپس بزرگ شدن اندازه قطرات گردید. نامبردگان این رویداد را به بی ثبات شدن امولسیون در غلظت‌های بالای Tween 20 در اثر وقوع پدیده فلوکوله شدن نقصانی مربوط دانستند.

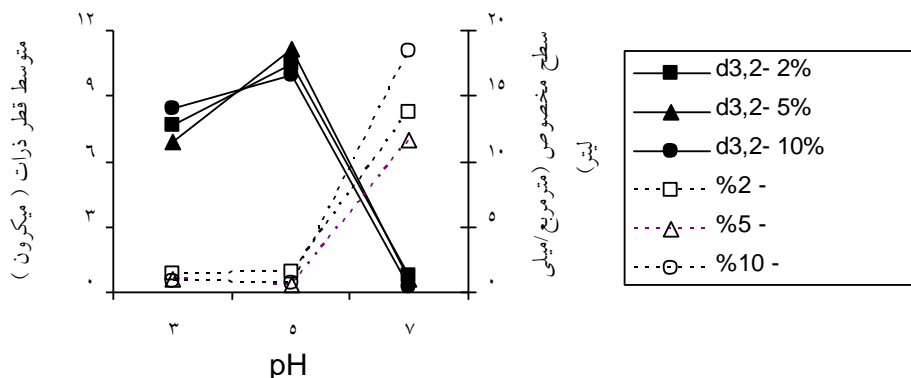
1- Bridging flocculation

بیش از حد ساختار فضایی پلیمرها و نیز رقابت منومرها با آن‌ها در امولسیفیه کردن گویچه‌ها، از سطح مشترک روغن - آب جدا شده و وارد فاز آبی می‌شوند. نتیجه این بر هم کنش‌ها پوشش ناکافی سطح مشترک و اتصال گویچه‌های روغن به یکدیگر و افزایش قطر آن‌ها خواهد بود (۱۶). نکته حائز اهمیت دیگر این‌که در غیاب امولسیفایرهای منومری که فعالیت سطحی به مراتب بالاتری از پلی مرها دارند و بلافاصله بعد از خرد شدن قطرات روغن به سرعت خود را به سطح مشترک می‌رسانند، انواع پلی مری حتی در صورت داشتن ظرفیت امولسیون کنندگی بالا به تنهایی قادر نیستند چنین فعالیت سطحی را از خود نشان دهند و بنابراین معمولاً قطرات قبل از رسیدن پلی مر به سطح مشترک به یکدیگر می‌پیوندند و در نتیجه گویچه‌ها امولسیفیه شده، درشت تر خواهند شد (۸).

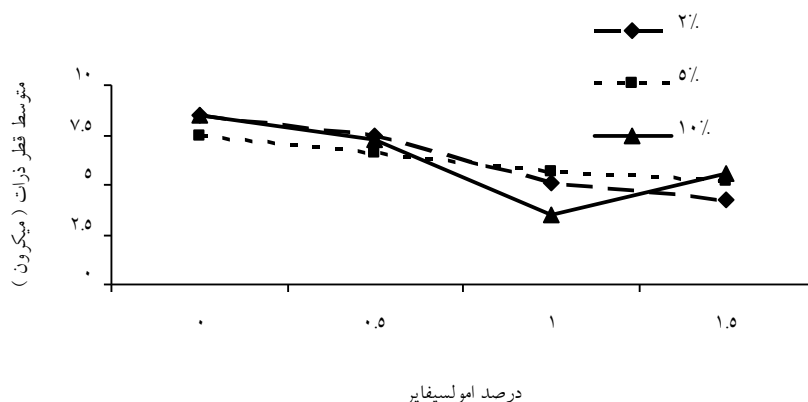
اندازه گویچه‌ها در غلظت ۱۰ درصد کازئینات سدیم و ۱ درصد Tween 80 بدست آمد و بزرگترین قطرات نیز در غیاب آن و صرف نظر از مقدار کازئینات سدیم ایجاد شدند (شکل ۵). اگر چه در این آزمایشات از غلظت ۱/۵ درصد Tween 80 نیز استفاده شد اما چنانکه در شکل ۵ مشاهده می‌شود افزایش غلظت آن از ۱ به ۱/۵ درصد تغییر چندانی در اندازه گویچه‌ها ایجاد نکرد و یا این‌که موجب افزایش قطر آن‌ها گردید. تحقیقات انجام شده توسط دیگر پژوهشگران نشان می‌دهد که در سامانه‌های امولسیونی واجد امولسیفایرهای منومری و هیدروکلوئیدهای پلی مری، منومرها به هیدروکلوئیدها متصل شده و با ایجاد تغییر در آرایش فضایی آن‌ها ظرفیت امولسیون کنندگی آن‌ها را تغییر می‌دهند. معمولاً در غلظت‌های کم این واکنش‌ها موجب افزایش ظرفیت امولسیون کنندگی پلی مرها می‌گردد اما در غلظت‌های بالا به دلیل دگرگونی



شکل ۳ تأثیر غلظت امولسیفایر بر اندازه و سطح مخصوص ذرات



شکل ۴ تأثیر pH و درصد کازئینات سدیم بر اندازه و سطح مخصوص ذرات امولسیون



شکل ۵: تأثیر درصد کازئینات و درصد امولسیفایر بر متوسط اندازه ذرات (۵) تأثیر درصد کازئینات و درصد امولسیفایر بر متوسط اندازه ذرات

پل‌های عرضی بین گویچه‌ها باشد. شناسایی مکانیسم اصلی ایجاد این گونه تغییرات مستلزم انجام آزمایشات تکمیلی است.

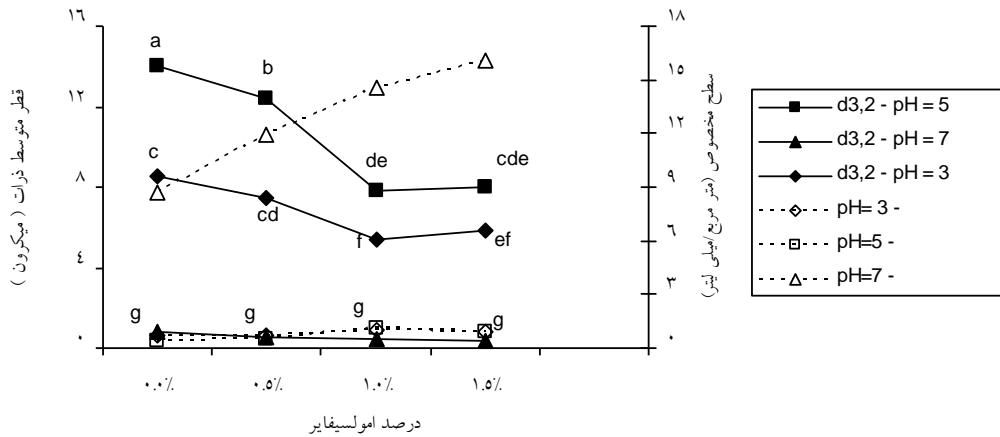
تأثیر غلظت یون کلسیم: چنان‌که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود، در حضور یون کلسیم اندازه قطرات افزایش می‌یابد. اگر چه در غلظت ۰/۲ درصد یون کلسیم افزایش اندازه قطرات معنی‌دار نیست ($p < 0.001$)، اما در غلظت‌های بالای آن رشد گویچه‌ها بسیار قابل ملاحظه می‌باشد. نگاهی به توزیع اندازه قطرات (شکل ۸) به روشنی نشان داد که حتی در غلظت ۰/۲ درصد یون کلسیم تغییرات چشمگیری در اندازه گویچه‌ها اتفاق افتاد، به طوری که دو پیک کاملاً مشخص در منحنی توزیع اندازه قطرات ایجاد شد. این تغییرات در اثر به هم چسبیدن و تشکیل پل عرضی بین گویچه‌ها در حضور یون کلسیم می‌باشد. مشابه با نتایج بدست آمده در این تحقیق، دیکینسون و گلدینگ، رادفورد و همکاران و پیتکوفسکی و همکاران گزارش کردند که اندازه قطرات امولسیون با افزایش غلظت یون فلزی کلسیم بزرگ‌تر می‌شود. آن‌ها این نتیجه را در اثر ایجاد پل‌های عرضی بین گویچه‌ها دانستند (۵، ۱۸ و ۱۹).

نتیجه‌گیری

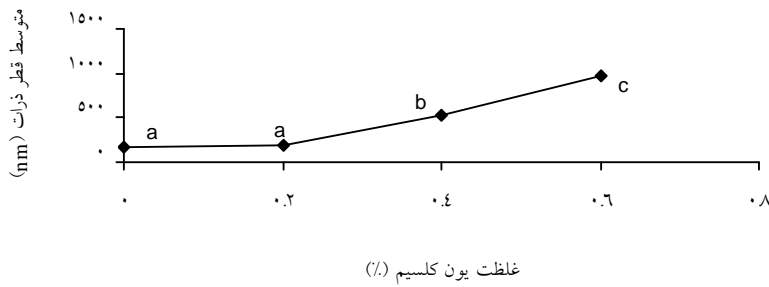
در این تحقیق نشان داده شد که غلظت کازئینات سدیم، حضور امولسیفایر Tween 80، pH و یون فلزی و نیز بر هم کنش آن‌ها تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر توزیع اندازه و قطر متوسط قطرات امولسیون دارند. همچنین مشخص گردید که امواج فراصوت توانایی خرد کردن قطرات و کاهش اندازه آن‌ها را تا مقیاس نانو دارند و از این رو انتظار می‌رود که بتوان از انرژی این امواج در تولید نانوامولسیونهای غذایی و سایر محصولات که در آن‌ها اندازه ذرات تأثیر مهمی بر کیفیت و ماندگاری دارد، استفاده کرد.

تأثیر غلظت Tween 80 و pH: همان‌گونه که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود در $pH = 5$ و در غیاب Tween 80 قطر متوسط گویچه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. این در حالی است که در $pH = 7$ یا کاملاً اسیدی از اندازه قطرات کاسته شده به طوری که در $pH = 7$ و غلظت ۱۰ درصد کازئینات سدیم کوچکترین اندازه برای گویچه‌ها بدست آمد و تغییرات غلظت Tween 80 تأثیر چندانی بر قطر متوسط قطرات نداشت. این مشاهدات حاکی از این است که در سامانه امولسیونی مورد بررسی تنها کازئینات سدیم به دلیل داشتن اسید آمینه‌های اسیدی و بازی به تغییرات pH حساس بوده و ظرفیت امولسیون‌کنندگی آن به شدت تحت تأثیر pH محیط قرار می‌گیرد، در حالی که امولسیفایر منومری Tween 80 ساختمان مولکولی خود فاقد گروه‌های باردار است و از این رو فعالیت سطحی و ظرفیت امولسیون‌کنندگی آن مستقل از pH می‌باشد (۲).

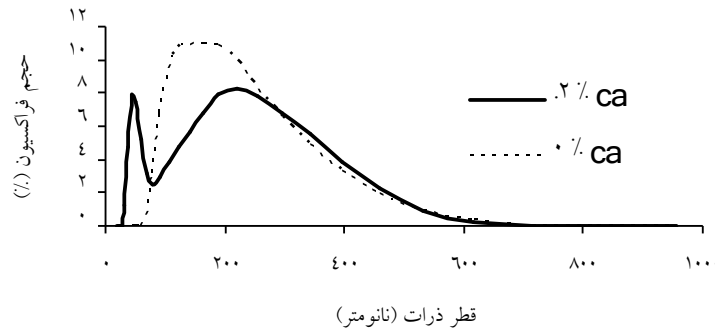
تأثیر غلظت Tween 80، pH و کازئینات سدیم: بررسی نتایج آزمایشات مشخص کرد که کوچکترین گویچه‌ها در غلظت ۱۰ درصد کازئینات سدیم، $pH = 7$ و در حضور ۱ و یا ۱/۵ درصد Tween 80 ایجاد شدند. از سوی دیگر درشت‌ترین قطرات در غلظت ۲ درصد کازئینات سدیم، $pH = 5$ و در غیاب Tween 80 تشکیل شدند. با توجه به توضیحاتی که پیش از این در مورد اثرات ساده و متقابل فاکتورهای مورد بررسی ارائه گردید، نتایج بدست آمده چندان دور از انتظار نبوده و کاملاً قابل پیش‌بینی است. با این وجود نکته قابل توجه این است که در pHهای ۳ و ۵ و غلظت بالای کازئینات سدیم، افزایش غلظت Tween 80 در برخی موارد موجب رشد اندازه گویچه‌ها شده است. تصور می‌شود این افزایش در اندازه قطرات به جهت بهم چسبیدن و یا امتزاج گویچه‌ها در اثر رانش کازئینات سدیم توسط Tween 80 از سطح مشترک روغن - آب به داخل فاز آبی، تغییر ساختار فضایی کازئینات سدیم به واسطه ایجاد اتصالات واندروالسی با Tween 80 و در نتیجه کاهش فعالیت امولسیفایری آن و یا ایجاد



شکل ۶ تأثیر pH و درصد امولسیفایر بر اندازه و سطح مخصوص ذرات امولسیون (شکل ۶) تأثیر pH و درصد امولسیفایر بر اندازه و سطح مخصوص ذرات امولسیون



شکل ۷ اثر غلظت یون کلسیم بر اندازه ذرات امولسیون (شکل ۷) اثر غلظت یون کلسیم بر اندازه ذرات امولسیون



شکل ۸ توزیع اندازه ذرات امولسیون کازینات سدیم (۰.۲٪ و ۰٪) و امولسیفایر (۱٪) در pH=۷ (شکل ۸) توزیع اندازه ذرات امولسیون کازینات سدیم (۰.۲٪ و ۰٪) و امولسیفایر (۱٪) در pH=۷

PH=۷

منابع

- 1- Abismail B., Canselier J.P., Wilhelm A.M., Delmas H., Gourdon C. 1999. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*. 6: 75-83.
- 2- Claesson P.M., Blomberg E., Poptoshev E. 2004. Surface forces and emulsion stability. In S. Friberg, K. Larsson, J. Sjoblom (Eds.), *Food emulsions*. New York, NY: Marcel Dekker.
- 3- Dalgleish D.G., Srinivasan M., Singh H. 1995. Surface properties of oil-in-water emulsion droplets containing casein and tween 60. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 43: 2351-2355.
- 4- Dickinson E., Golding M., Povey M.J.W. 1997. Creaming and flocculation of oil-in-water emulsions containing

- sodium caseinate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 185: 515–529.
- 5- Dickinson E., Golding M. 1998. Influence of calcium ions on creaming and rheology of emulsions containing sodium caseinate. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 144:167–177.
 - 6- Dickinson E., Semenova M.G., Antipova A.S. 1998. Salt stability of casein emulsions. *Food Hydrocolloids*. 12: 227–235.
 - 7- Dickinson E., Radford S.J., Golding M. 2003. Stability and rheology of emulsions containing sodium caseinate: combined effects of ionic calcium and non-ionic surfactant. *Food Hydrocolloids*. 16: 153-160.
 - 8- Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. 1993. *Interaction of surfactants with polymers and proteins*, CRC Press, Boca Raton, FL.
 - 9- Hogan S.A., McNamee B.F., Dolores O’Riordan E., O’Sullivan M. 2001. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *International Dairy Journal*. 11: 137-144.
 - 10- Izquierdo P., Esquena J., Tadros T.F., Dederen C., Garcia M.J., Azemar N., Solans C. 2002. Formation and stability of nanoemulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir*. 18, 1: 26–30.
 - 11- Jahaniaval F., Kakuda Y., Abraham V., Marcote M.F. 2000. Soluble protein fraction from pH and heat treated sodium caseinate: physicochemical and functional properties. *Food Research International*. 33: 637-647.
 - 12- Jena S., Das H. 2006. Modeling of particle size distribution of sonicated coconut milk emulsion: Effect of emulsifier and sonication time. *Food Research International*. 39: 606-611.
 - 13- Krog N.J., Sparso F.V. 2004. Food emulsifiers: Their chemical and physical properties. In S. Friberg, K. Larsson, & J. Sjoblom (Eds.), *Food emulsions* (p. 141). New York: Marcel Dekker.
 - 14- Mason T.J. 1998. Power ultrasound in food processing, in M.J.W. Povey, T.J. Mason, (Eds.), *Ultrasound in Food Processing*, Thomson Science, London, pp. 105–126.
 - 15- McClements D. J. 2005. *Food emulsions; principles, practice, and techniques*. CRC Press.
 - 16- Nylander Y. 2004. Interaction between proteins and lipids, In S. Friberg, K. Larsson, & J. Sjoblom (Eds.), *Food emulsions* (chap. 4.). New York: Marcel Dekker.
 - 17- Perrechil F.A., Cunha R.L. 2009. Oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate: Influence of pH, high-pressure homogenization and locust bean gum addition. *Journal of Food Engineering*. xxx xxx–xxx.
 - 18- Pitkowski A., Nicolai T., Durand D. 2009. Stability of caseinate solutions in the presence of calcium. *Food Hydrocolloids*. 23: 1164–1168.
 - 19- Radford S.J., Dickinson E., Golding M. 2004. Stability and rheology of emulsions containing sodium caseinate: combined effects of ionic calcium and alcohol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 274: 673–686.
 - 20- Surh J., Decker E.A., McClements D.J. 2006. Influence of pH and pectin on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*. 20: 607-618.
 - 21- Tadros T., Izquierdo R., Esquena J., Solans C. 2004. Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 108–109, 303–318.
 - 22- Windhab E.J., Dressler M., Feigl K., Fischer P., Megias-Alguacil D. 2005. Emulsion processing – from single-drop deformation to design of complex processes and products. *Chemical Engineering Science*, 60,8–9: 2101–2113.
 - 23- Ye A. 2008. Interfacial composition and stability of emulsions made with mixtures of commercial sodium caseinate and whey protein concentrate. *Food Chemistry*. 110: 946–952.