Archive of SID

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 7, No. 3, 2011, p. 210-217

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۷، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۰، ص. ۲۱۷-۲۱۰

ریزپوشانی لیمونین به روش خشک کردن انجمادی: تأثیر نوع و غلظت ماده دیواره

مسعود نجف نجفی[۱*]- رسول کدخدایی[۲]

تاریخ دریافت: ۹۰/۲/۲۱
تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۲۴

چکیده

لیمونین یکی از پرمصرف ترین ترکیبات طبیعی مولد عطر و طعم در صنایع غذایی است که به لحاظ فراریت بالا و حساسیت به اکسیداسیون، غالباً بخش قابل ملاحظه ای از آن در حین فرآوری و نگهداری مواد غذایی از دست می رود. از این رو ریزپوشانی این ترکیب با هدف حفاظت آن در مقابل شرایط محیطی با استفاده از روش خشک کردن انجمادی مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور امولسیون روغن در آب حاوی ۱۰٪ وزنی ماده خشک لیمونین در محلول آبی حاوی ۲، ۵ و ۱۰٪ کازئینات سدیم و نشاسته اصلاح شده با کمک امواج فراصوت تهیه شد و تأثیر نوع و غلظت ماده دیواره بر خصوصیات ریزکپسول های حاصل نظیر مقدار روغن باقی مانده، روغن سطحی، راندمان ریزپوشانی، مقدار رطوبت و سرعت رهایش مورد سنجش قرار گرفت. مقایسه ویژگی های ریزکپسول ها دلالت بر این داشت که پودرهای حاوی ۱۰٪ نشاسته اصلاح شده از قابلیت بالاتری در نگهداری لیمونین نسبت به غلظت های پایین تر و نمونه های دارای کازئینات سدیم برخوردار بودند و در طول ۶ هفته نگهداری در دمای ۲۵ °C نیمه عمر بیشتری داشتند.

واژه‌های کلیدی: ریزپوشانی، کازئینات سدیم، نشاسته اصلاح شده، لیمونین، خشک کردن انجمادی

مقدمه

پایداری ترکیبات مولد طعم و بو در غذاهای مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا اثر مهمی در کیفیت و قابلیت پذیرش آن ماده غذایی دارد. اما این عمل کارساده ای نیست. فرآیندهای تولید، نگهداری، مواد مورد استفاده دربسته بندی ها و افزودنی های مورد استفاده در غذاها اغلب سبب از بین بردن طعم و بوی مطلوب غذا یا بروز طعم وبوی نامطبوع در آن می شوند (Lubbers et al., 1998). لذا جلوگیری از تجزیه شدن یا از بین رفتن ترکیبات مولد طعم و بو در حین فرآوری و نگهداری بسیار مفید است و امروزه این مهم با کمک تکنیک ریزپوشانی[۲] ترکیبات فرار انجام می گیرد (Landy et al., 1995). مزایای ریزپوشانی عبارتند از: باقی ماندن ترکیبات مولد طعم و بو در فرآورده های غذایی در حین نگهداری، جلوگیری از برهم کنش های نامطلوب آن ها با ترکیبات غذاها، به حداقل رساندن بر هم کنش های بین ترکیبات مختلف مولد طعم وبوی موجود در غذاها، حفاظت در مقابل واکنش هایی که با کمک نور ایجاد یا تسریع می شوند، حفظ ترکیبات در برابر اکسیداسیون، افزایش عمر انبارداری ترکیبات مولد طعم و بو در غذاها و آزادسازی هوشمند آن ها در مواد غذایی (Tari et al., 2002 ؛ Reineccius, 1991). میزان باقی ماندن ترکیبات داخل پوشش به عوامل مختلفی نظیر وزن مولکولی، ویژگی های شیمیایی، قطبی یا غیرقطبی بودن و فرّاریت نسبی اجزای تشکیل دهنده آن ها و همچنین خصوصیات دیواره و ویژگی ها و عوامل موجود در تکنولوژی ریزپوشانی بستگی دارد. مواد مختلفی می توانند به عنوان دیواره مورد استفاده قرار گیرند. این مواد شامل پروتئین ها، کربوهیدرات ها، لیپیدها، صمغ ها و سلولز هستند (Brazel, 1999). هر کدام از این مواد دارای معایب و مزایایی می باشند. برای انتخاب ماده دیواره عواملی نظیر نوع ماده مغزی (هسته)، نوع فرآیند ریزپوشانی، مباحث اقتصادی، نوع مصرف فرآورده تولیدی و نیز شرایط پیش بینی شده در قوانین نظارتی مد نظر قرار گیرد. از سوی دیگر باید توجه داشت که در فرآیند ریزپوشانی ترکیبات مولد طعم و بو، ماده دیواره نباید واکنشی با ماده هسته انجام دهد و کار با آن نیز آسان باشد. از نشاسته طبیعی و مشتقات آن (نشاسته های

۱- استادیار مؤسسه آموزش عالی علمی کاربردی وزارت جهاد کشاورزی.
(*- نویسنده مسئول: Email: Masoudnajafi@yahoo.com)
۲- استادیار، گروه صنایع غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی.
2- Micro-encapsulation

www.SID.ir

Archive of SID

اصلاح شده، مالتودکسترین ها و بتاسیکلودکسترین ها) به طور گسترده ای در صنایع غذایی به منظورحفاظت ترکیبات مولد طعم و بو استفاده می شود. این کربوهیدرات ها به عنوان ماده دیواره برای ریزپوشانی ترکیبات مولد طعم وبو، به عنوان جایگزین چربی و همچنین پایدارکننده امولسیون های غذایی به کار می روند (Glenn et al., 1999؛ Golovnya et al., 1999). اگرچه اغلب از کربوهیدرات ها بویژه پلی ساکارید ها به عنوان ترکیب دیواره در ریزپوشانی مواد مولد طعم و بو استفاده می شود، اما پروتئین های غذایی نظیر کازئینات سدیم، پروتئین آب پنیر و ایزوله پروتئین سویا هم به این منظور به کار می روند (Kim et al., 1996). دارا بودن گروه های عاملی مختلف، خصوصیات آمفی فیلیک، توانایی خود تجمعی و خود ساختارسازی و برهم کنش با انواع گوناگونی از ترکیبات، وزن مولکولی بالا و انعطاف پذیری زنجیره مولکولی پروتئین ها سبب شده است تا خصوصیات کارکردی مطلوبی نظیر حلالیت، گرانروی، امولسیون کنندگی و تشکیل لایه را پیدا کنند و از همین روی در فرآیند ریزپوشانی مورد توجه قرار گرفته اند. پس از ماده دیواره، انتخاب روش خشک کردن عامل مهم دیگری در کیفیت ریزکپسول های تولیدی می باشد. امروزه از روش های متعددی برای این منظور استفاده می گردد که خشک کردن انجمادی یا لیوفیلیزاسیون یکی از سودمندترین و مناسب ترین روش ها برای خشک کردن و ریزپوشانی ترکیبات حساس به حرارت محسوب می شود. اساس این فرآیند شامل انجماد امولسیون حاوی ترکیب مورد ریزپوشانی در پایین تر از دمای یوتکتیک[1] آن و سپس تصعید یخ در خلاء بالا می باشد. مطالعاتی که توسط Buffo & Reineccius (۲۰۰۱) با هدف مقایسه روش های مختلف خشک کردن اعم از غلطکی، کابینتی، پاششی و انجمادی برای ریزپوشانی روغن حاصل از پرس سرد پرتقال والنسیا با صمغ عربی و نشاسته اصلاح شده انجام شد، مشخص ساخت که پودر تهیه شده به روش خشک کردن انجمادی دارای خصوصیات مطلوب تری نسبت به پودر حاصل از سایر روش ها از جمله خشک کردن پاششی بود. همچنین Minemoto و همکاران (۱۹۹۷)، با بررسی روند اکسیداسیون متیل لینولئات که با صمغ عربی و با دو روش خشک کردن در هوای داغ و خشک کردن انجمادی ریزپوشانی شده بود، گزارش کردند که خشک کردن انجمادی به مراتب بهتر از خشک کردن در هوای داغ بود. این محققین نشان دادند که ریزپوشانی متیل لینولئات با روش خشک کردن انجمادی موجب کندتر شدن سرعت اکسیداسیون آن در رطوبت های نسبی مورد مطالعه گردید و در طول مدت نگهداری نیز تغییری از خود نشان نداد.

استفاده از مواد مولد عطر و طعم طبیعی مانند اسانس های حاصل از اندام های مختلف گیاهی و یا ترکیبات سنتزی در فرآورده های غذایی از اهمیت بالایی برخوردار است. لیمونین یکی از مهمترین و متداول ترین ترکیبات مولد طعم و بو در صنایع غذایی است که به شکل خالص و یا ترکیب در اسانس ها مورد استفاده قرار می گیرد. لیمونین، حساسیت فوق العاده زیادی به اکسیداسیون دارد و به سرعت اکسیده شده و طعم و بوی نامطلوبی پیدا می کند. لذا یافتن راهکارهایی که اولاً این ترکیب را در مقابل اکسیداسیون محافظت نماید و ثانیاً آزاد شدن آن را در زمان مورد نیاز و به صورت کنترل شده محقق نماید، اهمیت بسزایی دارد و نقطه عطفی در تولید، تجارت و نیز کاربرد ترکیبات مولد طعم و بو در مواد غذایی و سایر فرآورده های غیر غذایی محسوب می شود. بر این اساس هدف از انجام این تحقیق، مقایسه یک ترکیب پروتئینی (کازئینات سدیم) و یک ترکیب کربوهیدراته (نشاسته اصلاح شده) به عنوان اجزای تشکیل دهنده دیواره در سه سطح از غلظت (۲، ۵ و ۱۰٪) جهت ریزپوشانی لیمونین و بررسی ویژگیهای آن بود. بدین منظور امولسیون های تهیه شده با امواج فراصوت با استفاده از دستگاه خشک کن انجمادی، خشک گردیدند و پودر های حاصله از نظر میزان ماندگاری لیمونین مورد آزمایش قرار گرفتند.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی

کازئینات سدیم (حاوی ۹۰٪ پروتئین و ۰/۰۱٪ کلسیم) از شرکت سیگما – آلدریچ کشور آلمان و نشاسته اصلاح شده (با نام تجاری کپسول[2]، نشاسته ذرت مومی اصلاح شده با روش شیمیایی، ۵٪ رطوبت و حلالیت بیش از ۹۰٪ درآب) از شرکت National Starch کشور انگلستان خریداری گردید. لیمونین از شرکت مرک تهیه شد. امولسیفایر Tween 80 (سوربیتان منو–۹– اکتادکنوئات) نیز از شرکت سیگما – آلدریچ کشور آلمان خریداری گردید. سایر مواد شیمیایی مورد نیاز با درجه خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. برای تهیه و آماده سازی کلیه محلول ها از آب دیونیزه استفاده گردید.

تهیه محلول ها

محلول کازئینات سدیم و نشاسته اصلاح شده با غلظت های ۲ ، ۵ و ۱۰ درصد وزنی در آب دیونیزه (pH = 7) تهیه شدند. عملیات هم زدن به مدت یک ساعت، در دمای اتاق و به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. سپس محلول های تهیه شده برای حداکثر جذب آب به مدت ۲۴ ساعت در دمای یخچال نگهداری گردیدند.

1- Eutectic point

2- Capsule

www.SID.ir

Archive of SID

تولید امولسیون

لیمونین به نسبت ۱۰ ٪ ماده خشک کلیه محلول ها استفاده شد. Tween 80 به عنوان امولسیفایر در غلظت ۰/۵ درصد به محلول ها اضافه گردید. عملیات هم زدن و همگن سازی اولیه به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. به منظور تهیه امولسیون؛ ۶۰ میلی لیتر از مخلوط به داخل یک مخزن فلزی دو جداره منتقل گردید و سپس سونوترود دستگاه مولد امواج فراصوت (مدل Vibracl VCX 750، ساخت شرکت Sonics کشور آمریکا) به قطر mm ۱۹، در عمق ۱ سانتی متری زیر سطح مخلوط غوطه ور گردید. سونیکاسیون و تولید امولسیون در فرکانس ۲۰ کیلو هرتز به طور مداوم و در مدت زمان ۳ دقیقه در حداکثر شدت امواج فراصوت انجام شد. دمای محلول در طول مدت صوت دهی از طریق سیرکولاسیون آب در جداره مخزن در ۲۰ درجه سانتی گراد حفظ گردید.

ریزپوشانی وخشک کردن امولسیون

نمونه های امولسیون ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵- درجه سانتی گراد منجمد شدند و در خشک کن انجمادی (مدل Ehrisa، ساخت کشور آلمان) در فشار تقلیل یافته خشک گردیدند. توده های اسفنجی حاصله با استفاده از یک هاون چینی به پودر یکنواختی تبدیل شد و به مدت ۶ هفته در دسیکاتور و در دمای اتاق نگهداری گردیدند تا آزمایشات فیزیکوشیمیایی لازم بر روی آنها به عمل آید.

تعیین مقدار لیمونین سطحی

مقدار لیمونین موجود بر روی سطح پودرها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر(مدل Shimadzu، ساخت ژاپن) تعیین گردید. برای این منظور لیمونین موجود در سطح پودرها با حلال هگزان و مطابق روشی که توسط Soottitantawat و همکاران (۲۰۰۳) به کار برده شد، استخراج گردید. یک گرم از پودر با ۲۰ میلی لیتر هگزان (مناسب برای گاز کروماتوگرافی) در داخل لوله آزمایش درب پیچ دار مخلوط گردید و برای مدت ۵ دقیقه با شیکر لوله، همزده شد. آنگاه ذرات پودر با کمک کاغذ صافی واتمن شماره ۱ ، از حلال جدا شدند. محلول باقیمانده توسط بالن ژوژه ۲۵ میلی لیتری و با کمک هگزان به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد و جذب آن در ۲۵۲ نانومتر اندازه گیری گردید (Kaushik et al., 2007). مشخص گردید که لیمونین در این طول موج، بیشترین جذب را در دامنه ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر از خود نشان می دهد. منحنی استاندارد با استفاده از محلول های با غلظت های مختلف لیمونین در هگزان رسم گردید. از نمونه هگزان نیز به عنوان شاهد برای جلوگیری از خطای جذب هگزان در دستگاه استفاده شد.

تعیین مقدار لیمونین داخل کپسول

پودر حاصل از شستسوی با هگزان در مرحله قبلی بدین منظور مورد استفاده قرار گرفت. یک گرم از پودر در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه به داخل لوله آزمایش درب پیچ دار منتقل گردید و به مدت یک دقیقه با شیکر لوله هم زده شد. به این نمونه، هگزان اضافه گردید و در داخل حمام بن ماری در دمای °C ۴۵ برای ۲۰ دقیقه نگهداری شد. در طول این مدت هم زدن به شکل متناوب انجام گرفت. آنگاه لوله آزمایش در دمای اتاق سرد گردید و در دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفوژ شد تا فاز آبی از فاز حلال جدا گردد. جذب نمونه ها مطابق روش گفته شده در بالا اندازه گیری شد. ۳ تکرار برای هر نمونه انجام گرفت.

بررسی پایداری لیمونین

به منظور بررسی پایداری و ثبات دیواره ها؛ نمونه های پودر به مدت ۶ هفته در دمای اتاق نگهداری شدند. درصد باقیمانده لیمونین در داخل پودر (ریزکپسول ها) از فرمول ذیل محاسبه گردید:

(۱)

(مقدار لیمونین اولیه موجود در داخل ریزکپسول ها)/۱۰۰ × مقدار لیمونن موجود در داخل ریزکپسول ها در زمان مورد بررسی)

داده های بدست آمده در فاصله زمانی یاد شده در مقیاس نیمه لگاریتمی نسبت به زمان رسم شده و شیب منحنی (k) به عنوان سرعت رهایش یا از دست رفتن لیمونین از داخل به سطح کپسول محاسبه گردید (Vaidya et al., 2006).

کارآیی ریزپوشانی

کارآیی یا راندمان فرآیند ریزپوشانی برابر است با نسبت مقدار لیمونین در محصول خشک (گرم لیمونین/گرم پودر) به مقدار لیمونین در امولسیون (گرم لیمونین/گرم پودر). بر اساس این تعریف راندمان ریزپوشانی برای هر یک از فرمول های امولسیونی اولیه محاسبه شد.

عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[1])

برای مشاهده ساختار میکروسکوپ تولیدی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Cambridge, S-360 ، ساخت انگلیس) استفاده شد. نمونه ها بوسیله دستگاه پوشش دهنده (مدل SC 500، ساخت انگلیس) تحت پوشش طلا- پادمیم قرار گرفتند. سپس از سطح خارجی نمونه های آماده سازی شده با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر تصویر برداری شد.

1- Scanning Electron Microscope

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- تأثیر نوع وغلظت ماده دیواره بر قطر متوسط قطرات امولسیون، لیمونین باقیمانده و مقدار رطوبت ریزکپسول ها.

ماده دیواره		قطر متوسط قطرات (µm)	لیمونین باقیمانده (٪)	رطوبت (٪)
کازئینات سدیم	٪۲	۱/۴۱ ± ۰/۰۳	۵۴ ± ۳/۱۱	۳/۷۴ ± ۰/۱۱
	٪۵	۰/۹۶ ± ۰/۰۷	۶۸ ± ۱/۷۵	۳/۱۳ ±۰/۱۴
	٪۱۰	۰/۷۳ ± ۰/۰۱	۷۶ ± ۱/۴۴	۲/۹۱ ± ۰/۰۹
نشاسته اصلاح شده	٪۲	۱/۰۹ ± ۰/۰۲	۶۲ ± ۲/۴۱	۳/۳۲ ± ۰/۱۳
	٪۵	۰/۷۹ ± ۰/۰۴	۷۴ ± ۱/۱۸	۲/۹۳ ±۰/۱۱
	٪۱۰	۰/۶۵ ± ۰/۰۲	۸۱ ± ۲/۵۲	۲/۸۶ ± ۰/۱۱

محاسبات آماری

داده های بدست آمده در آزمایشات فوق الذکر در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از آزمایش فاکتوریل و نرم افزار 13.1 Minitab تجزیه وتحلیل گردیدند. برای مقایسه میانگین ها در تیمارهای مورد بررسی از آزمون دانکن در سطح ۹۵٪ استفاده شد.

نتایج و بحث

تأثیر غلظت ماده دیواره بر مقدار لیمونین باقیمانده

اثر غلظت کازئینات سدیم و نشاسته اصلاح شده بر مقدار لیمونین باقیمانده در ریزکپسول های تولیدی در جدول ۱ نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می گردد با افزایش غلظت مواد دیواره، مقدار لیمونین بیشتری در ریزکپسول ها باقی ماند. مشابه این نتیجه توسط تعداد دیگری از محققین نیز گزارش گردیده است (Bhandari et al., 1992؛ Re et al., 1996 ؛ Rosenberg et al., 1990). Soottitantawat و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که با افزایش غلظت ماده دیواره، مقدار منتول باقیمانده در ریزکپسول ها افزایش یافت. در تحقیق دیگری که توسط Baranauskiene و همکاران (۲۰۰۷) انجام شد مشخص گردید که مقدار اتیل بوتیرات باقیمانده در ریزکپسول ها به غلظت مالتودکسترین استفاده شده به عنوان ماده دیواره بستگی داشت؛ به طوری که با افزایش غلظت مالتودکسترین میزان ابقای اتیل بوتیرات نیز بیشتر شد.

تأثیر مثبت غلظت ماده دیواره بر ابقای ترکیب مورد ریزپوشانی را به این ترتیب می توان توضیح داد که با افزایش سهم ماده دیواره، سرعت تشکیل و ضخامت لایه نیمه تراوا در اطراف لیمونین نیز افزایش یافته و در نتیجه مقدار لیمونین از دست رفته مطابق با تئوری انتشار انتخابی[1] کاهش می یابد (Thijssen et al., 1968). مطابق این تئوری، Thijssen و همکاران (۱۹۶۸) عنوان کردند که با کاهش غلظت آب در سطح قطره ، ضریب انتشار ترکیبات فرار چندین برابر بیشتر از آب، کاهش پیدا می یابد. از این رو در حین خشک کردن امولسیون؛ آب به طور مداوم و با سرعت معین از میان پوسته تشکیل شده به خروج خود ادامه می دهد، اما ترکیبات فرار و سایر اجزای فاز روغنی با سرعت بسیار ناچیزی به خارج از کپسول انتشار می یابند چون در داخل توده ای از مواد جامد در حال خشک شدن (مواد دیواره) گرفتار شده اند. این پوشش جامد به عنوان یک غشاء نیمه تراوا اجازه خروج به مولکول های آب را می دهد؛ در حالی که باعث کاهش و یا حتی توقف خروج ترکیبات فرار از درون ریزکپسول ها می گردد. شایان ذکر است که در رابطه با تعیین عوامل مؤثر بر باقی ماندن و ابقای ترکیبات فرار در داخل ریزکپسول ها مطالعات و پژوهش های بسیاری انجام شده است. در تمامی این تحقیقات گزارش شده که نوع ترکیب ریزپوشانی شده و ماده استفاده گردیده به عنوان دیواره دارای اهمیت می باشند (Gunning et al., 1999، Finney et al., 2002).

تأثیر نوع ماده دیواره بر مقدار لیمونین باقیمانده در ریزکپسو ل ها

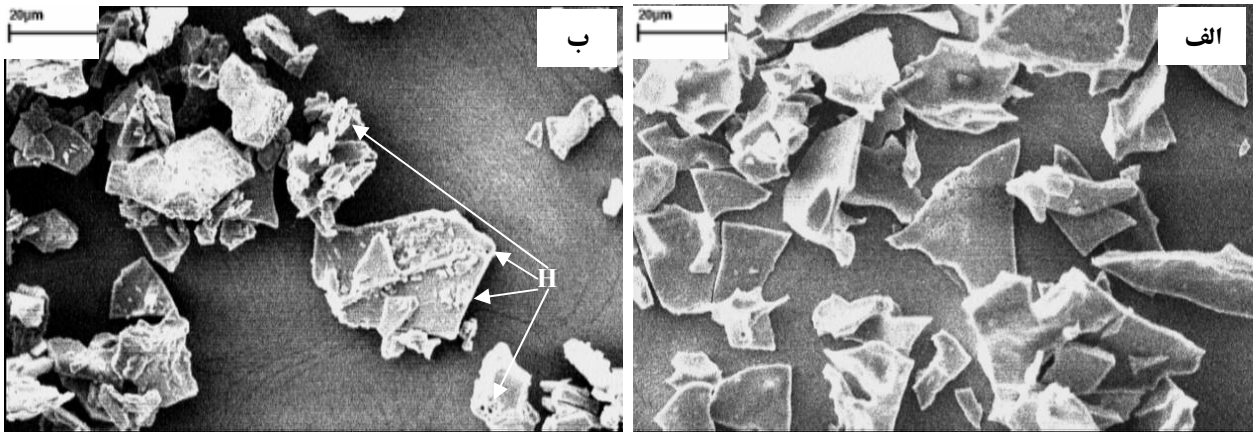
بررسی مقدار لیمونین باقیمانده در ریزکپسول های تهیه شده نشان داد که نشاسته اصلاح شده (کپسول) توانایی بهتری در نگهداری لیمونین نسبت به کازئینات سدیم داشت (جدول ۱)؛ به طوری که در غلظت های برابر این دو ترکیب، اختلاف بین مقدار لیمونین موجود در ریزکپسول ها کاملاً معنی دار بود ($p< 0.05$). گزارشاتی در دست است که نشان می دهد نشاسته اصلاح شده دارای خاصیت امولسیون کنندگی بالایی می باشد و غشای بهتری را در سطح مشترک قطرات روغن-آب تشکیل می دهد (Pegg et al., 1999) و به همین دلیل می تواند مقدار لیمونین بیشتری را در خود نگهداری نماید. به طور کلی نشاسته های اصلاح شده نظیر نشاسته اصلاح شده دارای گروه های آبگریز متعددی در ساختمان خود می باشند که باعث می شود بتوانند در محیط های دو فازی آب-روغن جهت گیری مناسبی را به سمت قطرات روغن داشته باشند (Baranauskiene et al., 2007)، مضافاً این که انعطاف پذیری زنجیره پلیمری آنها در سطح مشترک گویچه ها با آب در بعضی موارد بیشتر از پروتئین ها است. ویژگی اخیر الذکر به پوشش دهی مناسب تر و مؤثرتر قطرات کمک می کند.

1 - Selective diffusion theory

www.SID.ir

Archive of SID

از سوی دیگر تصور می شود ابعاد مولکولی بیوپلیمرهای مورد استفاده به عنوان دیواره نقش مهمی در از دست رفتن لیمونن داشته باشند؛ زیرا به طور مستقیم بر انتشار مولکولی ترکیبات به داخل پوسته اطراف ریزکپسول ها و جا به جایی آنها به سطح تأثیر می گذارند. افزون بر این میزان فراریت اجزای تشکیل دهنده ماده هسته عامل دیگری است که ابقای کلی آن را تحت الشعاع قرار می دهد؛ به طوری که با افزایش درجه فراریت، میزان خروج آنها از داخل ریزکپسول ها در طی فرآیند خشک شدن بیشتر می گردد (Soottitantawat et al., 2003). بر اساس آنچه گفته شد می توان چنین نتیجه گیری کرد؛ که هر چه سرعت تشکیل پوسته در حین خشک کردن بالاتر و میزان تراوایی آن نسبت به انتشار ترکیبات فرار کمتر باشد، میزان ابقای کلی ماده هسته در طی فرآیند خشک کردن و نیز در طول دوره نگهداری بعد از آن بیشتر خواهد بود. از این رو به نظر می رسد از بین دو ماده دیواره مورد بررسی؛ نشاسته اصلاح شده (کپسول)، چنان که از نتایج آزمایشات نیز پیداست، ویژگی های بهتری در مقایسه با کازئینات سدیم برای ریزپوشانی لیمونین دارا می باشد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی نیز تأیید کننده این نتایج می باشد. همان طوری که در شکل ۱ مشاهده می شود می توان وجود تعدادی حفره و شکاف های ریز را درنمونه هایی که جنس دیواره آن از کازئینات سدیم می باشد در مقایسه با نشاسته اصلاح شده ملاحظه نمود.



شکل۱- SEM (× ۲۰۰۰) ریزکپسول های بدست آمده از خشک کردن انجمادی امولسیون لیمونین در آب تثبیت شده با الف) ۱۰٪ نشاسته اصلاح شده (کپسول) و ب) ۱۰٪ کازئینات سدیم (H: منفذ).

تأثیر نوع و غلظت ماده دیواره بر مقدار لیمونین سطحی

نتایج آزمایشات مربوط به اندازه گیری لیمونین موجود در سطح خارجی ذرات پودر حاکی از این بود که در هیچ یک از نمونه ها مقدار قابل سنجشی مشاهده نشد. عدم وجود لیمونین سطحی را می توان به تبخیر آن از سطح ریزکپسول ها در اثر اعمال خلأ و فشار منفی محفظه خشک کن در حین انجام عملیات خشک کردن انجمادی مربوط دانست. Kaushik و Roos (۲۰۰۷)، نیز در تحقیقات خود به نتایج مشابهی دست یافتند. این پژوهشگران گزارش کردند که مقدار روغن سطحی ریزکپسول های تولیدی به روش خشک کردن انجمادی چندان قابل توجه نبود و خلأ موجود در محفظه خشک کن را دلیل آن دانستند. علی رغم این واقعیت چون احتمال داده می شد که در هنگام آسیاب کردن توده اسفنجی حاصل از خشک کردن امولسیون و بسته به اندازه ذرات پودر بخشی از لیمونین درون ریزکپسول ها به سطح آنها منتشر شود و موجب بروز خطا در نتایج آزمایشات گردد، ذرات پودر با استفاده از الک های با درجات مش مختلف در اندازه های متفاوت تقسیم بندی شدند و آزمایشات مربوطه مجدداً تکرار شد. اما نتایج حاصله بار دیگر دلالت بر این داشت که لیمونین قابل ملاحظه ای در سطح ذرات پودر وجود نداشت.

میزان رطوبت

مقدار رطوبت ریزکپسول های حاوی لیمونین در جدول ۱ گزارش شده است. این نتایج نشان می دهد که نوع و غلظت ماده دیواره به طور مؤثری مقدار رطوبت نهایی پودرهای تولیدی را تحت الشعاع قرار می دهد. چنان که ملاحظه می شود با افزایش غلظت کازئینات سدیم و نشاسته اصلاح شده در نمونه های امولسیونی اولیه، میزان رطوبت پودرهای حاصله کاهش یافت. علاوه بر این از مقایسه درصد رطوبت نهایی پودرها چنین برداشت می شود که امولسیون های تهیه شده با نشاسته اصلاح شده مقدار رطوبت بیشتری را در هنگام خشک شدن از دست دادند. این مسأله احتمالا به اختلاف تعداد گروه های پیوند

www.SID.ir

Archive of SID

دهنده با آب در مولکول های نشاسته اصلاح شده و کازئینات سدیم مرتبط می باشد.

نکته جالب توجه دیگر این است که با کاهش مقدار رطوبت پودرها، میزان لیمونین باقیمانده در آن ها افزایش نشان داد. بخشی از این افزایش به بالاتر رفتن درصد ماده خشک مربوط می شود، اما علت واقعی آن کاهش سرعت انتشار لیمونین به سطح و تبخیر آن در رطوبت های پایین تر است. تحقیقات دیگری که در همین رابطه توسط دیگر پژوهشگران انجام شده این نتایج را کاملاً تأیید می کند(Soottitantawat et al., 2005؛ Kaushik & Roos, 2007؛ Jafari et al., 2007).

تأثیر نوع و غلظت ماده دیواره بر از دست رفتن لیمونین در مدت نگهداری

تغییرات مقدار لیمونین موجود در ریزکپسول ها در طول ۶ هفته نگهداری نمونه های پودر در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در شکل ۲ نشان داده شده است. چنان که ملاحظه می شود کلیه منحنی ها خطی و نزولی هستند؛ که بیانگر پیروی میزان افت لیمونین از مکانیسم واکنش درجه اول با ضریب تبیین بالاتر از ۰/۹۶ می باشد. لازم به ذکر است که مقدار عددی این ضریب بین صفر و یک می باشد؛ اما برای آن که مدلی از اعتبار و دقت لازم برخوردار باشد، لازم است ضریب تبیین آن از ۰/۸ بزرگ تر باشد. لذا با توجه به ضرایب بدست آمده برای خطوط برازش شده بر داده های آزمایش (شکل ۲) می توان چنین نتیجه گیری کرد که مدل خطی استفاده شده برای نشان دادن روند اتلاف لیمونین از ریزکپسول ها مناسب می باشد.

بر اساس مکانیسم واکنش درجه اول نیمه عمر لیمونن ($t_{1/2}$) در شرایط یاد شده (داده های جدول۲) را می توان از روی ثابت سرعت واکنش (k) یا شیب منحنی های شکل ۲ از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$t_{1/2} = 0.693/k \qquad (۲)$$

داده های جدول ۲ و منحنی های شکل ۲ به خوبی نشان می دهند که میزان از دست رفتن لیمونین به صورت قابل ملاحظه ای به نوع و غلظت مواد دیواره بستگی داشت؛ به طوری که دیواره تهیه شده از نشاسته اصلاح شده (کپسول) از ویژگی های ساختاری و ممانعت کنندگی مناسب تری نسبت به کازئینات سدیم برای حفظ لیمونین در داخل ریزکپسول ها برخوردار بود. افزون بر این، استفاده از غلظت های بالاتر مواد دیواره در امولسیون اولیه، قطع نظر نوع آن، موجب ابقای بیشتر لیمونین و کاهش روند خروج آن از ریزکپسول ها گردید؛ هر چند این تأثیر در مورد نشاسته اصلاح شده محسوس تر از کازئینات سدیم بود.

نتیجه گیری

در این تحقیق نشان داده شد که نوع و غلظت ترکیب پلیمری مورد استفاده به عنوان دیواره بر میزان راندمان و باقیماندن لیمونین در ریزکپسول ها در مرحله خشک کردن و همچنین در طی دوره نگهداری پودر مؤثر بود. مقایسه دو ترکیب مورد استفاده به عنوان دیواره یعنی کازئینات سدیم و نشاسته اصلاح شده مشخص کرد که نشاسته اصلاح شده دارای خصوصیات مطلوب تر ریزپوشانی است و به شکل مناسبی می تواند ترکیب فرار ریزپوشانی شده را در داخل خود محافظت نماید. از سوی دیگر یافته های پژوهش نشان داد که نوع و غلظت ماده دیواره علاوه بر تأثیری که بر روی ابقای لیمونین دارد، بر راندمان کلی ریزپوشانی نیز مؤثر است؛ به طوری که امولسیون های با غلظت های بالاتر از مواد دیواره، راندمان ریزپوشانی بالاتری داشتند.

تشکر و قدردانی

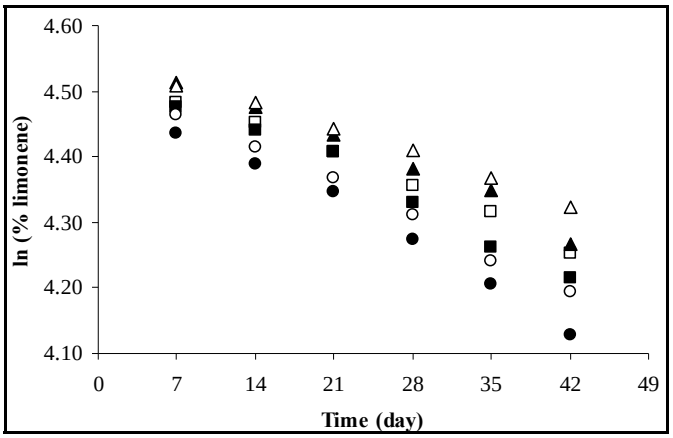
محققین، بدینوسیله کمال تشکر و قدردانی خود را از جناب آقای مهندس حسن حسین پور به خاطر تأمین بخشی از منابع مالی و همچنین پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی جهت پشتیبانی مالی و فراهم کردن امکانات لازم اعلام می دارند.

جدول۲- معادلات رگرسیون، ضریب تبیین و عدد نیمه عمر برای مقدار لیمونین باقیمانده در ریزکپسول های تهیه شده با غلظت های مختلف کازئینات سدیم و نشاسته اصلاح شده

ماده دیواره		معادله رگرسیون	ضریب تبیین	نیمه عمر (روز)
کازئینات سدیم	٪۲	y = -۰/۰۱۰۳x + ۴/۵۵۵۷	۰/۹۶	۶۷/۲۸
	٪۵	y = -۰/۰۰۸۷x + ۴/۵۷۳۸	۰/۹۷	۷۹/۶۶
	٪۱۰	y = -۰/۰۰۷۳x + ۴/۵۸۵۶	۰/۹۸	۹۴/۹۳
نشاسته اصلاح شده	٪۲	y = -۰/۰۰۹۱x + ۴/۵۶۲۳	۰/۹۷	۷۶/۱۵
	٪۵	y = -۰/۰۰۷۶x + ۴/۵۶۹۵	۰/۹۷	۹۱/۱۸
	٪۱۰	y = -۰/۰۰۶۲x + ۴/۵۷۷۶	۰/۹۷	۱۱۱/۷۷

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۲- تغییرات مقدار لیمونین موجود در ریزکپسول های تهیه شده با غلظت های مختلف (۲٪ ○، ۵٪ □ و ۱۰٪ Δ) کازئینات سدیم (توخالی) و نشاسته اصلاح شده (توپر) در مدت ٦ هفته نگهداری در دمای ۲۵ °C.

منابع

Baranauskiene, R., Bylaite, E., Zukauskaite, J. & Venskutonis R.P., 2007, Flavor Retention of Peppermint (Mentha piperita L.) Essential Oil Spray-Dried in Modified Starches during Encapsulation and Storage. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 55, 3027-3036.

Bhandari, B.R., Dumoulin, E.D., Richard, H.M.J., Noleau, I., & Lebert, A.M., 1992, Flavor encapsulation by spray drying: Application to citral and linalyl acetate. Journal of Food Science, 57(1), 217– 221.

Brazel, C.S., 1999, Microencapsulation: offering solution for the food industry. Cereal Foods World, 44, 388–393.

Buffo, R.A. & Reineccius, G.A., 2001, Comparison among assorted drying processes for the encapsulation of flavors. Perfumer and Flavorist, 26, 58–67.

Finney, J.; Buffo, R. & Reineccius, G.A., 2002, Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. Journal of Food Scence, 67, 1108-1114.

Glenn, G.M. & Stern, D.J., 1999, Starch-Based Microcellular Forms. US Patent Serial 5958589, Washington, DC.

Golovnya, R.V., Misharina, T.A. & Terenina, M.B., 1998, GC evaluation of flavour compound sorption from water solutions by corn starch cryotextures obtained by freezing. Narhung, 42, 380–384.

Gunning, Y. M.; Gunning, P. A.; Kemsley, E. K.; Parker, R.; Ring, S. G.; Wilson, R. H. & Blake, A., 1999, Factors affecting the release of flavor encapsulated in carbohydrate matrixes. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 47, 5198-5205.

Jafari, S.M., He, Y., & Bhandari, B., 2007, Effectiveness of encapsulating biopolymers to produce sub-micron emulsions by high energy emulsification techniques. Food Research International, 40, 862–873.

Kaushik, V. & Roos., Y.H., 2007, Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems. LWT, 40, 1381–1391.

Kim, Y.D. & Morr, C.V., 1996, Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray dried orange oil emulsion particles. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 1314–1320.

Landy, P., Druaux, C. & Voilley, A., 1995, Retention of aroma compounds by proteins in aqueous solution. Food Chemistry, 54, 387–392.

Lubbers, S., Landy, P & Voilley, A., 1998, Retention and release of aroma compounds in food containing proteins. Journal of Food Technology, 52, 68–74.

Minemoto, Y., Adachi, S. & Matsuno, R., 1997, Comparison of oxidation of menthyl linoleate encapsulated with gum arabic by hot-air-drying and freezedrying. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 4530–4534.

Pegg, R.B. & Shahidi, F., 1999, Encapsulation and controlled release in food preservation. In Handbook of Food PreserVation; Shafiur Rahman, M., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, pp 611-667.

Re, M.I. & Liu, Y.J., 1996, Microencapsulation by spray drying: Influence of wall systems on the retention of the volatiles compounds. Proceedings of the 10th International Drying Symposium, Krako´w, Poland, July 30–August 2 1996 (pp. 541– 549).

Reineccius, G.A., 1991, Carbohydrates for flavor encapsulation. Food Technology, 45, 144–147.

Rosenberg, M., Kopelman, I.J., & Talmon, Y., 1990, Factors affecting retention in spray-drying micro-encapsulation of volatile materials. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38, 1288– 1294.

Soottitantawat, A., Takayama, K., Okamura, K., Muranaka, D., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., & Linko, P.,

www.SID.ir

Archive of SID

2005, Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 6(2), 163-170.

Soottitantawat, A., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., & Linko, P., 2003, Microencapsulation by spray drying: influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. Journal of Food Science, 68(7), 2256–2262.

Tari, T.A. & Singhal, R.S., 2002, Starch based spherical aggregates: reconfirmation of the role of amylose on the stability of a model flavouring compound, vanillin. Carbohydrates Polymers, 50, 279–282.

Thijssen, H.A.C., & Rulkens, W.H., 1968, Retention of aromas in drying food liquids. De Lngenieur, 47, 45– 56.

Vaidya, S., Bhosale, R., & Singhal, R.S., 2006, Microencapsulation of Cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. Drying Technology, 24, 983–992.

www.SID.ir

Archive of SID

Microencapsulation of Limonene by Freeze Drying: Effect of Type and Concentration of Wall Material

M. Najaf Najafi [1*]- R. Kadkhodaee [2]

Received: 11-05-2011
Accepted: 15-09-2011

Abstract

Limonene is one of the widely used natural flavorings in the food industry. This compound has high volatility and sensitivity to oxidation and hence a significant portion of it is lost during processing and storage of foods. This work was, therefore, aimed at microencapsulating D-limonene by using freeze drying. To this end, oil-in-water emulsions composing of 10% limonene (wall material basis) in an aqueous solution of 2, 5 and 10% sodium caseinate or modified starch (capsul) was prepared by ultrasound. The influence of the type and concentration of wall material on the properties of freeze-dried microcapsules such as percent of oil retention, surface oil content, encapsulation efficiency, moisture content and release rate of oil was evaluated. Comparison of microcapsules characteristics revealed that those made up with 10% modified starch could retain more limonene than those containing sodium caseinate or lower concentrations of modified starch with longer half-life over 6 weeks of storage at 25 °C.

Keywords: Microencapsulation, Sodium caseinate, Modified starch, Limonene, Freeze drying

1- Assistant Profr. of Institute of Scientific - Applied Higher Education Jihad-e- Agriculture.
(*- Corresponding author Email: Masoudnajafi@yahoo.com)
2- Assistant Professor of Department of Food Technology, Khorasan Research Institute for Food Science and Technology.

www.SID.ir