



دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته علوم و صنایع غذایی

بررسی تأثیر امواج فراصوت بر خصوصیات رئولوژیکی و بافتی محلول‌ها و ژل‌های

کاراگینان

به کوشش

رضوان عزیزی

استاد راهنما:

دکتر عسگر فرحنگی

بهمن ماه ۱۳۹۱



الْفَضْل

به نام خدا

## اظهارنامه

اینجانب رضوان عزیزی (۸۹۰۶۰۱) دانشجوی رشته علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی اظهار می‌کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین اظهار می‌کنم که تحقیق و موضوع پایان نامه‌ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فردی و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: رضوان عزیزی

تاریخ و امضاء: ۱۳۹۱/۱۱/۷

به نام خدا

بررسی تأثیر امواج فراصوت بر خصوصیات رئولوژیکی و بافتی محلول ها و ژل های  
کاراگینان

به کوشش

رضوان عزیزی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه شیراز به عنوان بخشی از فعالیت های  
تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

علوم و صنایع غذایی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی کمیته پایان نامه، با درجه‌ی: عالی

دکتر عسگر فرحنگی، دانشیار بخش علوم و صنایع غذایی دانشگاه شیراز (رئیس کمیته).....

دکتر مهسا مجذوبی، دانشیار بخش علوم و صنایع غذایی دانشگاه شیراز.....

مهندس غلامرضا مصباحی، استادیار بخش علوم و صنایع غذایی دانشگاه شیراز.....

دکتر ندا مفتون آزاد، استادیار مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان فارس.....

بهمن ماه ۱۳۹۱

## سپاسگزاری

سپاس فراوان پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

اکنون در آستانه راهی نو، بر خود لازم می دانم سپاسگزار تمام عزیزانی باشم که در برابر سختی ها و ناملایمات روزگار یاری ام نموده اند.

سپاس فراوان،

از پدرم که بی نیازیم آموخت و مادرم که به من درس محبت داد.

و مراتب سپاس صمیمانه خود را از استاد راهنمای خوبیم، جناب آقای دکتر عسگر فرhanaکی دارم که در تمام مراحل تحصیل همواره مشوق و پشتیبان مطمئن برایم بوده و با رهنمودهای ارزنده خود راهگشای این جانب بوده است.

و همچنین کمال تشکر را از استادان مشاور این پایان نامه، سرکار خانم دکتر مهسا مجذوبی، جناب آقای مهندس غلامرضا مصباحی و سرکار خانم دکتر ندا مفتون آزاد دارم.

## چکیده

### بررسی تأثیر امواج فراصوت بر خصوصیات رئولوژیکی و بافتی محلول‌ها و ژل‌های کاراگینان

به کوشش

رضوان عزیزی

در این تحقیق تشکیل ژل از هیدروکلوفید کاپاکاراگینان بوسیله امواج فراصوت و بدون استفاده از حرارت دادن با موفقیت به انجام رسید. پیش از تحقیق حاضر گزارش مکتوبی در این زمینه در دسترس نمی‌باشد. به منظور تشکیل ژل از دیسپرسیون‌های کاپاکاراگینان توسط تیمار فراصوت، از دستگاهی با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز با توان ۱۰۰ وات و دامنه ۱۰۰ درصد استفاده شد. دیسپرسیون‌های کاپاکاراگینان در غلظت ۴٪، در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و برای مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ و ۱۲۰۰ ثانیه تحت تیمار فراصوت قرار گرفتند.

با افزایش زمان اعمال فرایند فراصوت، میزان جذب آب و حلایقت در آب نمونه‌ها، افزایش و ویسکوزیته ذاتی آن‌ها کاهش یافت. برای بررسی قدرت ژل نمونه‌ها، پس از تهیه ژل ۴٪، از آزمون TPA استفاده شد. افزایش مدت زمان اعمال فرایند فراصوت بعد از یک مدت زمان مشخص (عموماً ۵ دقیقه) باعث کاهش پارامترهای بافتی ژل‌ها شد. جهت بررسی تغییرات مولکولی کاپاکاراگینان در اثر اعمال فرایند فراصوت، بعد از حل کردن نمونه‌ها در آب، ویسکوزیته ذاتی آن‌ها به کمک ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شد. افزایش مدت زمان اعمال فرایند فراصوت، موجب کاهش ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها و در نتیجه کاهش وزن مولکولی نسبی پلیمر شد.

تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی SEM، نشان داد که در اثر اعمال فرایند فراصوت تا مدت زمان ۵ دقیقه برای نمونه‌هایی که نمک موجود در محیط پتابسیم کلرید باشد و تا زمان ۱ دقیقه برای نمونه‌هایی که نمک موجود در محیط سدیم کلرید باشد باعث افزایش پیوستگی بافت می‌شود و در نتیجه شبکه‌ای یکدست و به هم پیوسته ایجاد می‌شود که چنین شبکه‌ای را در نمونه‌های کنترل نمی‌توان مشاهده کرد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه.....
۱	۱-۱- هیدروکلوریکها.....
۲	۱-۲- ساختار هیدروکلوریکها.....
۳	۱-۳- رفتار هیدروکلوریکها در محلولهای آبی.....
۴	۱-۴- کاراگینان.....
۴	۱-۴-۱- منشاء و ترکیب شیمیایی کاراگینان.....
۵	۱-۴-۲- انواع کاراگینان.....
۷	۱-۴-۳- برهمکنش مولکولی در کاراگینان.....
۹	۱-۵- ویژگی های محلول های کاراگینان.....
۹	۱-۶- ویژگی های ژل کاراگینان.....
۱۰	۱-۷- دستگاه فراصوت.....
۱۰	۱-۷-۱- امواج فراصوت و اصول آن در تکنولوژی غذا.....
۱۲	۱-۷-۲- مکانیسم عمل امواج فراصوت توانی.....
۱۶	۲- مروری بر پژوهش های پیشین.....
۱۶	۲-۱- تأثیر امواج فراصوت بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی صمغ ها.....
۲۳	۲-۲- بررسی تأثیر نمک های مختلف بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی هیدروکلوریکها.....
۲۹	۳- مواد و روشها.....
۲۹	۳-۱- طرح کلی پژوهش.....
۳۰	۳-۲- مواد و وسایل مورد استفاده.....

۳۰	۱-۲-۳- موارد مورد استفاده
۳۰	۳-۳- روش ها
۳۰	۱-۳-۳- آماده سازی محلول هیدرو کلورید کاپاکاراگینان
۳۱	۲-۳-۳- اعمال امواج فراصوت به دیسپرسیونهای کاپاکاراگینان
۳۲	۴-۳- بررسی ویژگی های رئولوژیکی محلول های تهیه شده از کاپاکاراگینان
۳۲	۱-۴-۳- اندازه گیری ویسکوزیته ظاهری محلول های کاپاکاراگینان
۳۳	۲-۴-۳- اندازه گیری قدرت ژل
۳۴	۳-۴-۳- آزمایش تنش - آسایش
۳۴	۴-۴-۳- تعیین غلظت بحرانی
۳۴	۵-۴-۳- اندازه گیری ویسکوزیته ذاتی محلول های کاپاکاراگینان
۳۵	۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM
۳۷	۴- نتایج و بحث
۳۷	۱-۴- بررسی خواص رئولوژیکی محلولهای کاپاکاراگینان
۴۳	۱-۱-۴- تأثیر زمان اعمال امواج فراصوت بر رفتار رئولوژیکی محلولهای کاپاکاراگینان
۴۶	۲-۱-۴- تأثیر حضور و یا عدم حضور نمک هنگام اعمال امواج فراصوت بر رفتار رئولوژیکی محلولهای کاپاکاراگینان
۵۴	۲-۲-۴- خصوصیات مکانیکی ژلهای کاپاکاراگینان
۵۵	۱-۲-۴- سفتی بافت
۶۰	۲-۲-۴- پیوستگی بافت
۶۲	۳-۲-۴- ارتجاع پذیری بافت
۶۶	۴-۲-۴- صمغی بودن بافت
۶۸	۵-۲-۴- مقاومت به جویدن
۷۲	۳-۴- آزمون تنش آسایی

۴-۴- تعیین غلظت بحرانی کاپاکاراگینان در حضور نمک پتابسیم کلرید.....	۸۱
۴-۵- اثر مدت زمان اعمال امواج فراصوت بر ویسکوزیته ذاتی محلولهای کاپاکاراگینان.....	۸۲
۴-۶- تأثیر زمان اعمال امواج فراصوت بر وزن مولکولی نسبی محلولهای کاپاکاراگینان.....	۸۶
۴-۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی ژلهای کاپاکاراگینان.....	۸۹
۵- نتیجه گیری کلی و پیشنهادات.....	۹۸
۵-۱- نتیجه گیری کلی.....	۹۸
فهرست منابع.....	۱۰۱

## فهرست شکل ها و نمودارها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- هیدروکلئیدهای مهم تجاری و منابع آن ها.....	۱
شکل ۲-۱- باند گلیکوزیدی (۱-۴) $\beta$ بین مونومرهای گالاكتوز و انھیدرو گالاكتوز در کاراگینان ...	۴
شکل ۳-۱- ساختار مولکولی کاپا، آیوتا و لامبدا کاراگینان.....	۶
شکل ۴-۱- نحوه برهمکنش یونهای $K^+$ و $Ca^{++}$ در تشکیل ژل کاراگینان (DT- سرد شدن) و +DT( گرم شدن).....	۸
شکل ۱-۵- شبیه سازی تأثیر امواج فراصوت بر محیط آبی، امواج در هر مدل از چپ به راست حرکت میکنند، لحظه ابتدایی اعمال فشار صوتی(a) پس از اعمال فشار صوتی(b).....	۱۲
شکل ۱-۶- مکانیسم عمل کاویتاسیون امواج فراصوت.....	۱۳
نمودار ۱-۱- تغییرات ویسکوزیته ظاهری- سرعت برشی (A) و تنفس برشی (B)- سرعت برشی	
نمونه محلول کاپاکاراگینان در عدم حضور نمک پتاسیم کلرید هنگام اعمال تیمار فراصوت برای مدت زمان ۱ دقیقه.....	۳۹
نمودار ۲-۴- تغییرات (a) تنفس برشی و (b) ویسکوزیته ظاهری نمونه های فراصوت- پتاسیم کلرید در برابر سرعت برشی غلظت ۰/۰٪ صمغ کاپاکاراگینان در حضور ۰/۱۲٪ نمک پتاسیم کلرید در برابر افزایش زمان صوت دهی.....	۴۴
نمودار ۳-۴- تغییرات (a) تنفس برشی و (b) ویسکوزیته ظاهری نمونه های فراصوت- سدیم کلرید در برابر سرعت برشی غلظت ۰/۰٪ صمغ کاپاکاراگینان در حضور ۰/۱۲٪ نمک سدیم کلرید در برابر افزایش زمان صوت دهی.....	۴۵
نمودار ۴-۴- منحنی ویسکوزیته- سرعت برشی محلول ۰/۰٪ کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت در حضور و یا عدم حضور نمک پتاسیم کلرید هنگام اعمال امواج فراصوت برای مدت زمان ۵ ثانیه (A) و ۱۰ ثانیه (B).....	۴۸
نمودار ۴-۵- منحنی ویسکوزیته- سرعت برشی محلول ۰/۰٪ کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت در حضور و یا عدم حضور نمک پتاسیم کلرید هنگام اعمال امواج فراصوت برای مدت زمان ۲۰ ثانیه (A) و ۱ دقیقه (B).....	۴۹

نمودار ۴-۶- منحنی ویسکوزیته- سرعت برشی محلول ۰/۰٪ کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت در حضور و یا عدم حضور نمک پتاسیم کلرید هنگام اعمال امواج فراصوت برای مدت زمان ۵۰ ..... ۵ دقيقه (A) و ۱۰ دقيقه (B)
نمودار ۴-۷- منحنی ویسکوزیته- سرعت برشی محلول ۰/۰٪ کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید هنگام اعمال امواج فراصوت برای مدت زمان ۵۱ ..... ۱۰ ثانیه (A) و ۳۰ ثانیه (B)
نمودار ۴-۸- منحنی ویسکوزیته- سرعت برشی محلول ۰/۰٪ کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید هنگام اعمال امواج فراصوت برای مدت زمان ۵۲ ..... ۱ دقيقه (A) و ۲ دقيقه (B)
نمودار ۴-۹- منحنی ویسکوزیته- سرعت برشی محلول ۰/۰٪ کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید هنگام اعمال امواج فراصوت برای مدت زمان ۵۳ ..... ۵ دقيقه (A) و ۱۰ دقيقه (B)
شکل ۱-۴- نمودارهای به دست آمده از دستگاه TA (Texture Analyser) برای تعیین قدرت ژلهای کاپاکاراگینان بعد از زمان‌های مختلف اعمال امواج فراصوت در آزمون TPA ..... ۵۴
شکل ۲-۴- تغییرات سفتی بافت ژلهای کاپاکاراگینان در مقابل افزایش زمان اعمال امواج فراصوت ..... ۵۵
شکل ۳-۴- تغییرات پیوستگی ژل‌های کاپاکاراگینان در مقابل زمان اعمال امواج فراصوت ..... ۶۰
شکل ۴-۴- روند تغییرات فنریت بافت ژل‌های کاپاکاراگینان با افزایش زمان تیمار فراصوت ..... ۶۳
شکل ۴-۵- تغییرات صمغی بودن بافت ژل‌های کاپاکاراگینان در مقابل زمان اعمال امواج فراصوت ..... ۶۶
شکل ۴-۶- تغییرات مقاومت به جویدن بافت ژل‌های کاپاکاراگینان در برابر زمان اعمال امواج فراصوت ..... ۶۹
شکل ۷-۴- مدل ماکسول عمومی شامل n جزء ماکسول و یک جزء فنر ..... ۷۳
شکل ۸-۴- منحنی تنش آسایی ژل‌های تولید شده از کاپاکاراگینان توسط تیمار فراصوت (بعد از یک دقيقه) در سطح کرنش اولیه ۲۵٪ و در مدت زمان آسایش ۲۰ ثانیه ..... ۷۴
شکل ۹-۴- نمودارهای تنش آسایی ژل‌های کاپاکاراگینان در زمانهای مختلف اعمال امواج فراصوت. در هر نمودار A: ژل فراصوت- پتاسیم کلرید و B: ژل پتاسیم کلرید- فراصوت میباشد ..... ۷۷
شکل ۱۰-۴- نمودارهای تنش آسایی ژلهای کاپاکاراگینان در زمانهای مختلف اعمال امواج فراصوت. در هر نمودار A: ژل فراصوت- سدیم کلرید و B: ژل سدیم کلرید- فراصوت میباشد ..... ۷۸
نمودار ۱۰-۴- منحنی ویسکوزیته نسبی- غلظت محلول کاپاکاراگینان و تعیین مناطق رقیق و نیمه رقیق و تعیین غلظت بحرانی محلول کاپاکاراگینان وقتی که در محیط نمک پتاسیم کلرید حضور داشته باشد ..... ۸۲

شكل ۱۱-۴ - نمودار مربوط به نحوه محاسبه ویسکوزیته ذاتی طبق روش کرامر و هوگینز برای محلول های کاپاکاراگینان.....	۸۴
نمودار ۱۱-۴ - تأثیر زمان فرাইند فراصوت بر ویسکوزیته ذاتی محلولهای فراصوت-پتاسیم کلرید تیمار شده توسط امواج فراصوت.....	۸۵
نمودار ۱۲-۴ - تأثیر زمان فرایند فراصوت بر ویسکوزیته ذاتی محلولهای فراصوت-سدیم کلرید تیمار شده توسط امواج فراصوت.....	۸۵
نمودار ۱۳-۴ - روند تغییرات وزن مولکولی نسبی کاپاکاراگینان در برابر افزایش زمان اعمال امواج فراصوت.....	۸۸
شكل ۱۲-۴ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) محلول کاپاکاراگینان ( $W/V \cdot 0/4$ ) تیمار شده با امواج فراصوت ، در حضور نمک پتاسیم کلرید ( $W/V \cdot 0/12$ ). زمان های اعمال امواج فراصوت به ترتیب : صفر، به عنوان نمونه کنترل (A)، ۱۰ ثانیه (B)، ۱ دقیقه (C)، ۵ دقیقه (D)، ۱۵ دقیقه (E)	۹۲
شكل ۱۳-۴ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی ژلهای پتاسیم کلرید - فراصوت (A,B,C) و فراصوت-پتاسیم کلرید (A',B',C') بعد از اعمال امواج فراصوت به ترتیب برای ۱۰ ثانیه، ۱ دقیقه و ۱۵ دقیقه. بزرگنمایی عکسها ۴۰ میباشد.....	۹۳
شكل ۱۴-۴ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) محلول کاپاکاراگینان ( $W/V \cdot 4/0$ ) تیمار شده با امواج فراصوت ، در حضور نمک سدیم کلرید ( $W/V \cdot 12/0$ ). زمان های اعمال امواج فراصوت به ترتیب : صفر، به عنوان نمونه کنترل (A)، ۱۰ ثانیه (B)، ۱ دقیقه (C)، ۵ دقیقه (D). بزرگنمایی عکس ها به ترتیب از چپ به راست ۴۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میباشد.....	۹۴
شكل ۱۵-۴ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) محلول کاپاکاراگینان ( $W/V \cdot 4/0$ ) تیمار شده با امواج فراصوت ، نمک سدیم کلرید ( $W/V \cdot 12/0$ ) بعد از اعمال امواج فراصوت به محلول اضافه شده است. زمان های اعمال امواج فراصوت به ترتیب : صفر، به عنوان نمونه کنترل (A)، ۱۰ ثانیه (B)، ۱ دقیقه (C)، ۵ دقیقه (D). بزرگنمایی عکسها در هر ردیف به ترتیب از چپ به راست ۴۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میباشد.....	۹۵
شكل ۱۶-۴ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی ژلهای سدیم کلرید - فراصوت (A,B) و فراصوت-سدیم کلرید (A',B') بعد از اعمال امواج فراصوت به ترتیب برای ۱۰ ثانیه، ۱ دقیقه و ۱۵ دقیقه. بزرگنمایی عکس ها ۴۰ میباشد.	۹۶

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
------	-------

جدول ۱-۳ - برنامه داده شده به دستگاه بافت سنج به منظور بررسی قدرت ژل نمونه های کاپاکاراگینان تیمار شده با امواج فراصوت.....	۳۳
جدول ۱-۴ - تأثیر شرایط مختلف تیمار ( مدت زمان اعمال امواج فراصوت و حضور یا عدم حضور نمک حین اعمال امواج فراصوت) بر شاخص رئولوژیکی ضریب قوام (Pa.s) دیسپرسیونهای کاپاکاراگینان.....	۴۱
جدول ۲-۴ - تأثیر شرایط مختلف تیمار ( مدت زمان اعمال امواج فراصوت و حضور یا عدم حضور نمک حین اعمال امواج فراصوت) بر شاخص رئولوژیکی ضریب رفتار جريان دیسپرسیونهای کاپاکاراگینان.....	۴۱
جدول ۳-۴ - مقایسه میزان بیشینه نیرو (g) جهت فشردن ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک پتابسیم کلرید در محیط اعمال فراصوت). جدول ۴-۴ - مقایسه میزان بیشینه نیرو (g) جهت فشردن ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید در محیط اعمال فراصوت)... جدول ۴-۵ - مقایسه پیوستگی ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک پتابسیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۵۶
جدول ۴-۶ - مقایسه پیوستگی ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۶۱
جدول ۴-۷ - مقایسه ارتجاع پذیری بافت ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک پتابسیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۶۴
جدول ۴-۸ - مقایسه ارتجاع پذیری بافت ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۶۵
جدول ۴-۹ - مقایسه صمغی بودن (g) ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک پتابسیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۶۷

جدول ۱۰-۴ - مقایسه صمغی بودن (g) ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۶۸
جدول ۱۱-۴ - مقایسه قابلیت جویدن (g) ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک پتابسیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۷۰
جدول ۱۲-۴ - مقایسه قابلیت جویدن (g) ژل های کاپاکاراگینان در زمان های مختلف تیمار فراصوت (در حضور و یا عدم حضور نمک سدیم کلرید در محیط اعمال امواج فراصوت).....	۷۱
جدول ۱۳-۴ - پارامترهای مدل ماسکول برای ژل های فراصوت-پتابسیم کلرید و ژل های پتابسیم کلرید-فراصوت در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد.....	۷۹
جدول ۱۴-۴ - پارامترهای مدل ماسکول برای ژل های فراصوت-سدیم کلرید و ژل های سدیم کلرید-فراصوت در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد.....	۸۰
جدول ۱۵-۴ - اثر افزایش زمان اعمال امواج فراصوت بر وزن مولکولی نسبی کاپاکاراگینان.....	۸۸

# فصل اول

## ۱- مقدمه

### ۱-۱- هیدروکلوریدها

اصطلاح هیدروکلوریدها به گروهی از پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها اطلاق می‌شود که به صورت گستردۀ ای در صنایع مختلف استفاده می‌شوند و خواص عملکردی متنوعی را شامل قوام دهنده‌گی، ایجاد ژل، پایدار کردن کف، امولسیون‌ها و دیسپرسیون‌ها، ممانعت از تشکیل کریستال‌های یخ و شکر، آزاد شدن کنترل شده مواد عطر و طعم‌زا، ایجاد بافت، افزایش پایداری، بهبود احساس دهانی، اتصال آب و جایگزینی چربی را از خود نشان می‌دهند (Williams *et al.*, 2000).

هیدروکلوریدها از منابع طبیعی مختلفی به دست می‌آیند. به عبارت دیگر دارای منشا گیاهی، حیوانی یا باکتریایی هستند. همچنین برخی از آن‌ها از جلبک‌های دریایی به دست می‌آیند. هیدروکلورید‌های طبیعی برای تولید محصولاتی با ارزش افزوده و قابلیت زیست تخریب پذیر به کار می‌روند (Williams *et al.*, 2000). یکی از راه‌های دسته‌بندی هیدروکلوریدها، دسته‌بندی براساس منبع تولید آن‌ها می‌باشد که در شکل ۱-۱ خلاصه شده است.

مثال	منبع هیدروکلورید	نوع منبع
سلولز	درخت	گیاهی
صمغ عربی و کتیرا	ماده مترشحه درختان	
نشاسته، پکتین و سلولز	قسمت‌های مختلف گیاهان	
صمغ گوار، صمغ دانه خزنوب و صمغ تارا	دانه‌ها	
صمغ کونجاک مانان	غده‌ها	
آگار و کاراگیلان	جلبک قرمز دریایی	جلبکی
آژینات	جلبک قهوه‌ای دریایی	
زانتان، دکستران و جلان	میکروب‌ها	میکروبی
ژلاتین	اندام‌های حاوی کلارن	
کازئینات و پروتئین آب پنیر	شیر گاو	
کیتوزان	پوست میگو و منابع مشابه	حیوانی

شکل ۱-۱- هیدروکلورید‌های مهم تجاری و منابع آن‌ها (فرهناکی و همکاران (۱۳۸۸)

## ۲-۱- ساختار هیدروکلوریدها

از لحاظ شیمیایی هیدروکلوریدها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- هیدروکلوریدهای پلی ساکاریدی که اکثر هیدروکلوریدها را شامل می‌شوند مانند صمغ عربی، گوار، کربوکسی متیل سلولز، کاراگینان، نشاسته و پکتین.

۲- هیدروکلوریدهای پروتئینی مانند ژلاتین (Fekri *et al.*, 2008).

در هیدروکلوریدهای پلی ساکاریدی، بخش عمده هیدروکلورید از یک اسکلت قندی ساخته شده است که گروه‌های روی آن جانشین شده‌اند. بر اساس نوع گروه‌هایی که روی اسکلت قندی قرار گرفته اند، ملکول هیدروکلورید فاقد بار الکتریکی و یا دارای بار منفی می‌باشد. طول اسکلت قندی می‌تواند از چند صد تا چند هزار واحد قندی متفاوت باشد. طول زنجیره هر هیدروکلورید، درجه پلیمریزاسیون<sup>۱</sup> آن را تعیین می‌کند. هیدروکلوریدهایی که درجه پلیمریزاسیون بالاتری دارند، ویسکوزیته بیشتری در محلول ایجاد می‌کنند، ضمن آنکه زمان بیشتری نیز برای هیدراتاسیون آن ها لازم است. تعداد گروه‌های جانبی در هر ملکول قند، درجه جانشینی<sup>۲</sup> را تعیین می‌کند. درجه جانشینی بالاتر گروه‌های گالاکتوزیل روی زنجیره مانانی در گالاکتومانان‌ها، موجب هیدراتاسیون سریعتر و حلایت بیشتر هیدروکلورید در آب می‌گردد (Dickinson, 2009).

ویژگی هیدروکلوریدها به ساختار آن‌ها و عواملی مانند وزن ملکولی، اسکلت قندی، نوع و نحوه توزیع شاخه‌های جانبی بستگی دارد. چگونگی تأثیر هریک از این عوامل بر خصوصیات هیدروکلوریدها در زیر توضیح داده شده است.

وزن ملکولی: وزن ملکولی هر هیدروکلورید به طول زنجیره آن بستگی دارد. اگر در هیدروکلوریدی که ساختار خطی دارد، طول زنجیره دو برابر شود، حجم فضایی که توسط آن اشغال می‌شود ۸ برابر بیشتر می‌شود. در نتیجه مقاومت بیشتری در برابر جریان یافتن نشان می‌دهد و این همان چیزی است که تحت عنوان ویسکوزیته نامیده می‌شود (Sadar, 2004).

اسکلت قندی: اسکلت قندی هیدروکلوریدها اطلاعاتی در مورد ویژگی‌هایی مانند حلایت آن‌ها می‌دهد. ترکیبات منوساکاریدی موجود در ساختار هیدروکلورید، روی خصوصیاتی مانند پایداری در برابر تغییرات pH و توانایی ایجاد قوام یا تشکیل ژل مؤثر است (Sadar, 2004).

شاخه جانبی: تأثیر عمده شاخه جانبی در تعیین عملکرد هیدروکلورید به عنوان عامل قوام دهنده یا ژل دهنده می‌باشد. تعداد، اندازه و نحوه توزیع شاخه‌های جانبی در هیدروکلوریدهای مختلف می‌تواند بسیار متفاوت باشد و روی خصوصیاتی مانند حلایت در آب سرد و آثار تشدید کنندگی با

<sup>1</sup>Degree of polymerization (DP)

<sup>2</sup>Degree of substitution (DS)

دیگر هیدروکلوریدها مؤثر باشد. در قسمت‌هایی از ساختار هیدروکلوریدها که اسکلت قندی فاقد شاخه جانبی باشد، ساختار خطی و غیر رشته‌ای ایجاد می‌شود و در مناطقی که تعداد زیادی شاخه به اسکلت اصلی متصل شده باشد، ساختار غیر خطی و رشته‌ای<sup>۱</sup> به وجود می‌آید (Sadar, 2004). به طور کلی، وجود شاخه‌های جانبی باعث می‌شود که ارتباط بین ملکولی لایه‌ها تضعیف شود و فضایی برای حرکت آب بین لایه‌ها فراهم گردد و درنتیجه هیدروکلورید بتواند در آب حل شود. برای مثال، سه شکل کاپا، آیوتا و لامبدا کاراگینان، دارای اسکلت قندی یکسان هستند و تفاوت آن‌ها در تعداد شاخه‌های سولفات و باندهای انھیدرو می‌باشد. با افزایش تعداد گروه‌های سولفات، قابلیت حلایت در آب افزایش می‌یابد، اما پیوندهای انھیدرو خاصیت آب گریزی را تقویت می‌کنند. بنابراین با افزایش تعداد گروه‌های سولفات و کاهش تعداد پیوندهای آنھیدرو، بافت از حالت سخت و شکننده به حالت نرم و دارای قوام بالا نزدیک می‌شود (Sadar, 2004).

### ۱-۳- رفتار هیدروکلوریدها در محلول‌های آبی

هیدروکلوریدها، بیوپلیمرهایی به شدت آب دوست هستند و با حل شدن یا معلق شدن در آب، ویسکوزیته سیستم را افزایش می‌دهند (Ibanez & Ferrero, 2003). هیدراتاسیون هیدروکلوریدها، از اهمیت زیادی در صنایع غذایی برخوردار است. هنگامی که هیدروکلوریدها در آب قرار می‌گیرند، بین زنجیره‌های طویل هیدروکلوریدی و مولکول‌های آب پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌شود و موجب تشکیل محلول ویسکوز در غلظت ۰/۱ تا ۰/۱٪ هیدروکلورید می‌گردد (Sadar, 2004). روند حل شدن هیدروکلوریدها در محلول آبی با ترکیباتی مانند قندها متفاوت است. هنگامی که قندها در محیط آبی قرار می‌گیرند، حل شدن از لایه خارجی آنها آغاز می‌شود و با گذشت زمان، به تدریج اندازه آنها کاهش می‌یابد تا زمانی که کاملاً در آب حل شوند. اما هنگامی که هیدروکلوریدها در آب قرار می‌گیرند، ابتدا آب جذب می‌کنند و متورم می‌شوند تا جایی که به حداقل تورم خود برسند. سپس عمل انحلال از لایه خارجی آن‌ها شروع می‌شود تا زمانی که هیدروکلورید کاملاً هیدراته شود (Sadar, 2004).

---

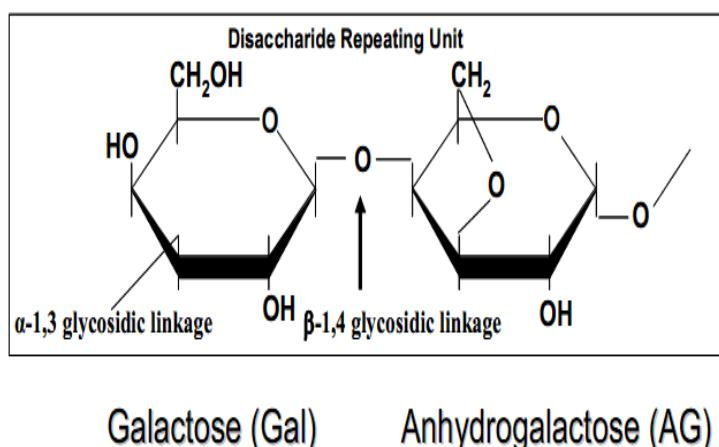
<sup>۱</sup> Hairy

## ۴-۱- کاراگینان

### ۱-۴- منشاء و ترکیب شیمیایی کاراگینان

کاراگینان یک هیدروکلوفید محلول در آب است که از جلبک های قرمز دریایی به نام Rhodophyceae به دست می آید. این هیدروکلوفید از دیواره سلولی جلبک دریایی به دست می آید و محتوی آن می تواند از گونه ای به گونه دیگر و فصلی به فصل دیگر متفاوت باشد. این جلبک از مناطق مختلف جهان از جمله بخش شمالی ایالات متحده، فیلیپین، اندونزی، شیلی، آرژانتین، مراکش و فرانسه برداشت می شود. شایع ترین گونه تجاری کاراگینان مورد استفاده Chondrus (Lamond, 2004) Gigartina و Eucheuma Crispus می باشد.

کاراگینان یک پلی ساکارید خطی با وزن ملکولی بالا، متشکل از واحدهای تکراری گالاكتوز و ۳-او-۶-انهیدرو گالاكتوز می باشد، به دو صورت سولفاته و غیر سولفاته است که به وسیله اتصالات گلیکوزیدی یک در میان (۱-۴)  $\beta$  به هم متصل شده اند (شکل ۲-۱). این دیمرها سپس از طریق اتصالات گلوکوزیدی (۱-۳)  $\alpha$  به یکدیگر متصل می شوند (Imeson, 2000).



شکل ۲-۱- باند گلیکوزیدی (۱-۴)  $\beta$  بین مونومرهای گالاكتوز و انهیدرو گالاكتوز در کاراگینان (Fisher, 2009)

برای ساختار ثانویه کاراگینان شکل فضایی صندلی<sup>۱</sup> پیشنهاد شده است، در این کنفورماتیون به دلیل کاهش نیروی دافعه‌ی بین اجزاء محوری پایداری مولکول بیشتر می شود (Therkelsen, 1993). گروههای سولفاته باردار تا حد زیادی مسئول اتصال آب، خواص ژل و تشکیل محلولهای با

<sup>1</sup> Chair conformation