



## بررسی تاثیر امواج فراصوت بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوپلیمرها

سارا هدایتی<sup>1</sup>، فخری شهیدی<sup>2</sup>

1- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

2- استاد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

sara\_hedayatii@yahoo.com

### چکیده

استفاده از امواج فراصوت به دلیل کارایی، کوتاهی زمان فرآیند و صرفه جویی در مصرف انرژی در صنایع غذایی رو به گسترش است. کاربرد امواج فراصوت در اصلاح بیوپلیمرها نیز به عنوان جایگزین مناسبی برای اصلاح شیمیایی در سال های اخیر بسیار مورد توجه واقع شده و به منظور اصلاح پلی ساکاریدهایی مثل دکستران، زانتان، کاراگینان، کیتوزان، پکتین و نشاسته به کار رفته است. امواج فراصوت می توانند بر ویژگی های عملکردی، جرم مولی و وزن مولکولی بیوپلیمرها تاثیر بگذارند. امواج فراصوت از طریق کاویتاسیون، ایجاد حرارت، هم زدن دینامیکی، تنش برشی و ایجاد اغتشاش منجر به تغییرات شیمیایی و فیزیکی از جمله ایجاد حفره، تخریب مولکول ها، تخریب شیمیایی با ایجاد رادیکال های هیدروکسیل در بیوپلیمرها می شوند. نوع تغییر ایجاد شده به زمان، دما، توان، فرکانس، نوع فراصوت، نوع حلال، غلظت محلول حاوی پلیمر و تفاوت های گیاهشناسی بستگی دارد.

واژه های کلیدی: امواج فراصوت، بیوپلیمر، خصوصیات فیزیکوشیمیایی، کاویتاسیون

### مقدمه

امروزه تمایل به استفاده از مواد با منشا گیاهی و محصولات طبیعی به دلیل سازگاری با محیط زیست، غیرسمی بودن، ایمن بودن، قیمت مناسب و در دسترس بودن افزایش یافته است. صمغ ها و موسیلاژها از پلیمرهای طبیعی هستند که توجه زیادی را به خود منعطف ساخته و کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی یافته اند. این بیوپلیمرها خواص عملکردی متعددی دارند و می توان به عنوان افزایش دهنده ویسکوزیته، پایدارکننده، بهبود دهنده بافت، امولسیون کننده، سوسپانسیون کننده، ژل دهنده و اتصال دهنده در بسیاری از محصولات غذایی مورد استفاده واقع شوند. اما ضعف ها و ویژگی های نامطلوبی نیز در این پلیمرهای طبیعی مشاهده می شود که کاربرد آن ها را در بسیاری از محصولات غذایی محدود می سازد بنابراین باید آن ها را اصلاح نمود. یکی از روش های نوین اصلاح بیوپلیمرها استفاده از امواج فراصوت است. امواج فراصوت امواج صوتی با فرکانسی بالاتر از آستانه شنوایی انسان (حدود 20 کیلوهرتز) هستند بنابراین انسان قادر به تشخیص آن نمی باشد. فراصوت از تکنولوژی های غیر حرارتی نوین است که استفاده از آن در صنایع غذایی رو به گسترش است زیرا فرآیندی کارا و با مصرف انرژی پایین است و به زمان کوتاهی نیاز دارد و به منظور آنالیز، فرآوری و اصلاح محصولات غذایی استفاده می شود. براساس دامنه فرکانس، امواج فراصوت کاربردهای مختلفی در صنایع غذایی دارند. از فراصوت با فرکانس بالا که در دامنه 100 KHz تا 1 MHz است در روشهای آنالیز غیر تخریبی مواد غذایی برای ارزیابی کیفی و کنترل فرآیند استفاده می شود و از فراصوت در دامنه 16 تا 100 KHz به منظور اعمال فرآیند بر مواد غذایی استفاده می شود. از کاربردهای تشخیصی فراصوت در صنایع غذایی می توان به تعیین ترکیبات و تشخیص میزان رسیدگی محصولات تخمیری، کنترل ترکیبات موجود در میوه ها و سبزیجات، تشخیص بافت پنیر در طی رسیدن و کشف تقلبات در محصولاتی مثل عسل اشاره نمود. همچنین از فراصوت توان بالا تاکنون در فرآیند استریلیزاسیون، انجماد، هموژنیزاسیون، کریستالیزاسیون، هواگیری، خشک کردن، استخراج، فیلتراسیون، ترد کردن گوشت و دپلمیریزه کردن استفاده شده است. کاربرد فراصوت در اصلاح بیوپلیمرها نیز از کاربردهای مهم و نوین فراصوت در صنایع غذایی است. در اثر اعمال فراصوت، سیکل های انقباضی و انبساطی در ماده غذایی ایجاد می شود. در چرخه انقباضی فشار مثبت و در چرخه انبساطی فشار منفی ایجاد می شود و مولکول ها از هم دوز می شوند و اگر فاصله مولکول ها از حد بحرانی بیشتر شود حباب هایی در ماده ایجاد می شود که این پدیده کاویتاسیون نامیده می شود. در اثر ترکیدن حباب های کاویتاسیون ساختار ماده غذایی سست می شود و شکاف ها و حفراتی در ماده بیولوژیکی ایجاد می شوند و ساختار ماده را ضعیف می کند و در صورت استفاده در حد مطلوب می توانند منجر به بهبود ویژگی های ماده غذایی شوند و خواصی همچون جذب آب را در هیدروکلوئیدها افزایش دهد.

### تاثیر امواج فراصوت بر نشاسته

نشاسته مهمترین کربوهیدرات مصرفی در محصولات غذایی محسوب می شود اما استفاده از نشاسته های طبیعی، به دلیل ویژگی های عملکردی ضعیف، در صنعت غذا محدود است و معمولاً از نشاسته های اصلاح شده در محصولات غذایی استفاده می شود. نشاسته های اصلاح شده در صنایع غذایی معمولاً به روش شیمیایی اصلاح شده اند اما تحقیقات نشان داده که می توان از اصلاح فیزیکی نیز به عنوان

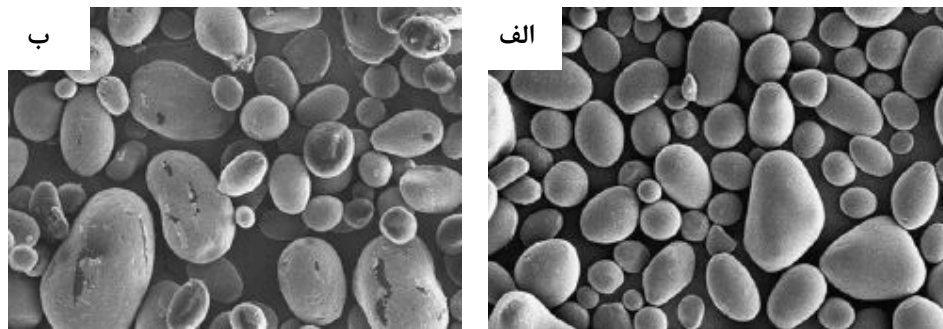


یک فرآیند ایمن در اصلاح نشاسته استفاده نمود. اصلاح فیزیکی می تواند ویژگی هایی مثل حلالیت، ویسکوزیته، میزان تورم، ویژگی های خمیری شدن و هضم پذیری نشاسته را به میزان مطلوبی برساند. در سال های اخیر تاثیر امواج فراصوت بر نشاسته مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شده اصلاح نشاسته با امواج فراصوت می تواند جایگزین مناسبی برای روش های اصلاح شیمیایی نشاسته باشد و بر ویژگی های فیزیکوشیمیایی سوسپانسیون نشاسته تاثیر گذارد است. تیمار فراصوت می تواند بر دیسپرسیون گرانول های نشاسته و یا بر خمیر نشاسته اعمال شود.

فراصوت می تواند به طرق مختلف بر ویژگی های فیزیکوشیمیایی نشاسته تاثیر بگذارد که عبارتند از ایجاد حفره در گرانول های نشاسته، تخریب مولکول های نشاسته، تخریب شیمیایی با رادیکال های هیدروکسیل و محلول شدن گرانول های نشاسته.

امواج فراصوت پیوند C-C نشاسته را تخریب می کند و منافذ و سوراخ های مخروطی شکلی روی سطح یا درون گرانول نشاسته ایجاد می شود و با افزایش مدت زمان اعمال فرآیند شدت صدمات وارده به گرانول افزایش می یابد. هرچه غلظت سوسپانسیون نشاسته بیشتر باشد میزان آسیب گرانول ها کمتر خواهد بود. نوع تغییر ایجاد شده و میزان صدمه ای که به گرانول وارد می شود به طرز معنی داری تحت تاثیر زمان، دما، توان، فرکانس اعمال فرآیند فراصوت، غلظت سوسپانسیون نشاسته و تفاوت های گیاهشناسی می باشد. در اثر ایجاد این شکاف ها و منافذ سطح ویژه گرانول های نشاسته نیز زیاد می شود. ویسکوزیته و پایداری حرارتی نشاسته تیمار شده با امواج فراصوت نیز به طور معنی داری زیاد می شود که احتمالاً به علت تولید گروه های جدید و ایجاد اتصالات عرضی در طی تجزیه ماکرومولکول هاست. تیمار فراصوت منجر به افزایش میزان تورم و حلالیت شد. کاهش دمای خمیری شدن و افزایش ویسکوزیته اوج بود.

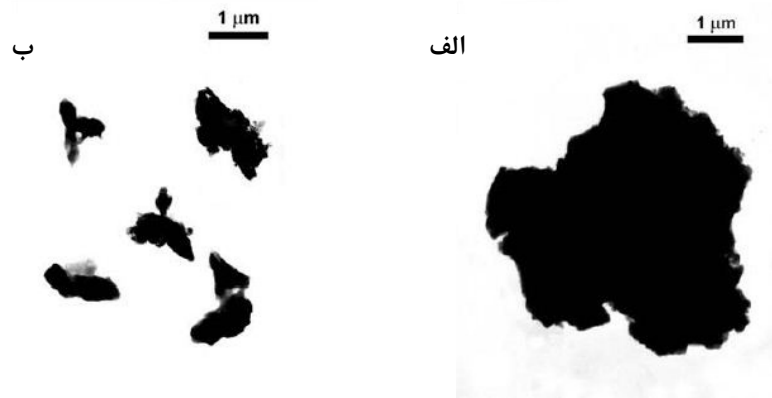
کنترل ویسکوزیته در نشاسته زلاتینه شده از کاربردهای مهم امواج فراصوت است. در غلظت های بالای نشاسته (30-20%) می توان با استفاده از تیمار فراصوت ویسکوزیته را کاهش داد و ژل را به مایع تبدیل نمود.



شکل 1- تاثیر امواج فراصوت بر گرانول های نشاسته سیب زمینی: (الف) کنترل، (ب): تیمار شده با فراصوت

#### تاثیر امواج فراصوت بر پکتین

پکتین یک پلی ساکارید ساختاری است که در همه گیاهان یافت می شود و به عنوان یک افزودنی طبیعی در بسیاری از محصولات غذایی استفاده می شود اما به دلیل وزن مولکولی بالا، نمی تواند در روده تجزیه شود، به همین دلیل معمولاً از پکتین های اصلاح شده در محصولات غذایی استفاده می شود. یکی از روش های نوین اصلاح پکتین استفاده از تیمار فراصوت است. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، اسپکتروسکوپی مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته ای و رنومتر برای بررسی تاثیر فراصوت بر پکتین استفاده شده و نتایج حاکی از این است که وزن مولکولی پکتین در اثر اعمال تیمار فراصوت کاهش می یابد و مدت زمان فرآیند نقش مهمی در میزان تاثیر آن دارد. نتایج اسپکتروسکوپی مادون قرمز نشان داد که فراصوت منجر به کاهش درجه متیلاسیون پکتین می شود. ساختار پکتین تحت تاثیر فراصوت قرار نمی گیرد اما ویسکوزیته شدیداً کاهش می یابد.



شکل 2- تاثیر امواج فراصوت بر پکتین (الف) کنترل، (ب) تیمار شده با فراصوت

### تاثیر امواج فراصوت بر کاراگینان

کاراگینان یک پلی ساکارید سولفات و آنیونی است که از جلبک دریایی قرمز استخراج می شود و کاربرد گسترده ای در صنایع غذایی دارند. معمولاً برای ایجاد ژل کاراگینان دیسپرسیونی از پودر کاراگینان و آب را حرارت می دهند اما تحقیقات نشان داده که با استفاده از امواج فراصوت می توان بدون نیاز به تیمار حرارتی از کاراگینان ژل تهیه نمود. استفاده از امواج فراصوت باعث افزایش قدرت ژل و پارامترهای بافتی می شود اما با اعمال طولانی مدت فرآیند فراصوت قدرت ژل کم می شود و ژل حاصل سفتی، پیوستگی، قابلیت جویدن و مدول یانگ کم می شود. احتمالاً تیمار فراصوت باعث تخریب جزئی رشته های کاراگینان می شود و باعث ایجاد اتصالات بین رشته ها می شود و یک شبکه پیوسته ایجاد می شود. ژل های حاصل از تیمار فراصوت در مقایسه با ژل های حاصل از دیسپرسیون حرارت داده شده سفتی کمتری دارد اما این اختلاف کم است و می تواند براساس نتایج، تیمار فراصوت روشی کارا در ایجاد ژل کاراگینان است و اگر به مدت زمان، دما و توان بهینه اعمال شود می تواند جایگزین مناسبی برای تیمار حرارتی باشد.

### تاثیر امواج فراصوت بر سلولز

سلولز جزء اصلی دیواره سلولی گیاهان است بنابراین فراوانترین بیوپلیمر محسوب می شود و به دلیل ویژگی های مکانیکی منحصر به فرد و تجدید پذیر بودن در بسیاری از صنایع از جمله داروسازی، تولید کاغذ، پارچه بافی و صنایع غذایی کاربرد دارد. اما این پلی ساکارید وزن مولکولی بالایی دارد و نامحلول در آب می باشد که کاربرد آن را محدود ساخته است. می توان با استفاده از تیمارهای مختلف زنجیره سلولز را شکست و وزن مولکولی آن را کاهش داد. استفاده از امواج فراصوت نیز در شکستن ساختار سلولز موثر است و می توان با استفاده از تیمار فراصوت سلولز را اصلاح نمود. امواج فراصوت منجر به شکسته شدن پیوندهای گلیکوزیدی می شوند و وزن مولکولی سلولز را کاهش می دهد و واحدهای پلیمری کوتاهتری ایجاد می کند. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داده که فراصوت منجر به کوچکتر شدن ذرات سلولز می گردد. این تیمار هیچ تاثیر سوئی بر سلولز ندارد و منجر به بروز واکنش های شیمیایی نامطلوب نمی گردد بنابراین می توان از آن برای اصلاح سلولز بهره مند شد.

### تاثیر امواج فراصوت بر هیدروکسی پروپیل متیل سلولز

هیدروکسی پروپیل متیل سلولز از مشتقات سلولز می باشد که گروه های متیل و هیدروکسی پروپیل به ساختار آن اضافه شده اند. در گروه های متیلی نواحی هیدروفوب و گروه های هیدروکسی پروپیل هیدروفیل هستند که باعث می شوند هیدروکسی پروپیل متیل سلولز به عنوان یک سورفاکتانت عمل کند. با افزایش میزان درجه جایگزینی میزان آبگریزی و در نتیجه فعالیت سطحی پلیمر افزایش می یابد. اتصالات هیدروفوب مسئول ایجاد ژل پی از اعمال حرارت بر هیدروکسی پروپیل متیل سلولز هستند. امواج فراصوت می توانند باعث شوند که دیسپرسیون آب- هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در دمای کمتری محلول شود و وزن مولکولی و ویسکوزیته این پلی ساکارید نیز در اثر اعمال فراصوت کاهش می یابد و جذب آب بالا می رود. برش و حرارت نقطه ای ایجاد شده در اثر ترکیب حباب های کائوتاسیون بر ساختار هیدروفوبیک هیدروکسی پروپیل متیل سلولز تاثیر می گذارد و جذب آب آن را تسهیل می نماید.



ثعلب یکی از پلی ساکاریدهای محلول در آب است که وزن مولکولی بالایی دارد و برای بهبود ویسکوزیته، تولید ژل و افزایش پایداری و قوام در فرمولاسیون محصولات غذایی استفاده می شود. تحقیقات نشان داد که تیمار فراصوت منجر به کاهش ویسکوزیته ظاهری، ضریب قوام، مدول افت و نگهداری می شود که تغییرات ایجاد شده می تواند به دلیل افزایش اتصالات هیدروفوبیک بوده است

#### نتیجه گیری

پلیمرهای طبیعی مزایای زیادی نسبت به مواد سنتزی دارند زیرا مقرون به صرفه، در دسترس و غیر سمی، زیست تخریب پذیر، سازگار با محیط زیست می باشد اما این مواد معایب و نقاط ضعفی از جمله وزن مولکولی بالا و سرعت کنترل نشده جذب آب دارند که باید با انجام اصلاحات شیمیایی و فیزیکی بر این مشکلات غلبه نمود و منجر به افزایش کارایی و پتانسیل استفاده از آن ها شد. تیمار فراصوت یک روش فیزیکی کارا و موثر در اصلاح بیوپلیمرهاست که می تواند منجر به بهبود خواص عملکردی آن ها شود و تاکنون تأثیر سوئی از آن گزارش نشده است. در نتیجه و در آینده نزدیک استفاده از هیدروکلونیدهای طبیعی که با استفاده از این تیمار فیزیکی اصلاح شده اند در محصولات غذایی بیش از پیش مورد توجه قرار خواهد گرفت.

#### منابع

- Awad, T.S., Moharram, H.A., Shaltout, O.E., Asker, D., Youssef, M.M. (2012). Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, 48, 410–427.
- Azizi, R., Farahnaky, A. (2013). Ultrasound assisted cold gelation of kappa carrageenan dispersions. *Carbohydrate Polymers* 95, 522– 529.
- Camino, N.A., Perez, O.E., Pilosof, A. M. (2009). Molecular and functional modification of hydroxypropyl methyl cellulose by high-intensity ultrasound. *Food Hydrocolloids* 23, 1089–1095.
- Huang, Q., Li, L., Fu, X. (2007). Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. *Starch/Stärke*, 59, 371–378.
- Iida, Y., Tuziuti, T., Yasui, K., Towata, A., Kozuka, T. (2008). Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 140–146.
- Karaman, S., Yilmaz, M.T., Ertugay, M.F., Baslar, M., Kayacier, A. (2012). Effect of ultrasound treatment on steady and dynamic shear properties of glucomannan based salep dispersions: Optimization of amplitude level, sonication time and temperature using response surface methodology *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 928–938.
- Soria, A. C., Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in Food Science & Technology* 21, 323-331.
- Wong, S.S., Kasapis, S., Tan, Y.M. (2009). Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 77, 280–287.
- Zhu, J., Li, L., Chen, L., Li, X. (2012). Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. *Food Hydrocolloids*, 29, 116-122.