

DOI: 10.22034/fr.2021.34541.1683

تأثیر پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک بر خصوصیات ساختاری و فیزیکی صمغ عربی

سپیده امیرآبادی^۱، جعفر محمد زاده میلانی^{۲*} و فرشاد صحبت زاده^۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۴/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۸/۷/۳۰

^۱ دانشجوی دکتری، تکنولوژی علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

^۳ استاد گروه فیزیک اتمی و مولکولی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران

* مسئول مکاتبه: Email: jmilany@yahoo.com

چکیده

زمینه مطالعاتی: فرآیند پلازما قابلیت اصلاح ساختار صمغ عربی را داشته و در نتیجه باعث تغییر ویژگی‌های آن می‌گردد. **هدف:** بررسی تغییرات ساختاری، رئولوژیکی و فیزیکی صمغ عربی تحت تأثیر تیمار پلازما بود. **روش کار:** صمغ عربی به مدت ۱۰ دقیقه تحت تأثیر پلازما تخلیه سد دی‌الکتریک هوا قرار گرفت و سپس تغییرات ساختاری، آبدوستی، ریخت‌شناسی، رئولوژیکی، و رنگ نمونه تیمار شده با صمغ طبیعی (شاهد) مقایسه شد. **نتایج:** در مقایسه با صمغ عربی طبیعی، تغییراتی در طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه تیمار شده مشاهده گردید که مشهودترین تغییرات مربوط به محدوده عدد موجی $1750-1200\text{ cm}^{-1}$ بود. تیمار پلازما تأثیری بر ساختار آمورف صمغ عربی نداشت. سطح پودرها پس از تیمار پلازما ناهموارتر شدند. داده‌های زاویه تماس آب نشان داد تیمار پلازما قادر به تبدیل طبیعت فوق آبدوست صمغ عربی به آب‌گریز است. نتایج آزمون رفتار جریان نشان داد ویسکوزیته ظاهری محلول صمغ طبیعی و تیمار شده با افزایش سرعت برشی کاهش یافت که این نتایج بیانگر رفتار شل شونده با برش نمونه‌ها بود. مدل پاورلا، با ضریب تبیین بالایی نسبت به مدل سیسکو، مدل مناسب‌تری برای توصیف رفتار جریان محلول صمغ عربی طبیعی و تیمار شده بود. ویسکوزیته ظاهری محلول صمغ تیمار شده به‌طور معنی‌داری ($P < 0/05$) در سرعت برشی ثابت (50 s^{-1}) در محلول تهیه شده با صمغ تیمار شده بالاتر از صمغ طبیعی بود. تیمار پلازما باعث تغییر معنی‌دار ($P < 0/05$) رنگ صمغ تیمار شده گردید. **نتیجه‌گیری کلی:** در مجموع می‌توان نتیجه گرفت، تیمار پلازما فرآیندی کارآمد در اصلاح صمغ عربی با حفظ ساختار اصلی آن می‌باشد و در نتیجه باعث افزایش آب‌گریزی و ویسکوزیته صمغ عربی می‌گردد.

واژگان کلیدی: پلازما، تخلیه سد دی‌الکتریک، صمغ عربی، طیف‌سنجی مادون قرمز، رفتار جریان

مقدمه

استرس (مانند خشکی، گرما) و آسیب‌دیدگی قرار می‌گیرد، ترشح می‌شود (ما و همکاران ۲۰۱۰). این صمغ هیبرید پروتئین-آرابینوگالاکتان است، که حضور بخش پروتئینی در کنار بخش کربوهیدراتی باعث ویژگی

صمغ عربی ماده مترشح از درخت آکاسیا گونه‌های سیال و سنگال می‌باشد که از مناطق خشک جمع‌آوری می‌گردد. این صمغ در شرایطی که درخت آکاسیا تحت

آمفیفیلک آن گردیده است. از نظر ساختاری، ساختار دیسک مانند آن شامل واحدهای گالاکتوپیرانوز در زنجیره اصلی و زنجیره جانبی است (دیکینسون ۲۰۰۳). این صمغ در تهیه امولسیون‌ها، ریزپوشانی مواد معطره، تولید هیدروژل‌ها در صنایع غذایی و غیر غذایی (محصولات آرایشی و دارویی) کاربرد بسیاری دارد (ویلیامز و فیلیپس ۲۰۰۹).

در چند دهه اخیر، اصلاح پلیمرهای زیستی یکی از موضوعات مورد توجه محققین بوده است؛ چراکه اصلاح مواد طبیعی می‌تواند با برطرف نمودن مشکلات آن‌ها امکان توسعه محصولات را ایجاد نماید. تاکنون، مطالعات متعددی جهت اصلاح صمغ عربی و بهبود خواص عملکردی آن منتشر شده است. برای مثال، تعدادی از تحقیقات مربوط به اصلاح شیمیایی این صمغ از طریق تهیه کنژوگه این صمغ با پروتئین از طریق واکنش میلارد (بی و همکاران ۲۰۱۷)، استری نمودن آن با اکتینیل سوکسینیک انهیدرید (شی و همکاران ۲۰۱۶) و یا اصلاحات فیزیکی صمغ عربی با امواج فرابنفش (کوان و همکاران ۲۰۰۹)، امواج یونیزه (الاصف و همکاران ۲۰۰۷) می‌باشد که همگی به‌منظور بهبود ویژگی‌های آن و یا ایجاد ویژگی جدید، مورد مطالعه قرار گرفته است. هرچند لازم است به این نکته توجه شود که همیشه فرآیندهای فیزیکی به دلیل ضایعات کمتر و در نتیجه سازگاری بیشتر با محیط زیست به روش‌های شیمیایی ترجیح داده می‌شوند.

در بین روش‌های فیزیکی، تیمار پلاسما به‌عنوان یک روش غیرحرارتی، سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه و همچنین با بهره‌وری بالای انرژی است (دگیتز و مورنت ۲۰۱۴) که امروزه برای رسیدن به اهداف متعددی در صنعت استفاده می‌شود. پلاسما سرد یک فناوری جدید بر پایه یونیزاسیون گازها است که با اعمال اشکال مختلف انرژی به گازها ایجاد می‌شود (میسرا و همکاران ۲۰۱۵). پلاسما مجموعه‌ای از ذرات باردار شامل یون، الکترون و گونه‌های خنثی مانند مولکول‌ها و اتم‌ها و فوتون است (کنرادس و اشمیت ۲۰۰۰). پلاسما از نقطه نظر محتوی انرژی، به دو دسته غیرحرارتی و حرارتی تقسیم می‌شود. برخلاف پلاسما

حرارتی، در پلاسما ی غیرحرارتی ذرات در تعادل ترمودینامیکی قرار ندارند، و بنابراین دمای این نوع پلاسما به دمای محیط نزدیک است. این ویژگی پلاسما غیرحرارتی را به‌عنوان یک فناوری مناسب برای اصلاح مواد حساس به حرارت مانند پلیمرهای زیستی و بافت‌های بیولوژیکی مناسب ساخته است (چروتازکات و همکاران ۲۰۱۰). از مهم‌ترین منابع تولید پلاسما در فشار اتمسفری می‌توان به کرونا (کنرادس و اشمیت ۲۰۰۰)، جت (صحبت زاده و همکاران ۲۰۱۸)، و تخلیه سد دی الکتریک (صحبت زاده و همکاران ۲۰۱۰) اشاره نمود. یکی از کاربردهای بالقوه پلاسما فشار اتمسفری، مهندسی ساختار پلیمرهای زیستی (تیرموداس و همکاران ۲۰۱۶؛ میسرا و همکاران ۲۰۱۸) از طریق اصلاح سطح (ویاکک و دل ۲۰۱۵) می‌باشد. قرار گرفتن سطوح مواد بیولوژیکی در معرض بمباران گونه‌های فعال و امواج الکترومغناطیسی موجب می‌شود که واکنش‌های شیمیایی-فیزیکی در سطح مواد رخ دهد، و در نهایت خواص عملکردی این مواد تغییر یابد (راوشر و همکاران ۲۰۱۰).

اخیراً، علاقه زیادی در تحقیق درباره اثر تیمار پلاسما اتمسفری بر روی ترکیبات غذایی مختلف دیده شده است. تا به امروز هیچ مطالعه‌ای در مورد اثر پلاسما بر روی صمغ عربی منتشر نشده است. از این رو، هدف اصلی مقاله حاضر بررسی تأثیر پلاسما-اتمسفری هوا بر خواص و ساختاری، رئولوژیکی، و فیزیکی صمغ عربی است. نتایج این مطالعه باعث می‌شود که محققین درک بهتری در مورد اثر پلاسما بر ساختارهای مرکب پروتئین-کربوهیدرات و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به‌منظور بررسی و کشف بیشتر قابلیت‌های این فناوری در صنعت غذا حاصل نمایند.

مواد و روش‌ها

اعمال تیمار پلاسمای اتمسفری هوا بر صمغ عربی

در این پژوهش از سیستم پلاسمای سرد تخلیه سد دی الکتریک جهت تیمار نمونه استفاده شد. دستگاه از دو الکترود آلومینیومی مستطیل شکل (۸×۱۷ سانتیمتر) موازی با فاصله ۲۸ میلی‌متر تشکیل شده بود که با دو صفحه میکا با ضخامت ۱ میلی‌متر در بالا و ۲ میلی‌متر در پایین پوشیده شده بودند. مقدار مشخصی از پودر صمغ عربی به صورت لایه‌ای بسیار نازک بر روی سطح زیرین پاشیده شد و به مدت زمان ۱۰ دقیقه تحت تیمار قرار گرفت. رطوبت و دمای محیط، به ترتیب، ۸۵ درصد و ۲۰°C تنظیم و با استفاده از رطوبت‌سنج و دماسنج رصد شد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف صمغ تیمار نشده و تیمار شده توسط اسپکترومتر Cary 630, Agilent Technologies Inc., Danbury, CT, (USA) ثبت شدند. نمونه‌ها به صورت پودر در محفظه دستگاه قرار گرفتند و گچی دستگاه تا مشاهده پس‌زمینه مناسب به دقت سفت شد. برای رسیدن به سیگنال‌های باکیفیت بالا، سطح الماس قبل از هر آزمون با اتانول و دستمال مرطوب تمیز شد. طیف‌های پس‌زمینه، محفظه نمونه خالی و الماس و رطوبت موجود در هوا، به عنوان مرجع، از طیف نمونه‌ها کم شد. برای هر نمونه، طیف ۶۰ بار با رزولوشن ۱ سانتی‌متر و در محدوده عدد موجی $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. میانگین داده‌ها برای بحث در نظر گرفته و گزارش گردید.

از نرم‌افزار امنیک و اوریجین برای تفسیر داده‌ها استفاده شد.

آنالیز پراش اشعه ایکس

خواص ساختاری صمغ عربی اصلی و تیمار شده در حالت پودری با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل PW 3710 (فیلیپس، هلند) با استفاده از تیوب مس تابش اشعه در طول موج ۱/۵۴۰۵۹۸ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر و ۲۵°C

اندازه‌گیری شد. شدت نسبی در محدوده پراکندگی ۲θ از ۵ تا ۸۰ درجه با سرعت ۲ درجه بر دقیقه اسکن شد. الگوهای پراش حاصله با نرم‌افزارهای های اسکور پلاس‌آورژن ۳ (فیلیپس، هلند) و نرم‌افزار اوریجین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدان

تأثیر تیمار پلاسمای بر شکل ظاهری سطح پودرها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدان (MIRA3 TESCAN-XMU, FE-SEM, Czech Republic) با ولتاژ ۱۰ کیلوولت ارزیابی شد. ابتدا نمونه‌ها روی یک نوار کربنی دو طرفه قرار داده شدند و سپس با لایه‌ای نازک طلا به منظور افزایش هدایت الکتریکی پوشش داده شدند و سپس میکروگرافی از هر نمونه در بزرگنمایی ۱Kx و در مقیاس ۵۰ میکرومتر تهیه گردید.

زاویه تماس

جهت ارزیابی اثر پلاسمای بر خصوصیات آبدوستی نمونه‌ها زاویه تماس نمونه‌ها با آب اندازه‌گیری شد. جهت اندازه‌گیری زاویه تماس از میکروسکوپ دیجیتالی (دینو-لایت، AM^۴) متصل به کامپیوتر، برای ثبت تصویر قرارگیری قطره آب دیونیزه شده بر روی سطح پودرهای فشرده استفاده شد. قطره آب به آرامی توسط سرنگ بر روی صمغ تیمار شده و تیمار نشده قرار گرفت (گرنگورجسکی و همکاران ۲۰۱۰). آزمون سریعاً پس از هر تیمار انجام پذیرفت و داده‌های گزارش شده میانگین داده‌های حداقل سه آزمون می‌باشد. برای محاسبه زاویه تماس از نرم‌افزار ایمیج جی‌آکس‌۵۲/۱ استفاده شد.

رفتار جریان

برای ارزیابی رفتار جریان نمونه‌ها از دستگاه رئومتر (Physica, MCR 301, Anton Paar GmbH, Germany) مجهز به هندسه مخروط-صفحه (CP-50) به قطر ۵ سانتیمتر، زاویه ۲ درجه، و فاصله مخروط از صفحه ۲۰۶ میکرومتر استفاده و آزمون‌ها در دمای ۲۵°C انجام گرفت. آزمون رفتار جریان پس از ۲ دقیقه استراحت در

³ Image J

¹ Dielectric Barrier Discharge (DBD)

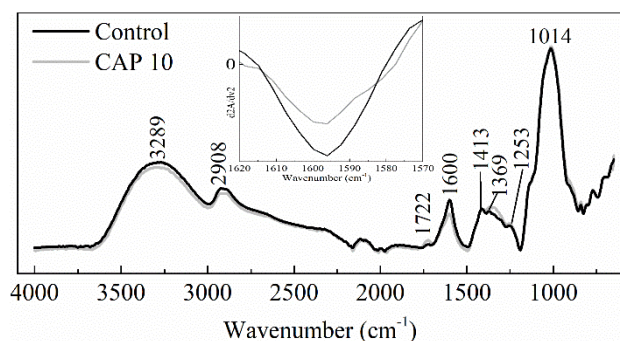
² High Score Plus

تمام آزمون‌هایی که با تحلیل آماری تفسیر شدند حداقل در سه تکرار انجام و میانگین داده‌های حاصله گزارش شدند. مقایسه میانگین داده‌ها توسط نرم‌افزار SPSS با استفاده از آزمون t-استیودنت انجام پذیرفت.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز

برای تشخیص تغییرات ساختاری شیمیایی صمغ عربی تحت تأثیر تیمار پلاسما، طیف صمغ طبیعی و اصلاح شده در محدوده عدد موجی 4000 تا 650 cm^{-1} ثبت شد. از نرم‌افزار آی آر پال ۲ و مقالات (بارث ۲۰۰۷؛ لویز-تورز و همکاران ۲۰۱۵؛ رنارد و همکاران ۲۰۰۶) برای شناسایی پیوندهای هر باند جذبی و تغییرات ایجاد شده در ساختار صمغ عربی تحت تأثیر پلاسما استفاده شد.



شکل ۱- طیف‌های جذبی مادون قرمز صمغ عربی طبیعی

(Control) و صمغ تیمار شده با پلاسما برای ۱۰ دقیقه

(CAP 10)؛ نمودار الحاقی: مشتق دوم طیف جذبی

مادون قرمز نمونه‌ها در محدوده $1620-1570\text{ cm}^{-1}$

Figure 1- IR spectra of natural gum (Control) and plasma treated gum for 10 minutes (CAP 10); Inset: The second derivative of the IR spectra of samples in the range of $1620-1570\text{ cm}^{-1}$

طیف‌های جذبی صمغ طبیعی و تیمار شده در شکل ۱ و اطلاعات مربوط به باندهای اصلی صمغ تیمار نشده در جدول ۱ خلاصه شده است. در مجموع، نمونه‌ها طیف‌های مشابهی داشتند و فقط تغییراتی در موقعیت و شدت باند در طیف جذبی نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با صمغ عربی طبیعی مشاهده شد که نشان‌دهنده حفظ ساختار

محدوده سرعت برشی $0.001-400\text{ s}^{-1}$ انجام پذیرفت. از مدل‌های رئولوژیکی پاور لا^۱ (۱) (میرعرب رضی و همکاران ۱۳۹۸)، و سیکو^۲ (۲) به ترتیب زیر استفاده شد (مات و همکاران ۲۰۰۰):

$$\tau = k\gamma^n \quad [1]$$

$$\tau = \eta_{\infty}\gamma + k\gamma^n \quad [2]$$

که τ تنش برشی (Pa)، γ سرعت برشی s^{-1} ، k ضریب قوام $(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$ ، n شاخص رفتار جریان (بدون بعد)، η_{∞} ویسکوزیته بینهایت $(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$ می‌باشند.

رنگ

برای بررسی تغییرات رنگ ناشی از فرآیند پلاسما از نمونه صمغ عربی طبیعی و تیمار شده تصاویری توسط دوربین Canon (EOS 1000D) و نرم‌افزار Zoom Browser 5.0 تهیه شد. نحوه کار بدین ترتیب بود که دوربین در یک جعبه تاریک در فاصله مشخص با نمونه ثابت شد و نور جعبه سیاه نزدیک به نور روز تنظیم گردید (D65). تمام تصاویر در فرمت JPG ذخیره و برای ارزیابی و تعیین کمیت پارامترهای رنگی نمونه‌ها، قطعه‌ای 500×500 پیکسلی از هر تصویر انتخاب و سپس فضای رنگی تصاویر توسط نرم‌افزار ایمج جی از محیط رنگی RGB به محیط CIE LAB تغییر داده شد. در این فضای رنگی، رنگ توسط سه پارامتر L^* برای مقدار سیاهی تا سفیدی (۰-۱۰۰) و a^* مقدار سبزی تا قرمزی و مقدار b^* آبی تا زردی بیان می‌شود (وو و سان ۲۰۱۳). برای مقایسه تغییر رنگ کل نمونه پس از تیمار پلاسما، اختلاف رنگ (ΔE) نمونه تیمار شده به صورت زیر محاسبه شد:

$$\Delta E = ((L_0 - L_i) + (a_0 - a_i) + (b_0 - b_i))^2 \quad [3]$$

که در آن حروف L و a زیرنویس به ترتیب به پارامترهای نمونه طبیعی و تیمار شده مربوط می‌باشند.

آنالیز آماری

² Sisko

¹ Power-law

ایجاد گروه‌های کربونیل در نتیجه اکسیداسیون در طیف نشاسته ذرت (بی و همکاران ۲۰۱۶)، چربی لبنیات (سارائنگاپانی و همکاران ۲۰۱۷) و *باسیلیوس سوبتلیس*^۱ و *اشرشیا کلی*^۲ (کارتسچو و همکاران ۲۰۱۶) پس از تیمار پلاسما گزارش شده است.

همچنین، پس از تیمار پلاسما شدت پیک 1600 cm^{-1} کاهش یافت که چنین کاهشی می‌تواند نشان‌دهنده کاهش محتوی اسید اورونیک (ناجی و همکاران ۲۰۱۶) باشد. همان‌طور که در مقدمه اشاره شد صمغ عربی علاوه بر بخش کربوهیدراتی دارای مقدار کمی پروتئین در ساختارش می‌باشد که احتمال همپوشانی این سیگنال با ارتعاشات منطقه آمید نوع اول وجود دارد، بنابراین جهت تفسیر و درک بهتر از تغییرات ایجاد شده در این منطقه از مشتق دوم استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود علاوه بر کاهش شدت پیک 1600 ، یک شانه بر روی پیک در حدود 1585 cm^{-1} در طیف صمغ تیمار شده به وجود آمده است که احتمالاً ناشی از ارتعاشات خمشی در صفحه N-H می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد تیمار پلاسما باعث تشکیل گروه NH_2 گردیده است.

تغییر مشهود بعدی در ناحیه $1200-1420\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد. مقایسه طیف‌ها نشان داد جذب و شکل سه پیک موجود در این ناحیه (1417 cm^{-1} ، 1369 cm^{-1} ، 1253 cm^{-1}) نسبت به صمغ اصلی تغییر نموده است که احتمالاً نشان‌دهنده افزایش مقدار، یا به تعبیری دیگر شکل‌گیری گروه‌های C-O، C=O و C-H بود. علاوه بر این تغییرات، شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های OH و CH در اعداد موجی 3273 cm^{-1} و 2911 cm^{-1} در نمونه تیمار شده کاهش یافت که بیانگر تخریب این گروه‌ها در نتیجه تیمار پلاسما است.

پراش اشعه ایکس

الگوهای پراش صمغ طبیعی و تیمار شده بررسی و منحنی آن‌ها در شکل ۲ ارائه شده است. به‌طور کلی، صمغ طبیعی و تیمار شده، الگوهای پراش بسیار مشابهی داشتند بدین معنی که در الگوی پراش هر دو نمونه پیک گسترده‌ای بدون هیچ قله‌ای که نشان از ساختار

اصلی صمغ و اثرات سطحی تیمار پلاسما می‌باشد. مقایسه طیف‌های صمغ عربی اصلاح نشده و تیمار شده نشان داد که بیشترین تأثیر تیمار پلاسما بر ساختار این ماده در محدوده عدد موجی $1750-1200\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد.

جدول ۱- اطلاعات باندهای اصلی طیف‌های جذب

مادون قرمز صمغ عربی

Table 1. Informative IR signals of gum arabic spectrum

Wavenumber (cm^{-1})	Functional groups/vibration mode
3289	O-H stretching
2908	C-H symm and asymm stretching
1600	COO-asymm stretching
1413	COO-symm stretching
1369	C-H bending
1253	C=O stretching
1200-900	Finger-print of carbohydrates
830-500	CCO, COC, symm and asymm ring breathing vibrations

باند جذبی در عدد موجی 1722 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای گروه کربونیل C=O می‌باشد که پس از تیمار پلاسما شدت پیک حاصله در این ناحیه افزایش و موقعیت آن به 1723 cm^{-1} تغییر یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت تیمار پلاسما موجب تشکیل گروه‌های کربونیل گردیده است. لازم به ذکر است که پلاسمای هوا شامل گونه‌های فعال اکسیژن بوده (میسرا و همکاران ۲۰۱۸) که می‌توانند باعث اکسیداسیون ترکیبات موجود در صمغ عربی گردند. ظهور باند مشابهی در طیف جذبی صمغ عربی اکسید شده توسط (علی و همکاران ۲۰۱۸؛ ساریکا و جیمز ۲۰۱۵) گزارش شده است. این محققین اعلام داشتند که باند ایجاد شده به احتمال زیاد در نتیجه تشکیل گروه‌های کربونیل در نتیجه اکسیداسیون آلدئیدها و در نتیجه تشکیل دی آلدئیدها می‌باشد. با این حال باید به این نکته توجه داشت که صمغ عربی در ساختار خود حاوی مقداری پروتئین بوده و اکسیداسیون اسیدهای آمینه نیز منجر به ایجاد گروه کربونیل و باندی در همین عدد موجی در طیف جذبی می‌گردند (استدتمن و همکاران ۲۰۰۳). ایجاد باندهای جذبی مشابهی به دلیل

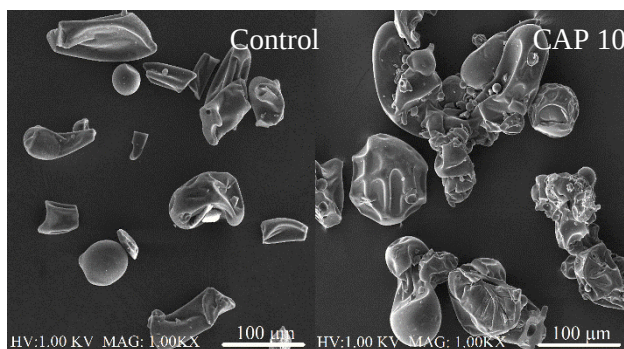
² *Escherichia coli*

¹ *Bacillus subtilis*

فیلم زئین، و آرد برنج باسماتی مشاهده نمودند که شدت پیک‌های پراش به دلیل تخریب ساختار نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدان

تأثیر تیمار پلاسما بر مورفولوژی ساختار سطح پودرها با استفاده از تصاویر گرفته شده ارزیابی و تصاویر مربوط به صمغ طبیعی و صمغ تیمار شده در شکل ۳ نمایش داده شده است. سطح صمغ تیمار نشده صاف با تعداد اندکی شیار و منافذ بود. درحالی‌که تصویر نمونه تیمار شده نشان می‌دهد که تعداد فرورفتگی‌ها، شیارها و ذرات ریز در اثر تیمار پلاسما افزایش یافت، که احتمالاً اصلی‌ترین دلیل این پدیده خراشیدگی سطحی ناشی از تیمار پلاسما می‌باشد. خراشیدگی در تیمار پلاسما به دو روش شیمیایی و فیزیکی منجر به تغییر ماده می‌گردد. از نقطه نظر شیمیایی با شکستن پیوندها و تخریب زنجیره‌ها، و واکنش‌های شیمیایی و از نقطه نظر فیزیکی با جدا کردن بخشی از ماده تغییراتی در ماده تیمار شده ایجاد می‌نماید (دونگ و همکاران ۲۰۱۷). گزارش‌های مشابهی در تأثیر تیمار پلاسما بر ریخت‌شناسی فیلم زئین (پنکاج و همکاران ۲۰۱۴) و دانه‌های برنج قهوه‌ای (تیرموداس و همکاران ۲۰۱۶) گزارش شده است.



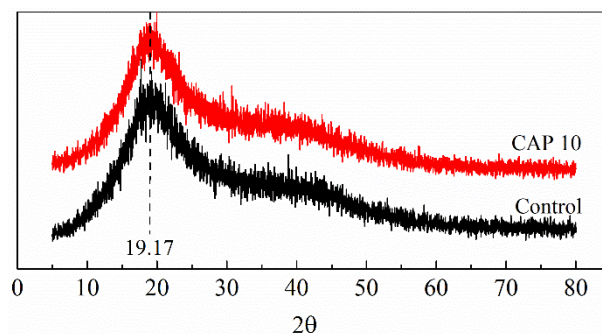
شکل ۳- میکرو گراف‌های صمغ عربی طبیعی (Control) و صمغ تیمار شده با پلاسما برای ۱۰ دقیقه (CAP 10).

Figure 3- SEM micrographs of untreated gum (Control) and plasma treated gum for 10 min (CAP 10)

زاویه تماس

آبدوستی و ترپذیری صمغ عربی و تیمار شده با اندازه‌گیری زاویه تماس آب مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، قطره آب

کریستالی آن‌ها داشته باشد، مشاهده گردید که نشان دهنده ساختار آمورف صمغ عربی اصلی (نو و همکاران ۲۰۱۸) و تیمار شده بود. پس می‌توان نتیجه گرفت تیمار پلاسما تأثیری بر ساختار آمورف صمغ عربی نداشت. احتمالاً علت این پدیده را بتوان به اثرات سطحی تیمار پلاسما نسبت داد (بانورا و همکاران ۲۰۱۸). همان‌طور که در الگوی پراش نمونه طبیعی و اصلاح شده مشاهده می‌گردد پیک عریضی در زاویه ۱۹/۱۷ ظاهر گردید. تیمار پلاسما تأثیری بر موقعیت نسبی این پیک نداشت. با این حال، تیمار پلاسما منجر به افزایش شدت پیک در نمونه تیمار شده نسبت به نمونه کنترلی گردید.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس صمغ عربی طبیعی (Control) و صمغ تیمار شده با پلاسما برای ۱۰ دقیقه (CAP 10)

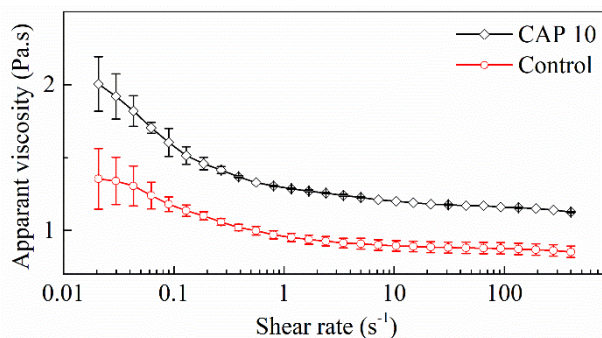
Figure 2- XRD patterns of untreated gum (Control) and plasma treated gum for 10 min (CAP 10)

به‌طور کلی، شدت پیک تحت تأثیر اندازه ذرات قرار می‌گیرد؛ یعنی اندازه ذرات بزرگ‌تر منجر به افزایش شدت پیک می‌گردد. علت چنین افزایشی ممکن است به‌اضافه شدن اکسیژن به ساختار و تشکیل اتصالات جدید در ساختار صمغ عربی در نتیجه تیمار پلاسما باشد که به‌نوعی بیانگر تغییر در آرایش ساختار صمغ عربی پس از تیمار پلاسما است. نتایج مشابهی در مطالعات تانگ و همکاران (۲۰۱۶) یافت شد که نشان می‌دهد شدت پیک پراش صمغ سزابین بعد از اکسیداسیون افزایش یافت. نتایج متفاوتی با نتایج این تحقیق توسط برخی پژوهشگران گزارش شده است، برای مثال (پال و همکاران ۲۰۱۶؛ پانکج و همکاران ۲۰۱۴؛ تیرموداس و همکاران ۲۰۱۶) در مطالعه اثر تیمار پلاسما بر نشاسته،

سرد منجر به افزایش آبگریزی آن گردید (سگات و همکاران ۲۰۱۵).

رفتار جریان

اثر تیمار پلاسما بر ویسکوزیته ظاهری نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. ویسکوزیته ظاهری نمونه‌ها با افزایش سرعت برشی کاهش یافت که این کاهش در سرعت‌های برشی پایین‌تر محسوس‌تر بود. کاهش ویسکوزیته با سرعت برشی بیانگر رفتار شل شونده با برش محلول‌ها بود. نمونه‌ها با افزایش میزان برشی کاهش یافت (در محدوده $400-0 s^{-1}$). این پدیده به درگیری مولکول‌ها باهم مربوط است، و کاملاً مشهود است که این اتصالات به سرعت برشی وابسته بود. در نتیجه، هنگامی که سرعت برشی افزایش یافت، اتصالات بین مولکول‌ها (احتمالاً هیدروژنی و آبگریز) یا شبکه‌های شکل گرفته در اطراف ذرات تخریب و در نتیجه ویسکوزیته ظاهری کاهش یافت (لی و همکاران ۲۰۰۹). همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، ویسکوزیته ظاهری محلول تهیه شده از صمغ تیمار شده از صمغ طبیعی در تمامی سرعت‌های برشی اعمالی بالاتر بود.



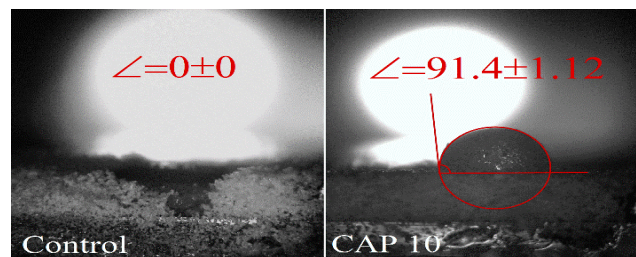
شکل ۵- تغییرات ویسکوزیته ظاهری محلول ۴۰ درصد (وزنی/وزنی) صمغ عربی طبیعی (Control) و صمغ تیمار شده با پلاسما برای ۱۰ دقیقه (CAP 10) در سرعت‌های برشی متفاوت

Figure 5- Apparent viscosity changes of 40% (w/w) of natural gum arabic (Control) and plasma treated gum for 10 minutes (CAP 10) at different shear rates

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت تیمار پلاسما منجر به تقویت پیوندهای، هیدروژنی و آبگریز، بین مولکولی می‌شود. نتایج حاصله با یافته‌های (میسرا و همکاران

سریعاً توسط صمغ عربی تیمار نشده جذب گردید ($\theta=0^\circ$)، درحالی‌که در نمونه تیمار شده قطره آب روی نمونه پودری قرار گرفت و زاویه قطره آب با پودر $91.4 \pm 1.12^\circ$ بود.

نتایج نشان داد که صمغ عربی تیمار نشده بسیار آب‌دوست بوده و ترپذیری بالایی دارد و تیمار پلاسما باعث افزایش معنی‌دار آبگریزی و کاهش ترپذیری صمغ عربی گردیده است ($P < 0.05$). در مواد با سطح ناهموار، گروه‌های شیمیایی حاضر در سطح و توپوگرافی سطحی، دو عامل مؤثر بر این پارامتر می‌باشند (ویاکک و دل ۲۰۱۵). از نقطه نظر توپوگرافی سطحی، ایجاد خراش (جداسازی قسمتی از ماده) به عنوان یکی از فرآیندهای مؤثر بر سطح با افزایش زبری سطح در حد نانو باعث افزایش آبگریزی سطح به دلیل کاهش انرژی سطحی می‌گردد. از سوی دیگر، باید توجه داشت که تخلخل بالای سطح باعث افزایش آب‌دوستی می‌شود (بازاکا و همکاران ۲۰۱۱).



شکل ۴- تغییرات زاویه تماس صمغ عربی تیمار نشده (Control) و تیمار شده با پلاسما (CAP 10) با آب

Figure 4- Water Contact angle changes of untreated gum arabic (Control) and plasma treated (CAP 10)

از نقطه نظر شیمیایی، تیمار پلاسما می‌تواند با واکنش‌های شیمیایی، با تغییر در گروه‌های عاملی سطحی و در نتیجه تخریب و یا تشکیل پیوندهای جدید در سطح، آب‌دوستی سطح پلیمرهای زیستی را تغییر دهد (چو و همکاران ۲۰۰۲). از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات فیزیکی سطحی در کنار تغییرات شیمیایی از عوامل مؤثر در افزایش زاویه تماس و به عبارت دیگر آبگریزی صمغ عربی بود. سایر محققین در مطالعه اثر پلاسما بر پروتئین آب‌پنیر گزارش نمودند که استفاده از پلاسمای

(به‌جز پودرهای تیمار شده با حرارت در دمای بالا قبل از آگیری) عنوان گردیده است. نتایج به‌دست‌آمده از برازش داده‌های آزمون رفتار جریان بر معادلات ۱ و ۲ و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد مدل سیسکو مدل مناسبی برای توصیف داده‌های نمونه شاهد نبود (ویسکوزیته بینهایت در این مدل منفی شد)، در حالی که مدل پاورلا با ضریب تبیین بالای ۹۹ درصد و خطای جذر میانگین مربعات پایین مدل مناسبی برای توصیف رفتار جریان صمغ عربی طبیعی و تیمار شده بود. در این مدل ضریب قوام برای نمونه شاهد و تیمار شده به ترتیب ۰/۹۹ و ۱/۴۹ (Pa.sⁿ) به دست آمد. شاخص رفتار جریان، n برای صمغ طبیعی و تیمار شده، به ترتیب، ۰/۹۸ و ۰/۹۲ بود، که نشان‌دهنده رفتار شل شونده با برش نزدیک به سیالات نیوتونی بود. وطنخواه و همکاران (۲۰۱۸) اعلام نمودند که مدل پاورلا مدل مناسبی برای توصیف رفتار جریان محلول‌های صمغ عربی می‌باشد. این داده‌ها نشان می‌دهند که تیمار پلاسما باعث گردید تا شاخص رفتار جریان کاهش و رفتار جریان نمونه‌ها به سیالات شل شونده با برش نزدیک شود.

تأثیر تیمار پلاسما بر رنگ

نتایج حاصل از آنالیز مؤلفه‌های رنگی در محیط CIE lab و تفاوت رنگ (ΔE) صمغ طبیعی و تیمار شده در جدول ۳ خلاصه شده است. صمغ تیمار شده به‌طور معنی‌داری مقدار * L (سفیدی) و مقدار * a (قرمزی) کمتر و * b (زردی) بیشتری در مقایسه با صمغ تیمار نشده داشت ($P < 0.05$). تغییرات مشابهی در مقادیر * a و * b در مطالعه اثر پلاسما بر صمغ گزانتان (میسرا و همکاران ۲۰۱۸) و آرد برنج (سارانگاپانی و همکاران ۲۰۱۷) منتشر شده است. اولین دلیلی که برای تغییرات رنگی به ذهن خطور می‌نماید، تشکیل رنگ‌دانه در نتیجه تیمار پلاسما است.

در مطالعه اثر پلاسما سرد بر ویسکوزیته صمغ گزانتان مشابه بود. ویسکوزیته ظاهری محلول صمغ تیمار شده و نشده در سرعت برشی ثابت ($50 s^{-1}$) مقایسه شدند. نتایج بیانگر افزایش معنی‌دار ($P < 0.05$) ویسکوزیته محلول صمغ تیمار شده در مقایسه با صمغ عربی طبیعی است که نشان‌دهنده تأثیر پلاسما در تقویت پیوندهای بین مولکولی و مولکول‌ها و حلال است.

جدول ۲- پارامترهای رئولوژیکی حاصل از مدل پاورلا و سیسکو برای صمغ عربی طبیعی (Control) و صمغ تیمار شده با پلاسما برای ۱۰ دقیقه (CAP 10)

Table 2- Rheological parameters obtained by power-law and Sisko models for natural gum arabic (Control) and plasma treated gum for 10 min (CAP 10)

Model	Parameters	Control	CAP 10
Power law	k (pa.s ⁿ)	0.99±0.00 ^b	1.49±0.11 ^a
	n	0.98±0.07 ^a	0.92±0.05 ^b
	R ²	0.995	0.981
Sisko	η_{∞} (pa.s)	-1.16±0.10	0.66±0.10
	k (pa.s ⁿ)	2.21±0.1.3	0.61±0.08
	n	0.99±0.02	0.95±0.03
	R ²	0.996	0.991

^aA significant difference ($p < 0.05$) between Control and CAP 10 in the same parameters of each model was determined by different superscript letters ($p < 0.05$).

^bValues are means±SD (n=3).

داده‌های آزمون رفتار جریان نشان داد که ویسکوزیته ظاهری محلول ۴۰٪ (وزنی/وزنی) صمغ عربی پایین است.

نتایج به‌دست‌آمده با یافته‌های (سانچز و همکاران ۲۰۱۷؛ الاصف و همکاران ۲۰۰۵) که گزارش نمودند ویسکوزیته ظاهری صمغ عربی حتی در غلظت‌های بالا در مقایسه با سایر صمغ‌ها بسیار پایین است، مشابه بود. این پژوهشگران دلیل این پدیده را ساختار کروی فشرده صمغ عربی عنوان نمودند که به‌صورت گوی‌هایی در محلول وجود دارند و سرعت برشی تأثیر چندانی بر ساختار آن‌ها ندارد، این پدیده دلیل اصلی ویسکوزیته پایین محلول‌های صمغ عربی حتی در غلظت‌های بالا

تیمار پلاسما بود. مقایسه طیف جذب مادون قرمز نمونه شاهد و تیمار شده بیانگر حضور تمام پیک‌های اصلی در موقعیت‌های نسبتاً مشابه بود. بیشترین تغییرات طیف صمغ تیمار شده نسبت به شاهد مربوط به افزایش شدت جذب پیک‌های حاضر در محدوده عدد موجی cm^{-1} ۱۷۵۰ تا ۱۲۰۰ بود که بیانگر افزایش پیوندهای کربونیل در نتیجه اکسیداسیون، ایجاد گروه‌های آمین، پیوندهای یگانه اکسیژن-کربن، پیوندهای یگانه کربن-هیدروژن همچنین تخریب برخی گروه‌های هیدروکسیل و هیدروژن-کربن گردید. مقایسه میکرو گراف‌های حاصله نشان دادند تیمار پلاسما ناهمواری سطح پودرهای صمغ عربی را در اثر فرآیند خراش سطحی افزایش داد. اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه‌ها بیانگر قابلیت فرآیند پلاسما در تغییر ماهیت آب‌دوست صمغ عربی به آب‌گریز بود. علت اصلی این رخداد خراش سطحی و تغییر در نسبت گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز بود. بررسی نحوه تغییرات ویسکوزیته در برابر سرعت برشی نشان داد که با افزایش سرعت برشی ویسکوزیته محلول ۴۰٪ (w/w) صمغ عربی و تیمار شده به تدریج کاهش یافت که بیانگر رفتار شل شونده با برش در این محلول‌ها بود. نتایج نشان داد اعمال تیمار پلاسما منجر به تقویت رفتار جریان شل شونده با برش شد. مقادیر ویسکوزیته ظاهری محلول صمغ تیمار شده در تمام سرعت‌های برشی بالاتر از محلول صمغ طبیعی بود. نتایج حاصل از برازش داده‌ها با مدل‌های مختلف رئولوژیکی نشان داد که مدل پاورلا با ضریب تبیین بالا مدل مناسبی برای تفسیر رفتار جریان صمغ عربی طبیعی و تیمار شده بود. تحلیل رنگ نمونه‌ها بیانگر تأثیر پلاسما بر رنگ پودر صمغ عربی بود که احتمالاً واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی دلیل این تغییرات بودند.

جدول ۳- کمیت پارامترهای رنگی صمغ عربی طبیعی (Control) و صمغ تیمار شده با پلاسما برای ۱۰ دقیقه (CAP 10) و اختلاف رنگ ایجاد شده در صمغ تیمار شده

Table 3- Color parameter scores of untreated gum (Control) and plasma treated gum for 10 min (CAP 10)^{a,b}

	L*	a*	b*	ΔE
Control	99.27±0.1 ^b	0.12±0.0 ^a	0.19±0.2 ^b	-
CAP 10	98.54±0.2 ^a	2.78±0.1 ^b	4.71±0.7 ^a	5.74±0.9

^aA significant difference ($p < 0.05$) within each column was determined by different superscript letters ($p < 0.05$).

^bValues are means±SD (n=3).

از آنجاکه در این مطالعه دمای پلاسما کمتر از 50°C بوده، بنابراین احتمال شکل‌گیری رنگ‌دانه توسط واکنش میلارد یا کاراملیزاسیون تقریباً نزدیک به صفر است. برخی محققین (سگات و همکاران ۲۰۱۸؛ میسرا و همکاران ۲۰۱۵) اکسیداسیون را عامل اصلی تغییر رنگ نمونه‌های تیمار شده با پلاسما دانسته‌اند. لازم به ذکر است که علاوه بر واکنش‌های شیمیایی، برخی از ویژگی‌های فیزیکی مانند بافت، زبری سطح، درخشش سطحی (وو و همکاران ۲۰۱۳) و حتی اندازه ذرات بر مقدار عددی پارامترهای رنگی تأثیر می‌گذارند، از این رو اثر عوامل فیزیکی در تغییرات رنگی نیز باید مورد توجه قرار گیرد. بنابراین به نظر می‌رسد یکی از دلایل این تغییرات قابل توجه در پارامترهای رنگی و در نهایت اختلاف رنگ (ΔE) صمغ تیمار شده به دلیل تغییر در توپوگرافی سطحی ناشی از خراش سطحی ذرات در نتیجه تیمار پلاسما باشد (تصاویر SEM).

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد غالب‌ترین واکنش‌های اتفاق افتاده در تیمار صمغ عربی با پلاسما-اتمسفری هوا اکسیداسیون و فرآیند خراش سطحی بود. تیمار پلاسما تأثیری بر ساختار آمورف صمغ عربی نداشت، هرچند افزایش شدت پیک نمونه تیمار شده نسبت به نمونه شاهد نشان‌دهنده تغییر در آرایش ساختاری صمغ عربی در اثر

منابع مورد استفاده

- میرعرب رضی س، معتمدزادگان ع، شهیدی س ا و رشیدی نژاد ع، ۱۳۹۸، تاثیر آلومین تخم مرغ بر ویژگی‌های فیزیکی، رئولوژیکی و ریز ساختاری امولسیون روغن در آب تولیدی توسط اولتراسوند. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۹(۱)، ۷۱-۸۲.
- Al-Assaf S, Phillips G, Williams P and Du Plessis T, 2007. Application of ionizing radiations to produce new polysaccharides and proteins with enhanced functionality. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 265: 37-43.
- Al-Assaf S, Phillips GO and Williams PA, 2005. Studies on Acacia exudate gums: part II. Molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of Acacia gums. *Food Hydrocolloids* 19: 661-667.
- Ali A ,Ganie SA and Mazumdar N, 2018. A new study of iodine complexes of oxidized gum arabic: An interaction between iodine monochloride and aldehyde groups. *Carbohydrate polymers* 180: 337-347.
- Banura S, Thirumdas R, Kaur A, Deshmukh R and Annapure U, 2018. Modification of starch using low pressure radio frequency air plasma. *LWT* 89: 719-724.
- Barth A, 2007. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* 1767: 1073-1101.
- Bazaka K, Jacob MV, Crawford RJ and Ivanova EP, 2011. Plasma-assisted surface modification of organic biopolymers to prevent bacterial attachment. *Acta Biomaterialia* 7: 2015-2028.
- Bi B, Yang H, Fang Y, Nishinari K and Phillips GO, 2017. Characterization and emulsifying properties of β -lactoglobulin-gum Acacia Seyal conjugates prepared via the Maillard reaction. *Food chemistry* 214: 614-621.
- Bie P, Pu H, Zhang B, Su J, Chen L and Li X, 2016. Structural characteristics and rheological properties of plasma-treated starch. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 34: 196-204.
- Cheruthazhekatt S, Černák M, Slavíček P and Havel J, 2010. Gas plasmas and plasma modified materials in medicine. *Journal of Applied Biomedicine* 8: 55-66.
- Chu PK, Chen J, Wang L and Huang N, 2002. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 36: 143-206.
- Conrads H and Schmidt M, 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology* 9: 441.
- De Geyter N and Morent R, 2014. Cold plasma surface modification of biodegradable polymer biomaterials. *Biomaterials for Bone Regeneration Elsevier*: 202-224
- Dickinson E, 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids* 17: 25-39.
- Dong S, Gao A, Xu H and Chen Y, 2017. Effects of dielectric barrier discharges (DBD) cold plasma treatment on physicochemical and structural properties of zein powders. *Food and Bioprocess Technology* 10: 434-444.
- Kartaschew K, Baldus S, Mischo M, Bründermann E, Awakowicz P and Havenith M, 2016. Cold atmospheric-pressure plasma and bacteria: understanding the mode of action using vibrational microspectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* 49: 374003.
- Kuan YH, Bhat R, Senan C, Williams PA and Karim AA, 2009. Effects of ultraviolet irradiation on the physicochemical and functional properties of gum arabic. *Journal of agricultural and food chemistry* 57: 9154-9159.
- Li X, Fang Y, Al-Assaf S, Phillips GO, Nishinari K and Zhang H, 2009. Rheological study of gum arabic dispersions: Interpretation based on molecular self-association. *Food Hydrocolloids* 23: 2394-2402.
- Lopez-Torrez L, Nigen M, Williams P, Doco T and Sanchez C, 2015. Acacia senegal vs. Acacia seyal gums–Part 1: Composition and structure of hyperbranched plant exudates. *Food Hydrocolloids* 51: 41-53.
- Misra N, Kaur S, Tiwari BK, Kaur A, Singh N and Cullen P, 2015. Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of wheat flour. *Food Hydrocolloids* 44: 115-121.
- Misra N, Yong HI, Phalak R and Jo C, 2018. Atmospheric pressure cold plasma improves viscosifying and emulsion stabilizing properties of xanthan gum. *Food Hydrocolloids* 82: 29-33.

- Naji-Tabasi S, Razavi SMA, Mohebbi M and Malaekheh-Nikouei B, 2016. New studies on basil (*Ocimum basilicum* L.) seed gum: Part I–Fractionation, physicochemical and surface activity characterization. *Food Hydrocolloids* 52: 350-358.
- Niu F, Kou M, Fan J, Pan W, Feng ZJ, Su Y, Yang Y and Zhou W, 2018. Structural characteristics and rheological properties of ovalbumin-gum arabic complex coacervates. *Food chemistry* 260: 1-6.
- Pal P, Kaur P, Singh N, Kaur A, Misra N, Tiwari BK, Cullen PJ and Viridi AS, 2016. Effect of nonthermal plasma on physico-chemical, amino acid composition, pasting and protein characteristics of short and long grain rice flour. *Food Research International* 81: 50-57.
- Pankaj SK, Bueno-Ferrer C, Misra N, Bourke P and Cullen P, 2014. Zein film: effects of dielectric barrier discharge atmospheric cold plasma. *Journal of applied polymer science* 131.
- Rauscher H, Perucca M and Buyle G, 2010. Plasma technology for hyperfunctional surfaces: food, biomedical and textile applications. John Wiley & Sons.
- Renard D, Lavenant-Gourgeon L, Ralet MC and Sanchez C, 2006. Acacia senegal gum: continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges. *Biomacromolecules* 7: 2637-2649.
- Sanchez C, Nigen M, Tamayo VM, Doco T, Williams P, Amine C and Renard D, 2018. Acacia gum: History of the future. *Food Hydrocolloids* 78: 140-160.
- Sarangapani C, Keogh DR, Dunne J, Bourke P and Cullen P, 2017. Characterisation of cold plasma treated beef and dairy lipids using spectroscopic and chromatographic methods. *Food chemistry* 235: 324-333.
- Sarika P and James NR, 2015. Preparation and characterisation of gelatin–gum arabic aldehyde nanogels via inverse miniemulsion technique. *International journal of biological macromolecules* 76: 181-187.
- Segat A, Misra N, Cullen P and Innocente N, 2015. Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of whey protein isolate model solution. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 29: 247-254.
- Shi Y, Li C, Zhang L, Huang T, Ma D, Tu ZC, Wang H, Xie H, Zhang NH and Ouyang BL, 2017. Characterization and emulsifying properties of octenyl succinate anhydride modified Acacia seyal gum (gum arabic). *Food Hydrocolloids* 65: 10-16.
- Sohbatzadeh F, Colagar AH, Mirzanejhad S and Mahmodi S, 2010. E. coli, P. aeruginosa, and B. cereus bacteria sterilization using afterglow of non-thermal plasma at atmospheric pressure. *Applied biochemistry and biotechnology* 160: 1978-1984.
- Sohbatzadeh F, Eshghabadi M and Mohsenpour T, 2018. Controllable synthesizing DLC nano structures as a super hydrophobic layer on cotton fabric using a low-cost ethanol electrospray-assisted atmospheric plasma jet. *Nanotechnology* 29: 265603
- Stadtman E and Levine R, 2003. Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins. *Amino acids* 25: 207-218.
- Tang H, Gao S, Li Y and Dong S, 2016. Modification mechanism of sesbania gum, and preparation, property, adsorption of dialdehyde cross-linked sesbania gum. *Carbohydrate polymers* 149: 151-169.
- Thirumdas R, Saragapani C, Ajinkya M, Deshmukh R and Annature U, 2016. Influence of low pressure cold plasma on cooking and textural properties of brown rice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 37: 53-60.
- Wiącek AE, 2015. Effect of surface modification on starch biopolymer wettability. *Food Hydrocolloids* 48: 228-237.
- Williams P and Phillips G, 2009. Introduction to food hydrocolloids, Handbook of hydrocolloids. Elsevier, pp. 1-22.
- Wu D and Sun DW, 2013. Colour measurements by computer vision for food quality control–A review. *Trends in food science & technology* 29: 5-20.

Journal of Food Researches/vol.30 No.4/ 2021/pp 95-107
<https://foodresearch.tabrizu.ac.ir>
DOI: 10.22034/fr.2021.34541.1683

Effect of dielectric barrier discharge plasma on structural and physical characteristics of gum Arabic

S Amirabadi¹, J Mohammadzadeh Milani^{2*} and F sohbatzadeh³

Received: July 11, 2019

Accepted: October 22, 2019

¹PhD Student, Department of Food a Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

³Professor, Department of Atomic and Molecular Physics, Faculty of Basic Science, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

*Corresponding author: Email: jmilany@yahoo.com

Introduction: Gum arabic is a branched polysaccharide and categorized as a protein-arabinogalactan hybrid. The presence of the protein part along with the carbohydrate portion has led to its amphiphilic features (Dickinson 2003). Structurally, it's a disk-like structure that includes galactopyranose units in the main and lateral chains. This gum is widely used in the preparation of emulsions, encapsulation of flavors, and the production of hydrogels in the food and non-food industries (cosmetic and pharmaceutical products) (Williams and Phillips 2009). In recent decades, the modification of biopolymers has been one of the interesting topics, on the one hand, to solve their problems and, on the other hand, to develop new products with new features. So far, numerous studies have been done to improve gum arabic properties by various chemical and physical approaches. Among physical methods, cold atmospheric pressure plasma is a new, green, and non-thermal method (De Geyter and Morent 2014). Plasma is defined as an ionized gas consisting of electrons, positive and negative ions, free radicals, excited and non-refractory gases, as well as electromagnetic rays (UV and photons) which these particles are constantly interacting with each other (Conrads and Schmidt 2000). One of the applications of cold atmospheric pressure plasma is a modification of biopolymer structures through surface modification. Exposing the surface of biopolymers to bombard electrons, free ions, free radicals, and the emission of electromagnetic radiation causes some chemical and physical reactions on the surface of the material, which also leads to changes in the functional properties of matter. Corona (Conrads & Schmid 2000), Jets (Sohbatzadeh et al. 2018) and dielectric barrier discharge (Sohbatzadeh et al. 2010) are the most important sources of plasma production at atmospheric pressure. To date, no data have been published on the effect of plasma on gum arabic. The main goal of our study is to investigate the effect of DBD plasma at atmospheric pressure on some properties of gum arabic.

Material and methods: A dielectric barrier discharge apparatus was used for plasma formation and sample treatment. The device consisted of two parallel rectangular aluminum electrodes (17 * 8 cm) with a 28 mm gap between them, and each electrode was covered with a mica sheet as a dielectric barrier. A certain amount of gum arabic powder was placed on the lower plate and treated for 10 min. The humidity and ambient temperature were adjusted to 85 and 20 °C, respectively, and were monitored during treatment with a thermo hygrometer. Then flow behavior, FT-IR, XRD, water contact angle, color, and FE-SEM measurements were conducted to evaluate the effect of plasma treatment on properties of gum arabic. The SPSS software using t- student test was applied to evaluate the effect of plasma treatment on gum arabic compared with untreated gum.

Result and discussion: The results showed that the oxidation and etching were two effective reactions in plasma treatment of gum arabic. The XRD analysis showed the plasma treatment had no significant effect on the gum arabic amorphous structure, although the increase in the peak of the treated gum compared with control depicted some changes in the structural order of gum arabic happened after plasma treatment. A comparison of the IR spectrum of the treated and control gum confirmed the presence of all informative peaks in relatively similar positions. The most noticeable changes in the IR spectrum of treated gum was recognized between 1750-1200 cm^{-1} . The peak intensity of treated gum increased in band 1722 cm^{-1} compared with control, which might be due to the formation of carbonyl groups as a result of aldehydes oxidation. Other changes confirmed generation amine groups, carbon-hydrogen bonds, carbon-oxygen bonds as well as destroying some hydroxyl and hydrogen-carbon groups. A comparison of the obtained micrographs revealed that plasma treatment increased the surface roughness of gum arabic powder. Measuring the contact angle of the specimens indicated the ability of the plasma to change the hydrophilic nature of gum arabic to hydrophobic. The main cause of this occurrence was physical and chemical changes due to surface etching and changes in the ratio of hydrophilic and hydrophilic groups. Investigating the variation of viscosity versus shear rate showed that with increasing shear rate, the apparent viscosity of 40% (w/w) of dispersions was gradually reduced, indicating that shear-thinning behavior of the dispersions. The results showed that the application of plasma treatment reinforced the shear-thinning behavior of the dispersion prepared with treated gum. The apparent viscosity of the treated-gum dispersion at all applied shear rates was higher than the natural gum dispersion, which suggesting increasing intermolecular bonding and particle bonding with water as a consequence of plasma treatment. The power-law model properly described the natural and treated gum arabic flow behavior. The color analysis of the samples showed plasma treatment changed the color of gum arabic powder as a consequence of chemical and physical reactions.

Conclusion: Gum arabic is mainly used as a stabilizer/emulsifier in the food industry. The present study was performed to evaluate the influence of cold atmospheric pressure-air plasma on the physical, rheological, and structural properties of gum arabic. According to the FT-IR and XRD data, plasma treatment did not affect the skeleton and amorphous nature of gum arabic, however, the structure order and some functional groups varied upon plasma treatment. Results of the current paper revealed that air plasma treatment significantly ($p < 0.05$) increased the viscosity of treated-gum dispersion and its shear-thinning behavior. The power-law model was a proper model for interpreting the flow behavior of natural and treated-gum arabic dispersions. The plasma treatment increased the roughness of gum arabic powders as a result of the etching process. The measurement of the contact angle of the specimens indicated the ability of the plasma process to change the hydrophilic nature of gum arabic to hydrophobic. The color differences data shown that the color of plasma-treated gums changed compare with untreated gum. These results will help researchers to deep insight into the effects of cold atmospheric pressure plasma on composite protein-carbohydrate structures and their new properties and thus finding the new capabilities of this technology as well as modified gum arabic in the food industry.

Keywords: Dielectric barrier discharge, FT-IR, Flow behavior, Gum arabic, Plasma