

نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

سال ۳، شماره ۲ (مسلسل: ۹)، تابستان ۱۴۰۱

<https://science-journals.ir>

بررسی اثر نوع و غلظت امولسیون کننده‌های خوراکی بر پایداری محلول دهان‌شویه با رویکرد طراحی آزمایش

زهرا ملامحمدی، محمود پایه‌قدر*، عبدالمحمد عطاران، نیلوفر بهرامی‌پناه

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران

mpayehghafr@pnu.ac.ir and z.mola69@gmail.com

چکیده

هدف از انجام مطالعه حاضر، ارزیابی اثر نوع و غلظت امولسیون کننده‌های خوراکی بر پایداری محلول دهان‌شویه، به روش کدورت‌سنجی و با رویکرد طراحی آزمایش بوده است. این مطالعه به صورت تجربی و طراحی آزمایش در نرم‌افزار Design Expert انجام شده است. برای این منظور از گونه‌ای بومی از کتیرا به عنوان ماده طبیعی پایدارکننده استفاده شده است. همچنین نمونه دهانشویه از برند ایرانی موجود در بازار استفاده شده است. برای طراحی آزمایش از روش پاسخ سطح (RSM) استفاده شد و سه پارامتر pH، زمان اختلاط و نسبت ماده پلی‌ساکارید بر روی مقدار درصد افزایش کدورت سنجی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان که با استفاده از افزایش pH می‌توان مقدار پایداری دهانشویه مورد بررسی را به صورت چشمگیری افزایش داد.

کلمات کلیدی: امولسیون، پایدارکننده، دهانشویه، طراحی آزمایش.

مقدمه

امولسیون‌ها از جمله سیستم‌های کلوئیدی هستند که در محصولات طبیعی و نیز در فرآیند تولید گستره وسیعی از محصولات غذایی، دارویی و آرایشی به صورت یک بخش حضور داشته و یا اساساً کل ساختار محصول نهایی را تشکیل می‌دهند [۱، ۲]. امولسیون‌ها عبارتند از سیستم‌هایی کلوئیدی و هتروژن که شامل دو مایع غیر قابل امتزاج (معمولاً آب و روغن) بوده، به طوریکه یکی از فازها به صورت قطراتی با قطر بیش از 0.1 میکرون (فاز پراکنده) در مایع دیگر (فاز پیوسته) پراکنده است. امولسیون‌ها برحسب وضعیت پراکنش‌های فاز روغنی و آبی به دو دسته‌ی تکی^۱ (مستقیم، وارونه و چند لایه) و چندتایی^۲ تقسیم بندی می‌شوند [۳]. از جمله محدودیت‌های این سیستم‌ها، ناپایداری ترمودینامیکی آن‌ها است [۱، ۴]. در واقع به علت مثبت بودن انرژی آزاد گیبس، وجود نیروی کشش بین سطحی و اختلاف دانسیته بین دو فاز تماس آب و روغن نامطلوب بوده و سامانه امولسیون به راحتی و با گذر زمان شکسته شده و دو فاز می‌شود [۵].

امولسیون‌ها معمولاً به علت اختلاف دانسیته و نیروی کشش بین سطحی دو فازی می‌شوند، همچنین مشخص شده است فشار لاپلاس مخالف پایداری امولسیون‌های یگانه عمل می‌کند. اصولاً ناپایداری ترمودینامیکی ویژگی مشترک بین تمام امولسیون‌ها است [۶]. دلیل این امر آن است که برای تبدیل فصل مشترک مجزای بین دو فاز روغن و آب (صفحه‌ای مسطح) به فصل مشترک بین قطرات فاز پراکنده و پیوسته (جهت بیشتر نمودن سطح تماس بین دو فاز) در طی مرحله همگن‌سازی، نیروی محرکه‌ای به سیستم وارد می‌شود [۷].

در مطالعات اخیر، معمولاً تاثیر افزودن ترکیب‌های پروتئین-پلی‌ساکارید و یا مخلوط دو یا چند پلی‌ساکارید با نسبت‌های مشخص بر پایداری امولسیون‌ها در قالب سیستم‌های مدل و یا واقعی مورد بررسی قرار گرفته است [۷]. صمغ‌ها معمولاً دارای ساختار هیدروفیل بوده و با افزایش گرانیوی فاز پیوسته، به دام انداختن آب در یک شبکه سه بعدی و در نهایت کاهش تحرک قطرات فاز پراکنده باعث افزایش پایداری می‌شوند با وجود این خاصیت فعال‌کنندگی سطحی (قابلیت کاهش دادن کشش بین سطحی) این ترکیبات قابل توجه نبوده و نقش عمده‌ای در پایداری سازی بازی نمی‌کند [۸، ۹]. معمولاً تعداد اندکی از هیدروکلوئیدها دارای خاصیت

امولسیفایری و کاهش‌دهندگی کشش بین سطحی هستند و توانایی قرار گرفتن در میان سطح آب و روغن را به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی کمکی (استر و متیل یا باقی مانده پروتئین) دارند [۱۰]. تعیین ویژگی‌های رئولوژیک امولسیون‌ها نه تنها در محاسبات مربوط به پایداری دارای اهمیت است، بلکه در مواردی مثل طراحی دستگاه‌ها و تجهیزات از جمله پمپ‌ها و لوله‌ها و تعیین و شناخت تقلبات و کنترل کیفیت و فرمولاسیون تولید محصولات جدید عملگرا نقش ویژه‌ای ایفا می‌کنند [۱۱]. در این بین بررسی توزیع اندازه ذرات به دلیل تأثیر بر میان‌کنش بین ذرات و نیز خصوصیات رئولوژیک نمونه‌ها و به دنبال آن تأثیر بر پایداری و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی امولسیون‌ها بسیار حائز اهمیت است [۱۲]. هدف اصلی این مطالعه، انجام یک پژوهش تجربی جهت بررسی پایداری‌سازی دهانشویه‌ها با استفاده از امولسیفایرها است. همچنین به منظور تعیین سازوکارهای پایداری‌سازی و دو فاز شدن، بررسی ویژگی‌های رئولوژیک، شاخص‌های توصیف‌کننده اندازه ذرات، اندازه‌گیری کشش بین سطحی به عنوان اهداف بعدی این پژوهش تعیین شد.

۲. مواد و روش‌ها

ماده‌های مورد استفاده در این مطالعه همگی از درجه‌های معتبر آزمایشگاهی مخصوص کارهای تحقیقاتی تهیه شده‌اند. برای همین منظور پیش از انجام آزمایشات نیازی به پیش‌تصفیه نداشتند. ماده‌های مورد استفاده شامل موارد زیر است:

• آب مقطر، شرکت زلاب با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، • اسید هیدروکلریک با خلوص ۹۸ درصد
مرک آلمان، • سدیم هیدروکسید مرک آلمان با خلوص ۹۸ درصد، • سدیم کازینات سیگما
آلدریج آمریکا با خلوص ۹۸ درصد، • سدیم آزید مرک آلمان با خلوص ۹۹ درصد، • کتیرای
بومی ایران تهیه شده از عطاری‌های سطح شهر.

همچنین تجهیزات دستگاهی مورد استفاده در این مطالعه شامل موارد: کدورت‌سنج ساخت شرکت لایباند آلمان، همزن مغناطیسی، شیشه‌آلات آزمایشگاهی شامل (بشر، ارلن، پیپت، بالن ژوزه، استوانه مدرج و غیره)، هیتر آزمایشگاهی و pH متر رومیزی هستند.

۱-۲. عصاره‌گیری

عصاره کتیرا، به جهت غیرسمی و قابل استفاده بودن در دهانشویه‌ها، برای ماده امولسیفایر مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های کتیرا، تراویده از گونه آستراگالوس فلوکوسوس از عطاری‌های سطح شهر جمع‌آوری شد. پودر سدیم کازینات، سدیم‌آزید، به دلیل خاصیت ضد میکروبی و نگهدارندگی آن به نمونه‌های دیسپرسیون اضافه شد. دیگر مواد شیمیایی، سدیم

هیدرواکسید، اسید کلریدریک بود. همچنین روغن آفتابگردان به صورت تجاری از سوپر مارکت تهیه شد.

از طریق حل کردن ۱ گرم پودر کل صمغ در ۹۹ گرم آب دیونیزه با استفاده از همزن مگنت‌دار با حسگر دمایی در مدت زمان ۲ ساعت، در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد و پراکنش ۱ درصد وزنی/وزنی، آماده‌سازی فاز محلول و نامحلول عصاره کنیرا صورت گرفت. سپس برای آبیگری کامل پلیمر، به مدت زمان ۱۸ ساعت در دمای یخچال ماند. به جهت جداسازی دو جز، پراکنش حاصل در ۱۰۰۰۰ g به مدت زمان ۱ ساعت، در دمای ۴ درجه سانتیگراد سانتریفوژ شد، فاز روپی و زیری هر کدام جداگانه منجمد و سپس به وسیله دستگاه خشک کن انجمادی خشک شد.

امولسیون روغن در آب ۱۰٪/وزنی/وزنی، به صورت ۱۰ گرم فاز روغنی در ۹۰ گرم پراکنش کنیرا با همگن‌ساز آزمایشگاهی به مدت زمان ۱۵ دقیقه مخلوط و در مدت آماده‌سازی جهت جلوگیری از افزایش دما، ظرف تهیه امولسیون با یخ پوشیده شد. جهت تنظیم pH، رقت‌های گوناگونی از HCl و NaOH مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش نسبت‌های گوناگون از پروتئین به پلی‌ساکراید (۵، ۱۲/۵ و ۲۰ درصد) با غلظت کل دو بیوپلیمر ۰/۹٪/وزنی به کار گرفته شد. به همین جهت در ابتدا از پراکنش سدیم کازئینات (VPH) با روغن، امولسیون اولیه (توراکس دور ۱۳۵۰۰ به مدت زمان ۱۰ دقیقه) تشکیل شد پس از آن، دیسپرسیون کنیرا (VPH) به آن اضافه و با اولتراتوراکس دور ۱۳۵۰۰ به مدت زمان ۵ دقیقه مخلوط گردیده و امولسیون نهایی تشکیل شد. برای سنجش پایداری امولسیون از روش کدورت‌سنجی استفاده شد.

۲-۲. طراحی آزمایش

طراحی آزمایش با استفاده از روش CCD برای یافتن تأثیرهای متقابل متغیرها و تعیین پارامترهای بهینه مورد استفاده قرار گرفت. در فرآیندهای بهینه‌سازی، فاکتورهای انتخابی توسط مدل‌های خطی یا درجه دوم به هم ربط داده می‌شوند. در مدل درجه دو که شامل مدل خطی نیز می‌شود، پاسخ و متغیرها توسط معادله (۱) با هم در ارتباطند [۱۳].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^p \beta_{ii} X_i^2 \quad (1)$$

که در آن Y پاسخ فرآیند، β_0 نشان دهنده میانگین کلی پاسخ‌ها، β_i نشان دهنده اثر اصلی هر متغیر و β_{ij} نشان دهنده اثرهای دوتایی متغیرها و β_{iii} نشان دهنده اثرهای درجه دوم هر کدام از متغیرها است. برای انطباق دادن یک چند جمله‌ای درجه دوم در معادله بالا هر متغیر باید در بیشتر از دو سطح تغییر کند و بنابراین کمترین سه سطح بالا، میانه و پایین که با +۱، ۰ و -۱ مورد نیاز است.

۳. نتایج و بحث

تاثیر فاکتورهای مختلفی مانند نسبت پلی‌ساکارید، زمان اختلاط و pH بر درصد افزایش کدورت مورد بررسی قرار گرفت و تمام این پارامترها با استفاده از طراحی آزمایش با روش پاسخ سطح و نرم افزار Design-Expert بهینه‌سازی شدند. بازه داده‌های مذکور برای طراحی آزمایش در جدول (۱) و پاسخ‌های وارد شده در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۱- بازه داده‌های مورد بررسی بر درصد افزایش کدورت برای استفاده از طراحی آزمایش

متغیر	واحد	طول گام	بازه
نسبت پلی‌ساکارید	% W/W	۷/۵	۵ تا ۲۰
زمان اختلاط	Min	۱۵	۱۵ تا ۴۵
pH	---	۱	۶ تا ۸

جدول ۲- جدول نهایی طراحی آزمایش به همراه پاسخ های وارد شده

Response 1 K %	Factor 3 C:pH	Factor 2 B:time min	Factor 1 A:N Poly w/w	Run	Std
۲۷,۱۸	۷	۳۰	۱۲,۵	۱	۱۷
۲۰,۹۲	۷	۳۰	۲۰	۲	۱۰
۲۳,۰۹	۷	۳۰	۱۲,۵	۳	۲۰
۲۲,۷۱	۷	۳۰	۱۲,۵	۴	۱۶
۱۶,۸۹	۶	۴۵	۵	۵	۳
۲۵,۱۹	۷	۳۰	۱۲,۵	۶	۱۹
۴۱,۱۸	۸	۴۵	۵	۷	۷
۲۰,۴۱	۷	۱۵	۱۲,۵	۸	۱۱
۳۴,۷۸	۸	۱۵	۵	۹	۵
۱۴,۰۷	۶	۱۵	۲۰	۱۰	۲
۲۶,۷۲	۷	۳۰	۱۲,۵	۱۱	۱۵
۳۰,۱۲	۸	۳۰	۱۲,۵	۱۲	۱۴
۱۵,۴۷	۶	۱۵	۵	۱۳	۱
۳۵,۵	۸	۴۵	۲۰	۱۴	۸
۲۹,۷۱	۷	۳۰	۵	۱۵	۹
۲۶,۴۵	۷	۳۰	۱۲,۵	۱۶	۱۸
۲۸,۸۴	۷	۴۵	۱۲,۵	۱۷	۱۲
۲۲,۸۵	۶	۳۰	۱۲,۵	۱۸	۱۳
۲۸,۷	۸	۱۵	۲۰	۱۹	۶
۲۱,۱۴	۶	۴۵	۲۰	۲۰	۴

پس از آنالیز نتایج حاصل از راندمان آزمایش های نهایی توسط نرم افزار، آنالیز آماری مدل ها به صورت جدول ارائه می شود. نرم افزار مدلی را پیشنهاد می کند که دارای بیشترین درجه و همچنین ضریب همبستگی بالاتر باشد، که در این تحقیق نرم افزار، مدل درجه دو (Quadratic) را در نظر گرفته است.

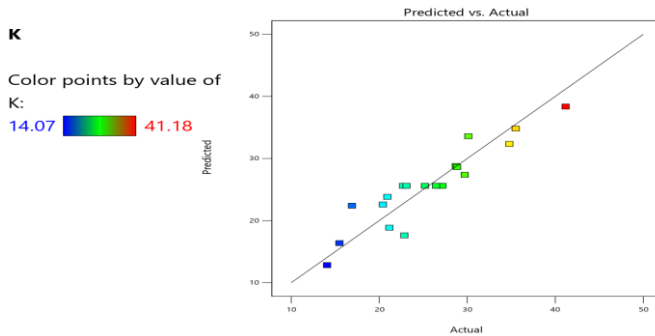
شکل ۱ نشان دهنده تفاوت نتایج تجربی و نتایج پیش بینی شده توسط روش RSM در نرم افزار است. همان طور که مشاهده می شود، نتایج دارای توزیع قابل قبولی است. نتایج تجربی، با نتایج به دست آمده (تخمینی از روش سطح پاسخ) دارای تطابق مناسبی هستند، این موضوع بیان می کند که نتایج پیش بینی شده توسط نرم افزار معتبر است، زیرا با نتایج تجربی همخوانی مناسبی دارند.

نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

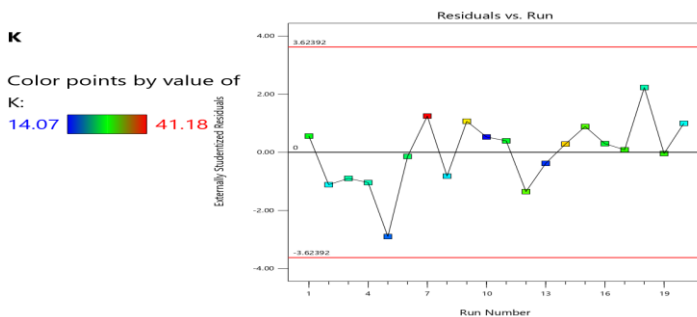
سال ۳، شماره ۲ (مسلسل: ۹)، تابستان ۱۴۰۱

<https://science-journals.ir>

چگونگی تعداد آزمایش‌های لازم برای بررسی میزان درصد کدورت‌سنجی در شکل (۲) نشان داده شده است. در صورت صحت مدل، نقاط باید یک خط افقی را دنبال کنند. انتظار می‌رود حتی زمانی که داده‌ها نرمال هستند، کمی پراکندگی در نقاط دیده شود. در صورت مشاهده الگوی شبیه به S در داده‌ها، تبدیل پاسخ ممکن است آنالیز بهتری را ارائه دهد. خوشبختانه در این نمودار الگویی شبیه به S دیده نمی‌شود و این به معنای آن است که تبدیل پاسخ نیاز نیست.



شکل ۱. تفاوت در میزان واقعی و نظری پیش‌بینی درصد کدورت‌سنجی



شکل ۲. تعداد آزمایش‌های لازم برای بررسی میزان درصد کدورت‌سنجی

در صورتی که دنباله زمانی که در آن داده‌ها جمع‌آوری شده‌اند معلوم باشد، رسم نمودار باقیمانده‌ها در برابر ترتیب زمان آزمایش‌ها می‌تواند مفید باشد. اگر این نمودار طرح خاصی نداشته باشد، مبین فرض وجود استقلال است. در صورتی که مانده‌ها در برابر زمان سیر افزایشی داشته باشد، نشان دهنده آن است که واریانس‌ها ثابت نبوده و به مرور زمان افزایش می‌یابد. عدم وجود طرح خاص و همچنین سیر صعودی یا نزولی نسبت به زمان بیانگر استقلال داده‌ها و ثابت بودن واریانس است. در بخش بررسی اثرات متقابل، پارامترها و متغیرهای مستقل مطالعه حاضر دو به دو نسبت به هم بر اساس درصد کدورت‌سنجی بررسی شد. به‌عنوان مثال در مرحله اول تاثیر همزمان زمان اختلاط و pH، زمان اختلاط و نسبت پلی‌ساکارید بر روی درصد کدورت‌سنجی آورده شده است، که در شکل‌های (۳) الی (۵) نشان داده شده است.

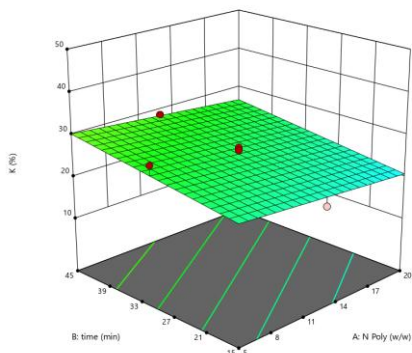
Factor Coding: Actual

3D Surface

K (%)
Design Points:
● Above Surface
○ Below Surface
14.07 41.18

X1 = A
X2 = B

Actual Factor
C = 7



شکل ۳. تاثیر همزمان زمان اختلاط و نسبت پلی‌ساکارید بر درصد کدورت‌سنجی

Factor Coding: Actual

K (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

14.07 41.18

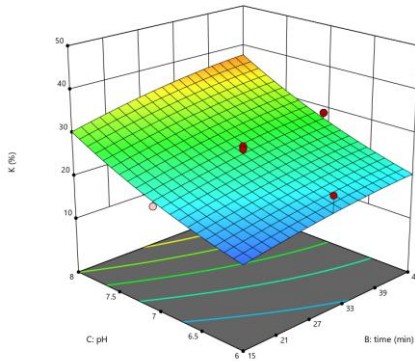
X1 = B

X2 = C

Actual Factor

A = 12.5

3D Surface



شکل ۴. تاثیر همزمان زمان اختلاط و pH بر درصد کدورت سنجی

Factor Coding: Actual

K (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

14.07 41.18

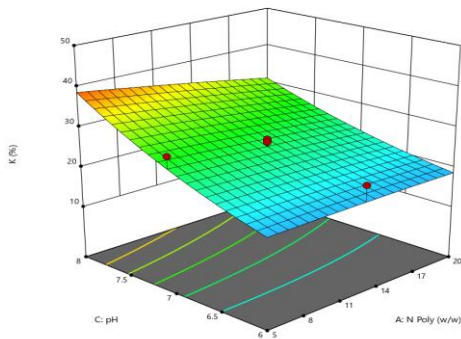
X1 = A

X2 = C

Actual Factor

B = 30

3D Surface



شکل ۵- تاثیر همزمان pH و نسبت پلی ساکارید بر درصد کدورت سنجی

همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین تاثیر همزمان دو پارامتر مربوط به pH و مقدار نسبت پلی‌ساکارید است و تاثیر زمان اختلاط نسبت به سایر فاکتورها کمتر است. این موضوع به این سبب است که بیشترین مقدار درصد کدورت در قله‌های نمودار برهمکنش pH و نسبت پلی‌ساکارید مشخص شده است.

منابع و مأخذ

- [1] S. Akbari, Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review, (2018).
- [2] Y. Yamashita, R. Miyahara, K. Sakamoto, Emulsion and Emulsification Technology, 2017, pp. 489-506.
- [3] M. Marhamati, G. Ranjbar, M. Rezaie, Effects of Emulsifiers on the Physicochemical Stability of Oil-in-water Nanoemulsions: A Critical Review, Journal of Molecular Liquids, 340 (2021).
- [4] S. Gasic, B. Jovanovic, J. S, The stability of emulsions in the presence of additives, Journal of the Serbian Chemical Society, 67 (2002).
- [5] H. Zhao, L. Ge, T. Petry, Y.-Z. Sun, Effects of chemical stabilizers on an expansive clay, KSCE Journal of Civil Engineering, 18 (2014) 1009-1017.
- [6] D. Gowda, N.K. Sarathchandraprakash, C. Mahendra, P. S J, K. Manra, U.V. Babu, Emulsions and Emulsifiers - A Review, Asian J Exp Chem, 8 (2013) 30-45.
- [7] L. Cassidy, Food emulsifier fundamentals, INFORM: International News on Fats, Oils, and Related Materials, 27 (2016) 10-16.
- [8] A. Santamaria-Echart, I. Fernandes, S.C. Silva, S. Rezende, G. Colucci, M. Dias, M. Barreiro, New Trends in Natural Emulsifiers and Emulsion Technology for the Food Industry, 2021.
- [9] L.V. Tereshchuk, K. Starovoytova, O.A. Ivashina, Practical aspects of the use of emulsifiers in manufacturing emulsion fat-and-oil products, Foods and Raw materials, 6 (2018) 30-39.

- [10] L. Tereshchuk, K. Zagorodnikov, K. Starovoitova, P. Viushinskij, Physical and Chemical Parameters of Emulsifiers and Their Effect on the Process of Food Emulsion Formation, Food Processing: Techniques and Technology, 51 (2022) 915-929.
- [11] L. Gomes, C. Silva, C. Simões, Demystifying Emulsifiers as Additives through Molecular Gastronomy: A Contribution to Rise Consumer's Sovereignty, 2021.
- [12] S. Baker, Maximizing the use of food emulsifiers, (2010).
- [13] R. Snee, Experimental Designs for Quadratic Models in Constrained Mixture Spaces, Technometrics, 17 (1975) 149-159.