

تهیه میکروکپسولهای دارای اسانس پرتقال و بررسی برخی پارامترهای مؤثر بر کیفیت آنها

Microencapsulation of Orange Oil and Evaluating the Effect of Some Processing Variables on Qualities of the Capsules

نسیم حاجی شفیعی^۱؛ فرزانه وهابزاده^۲؛ سیدمجتبی تقی زاده^۳
۳۰۱- مرکز تحقیقات پلیمر ایران؛ ۲- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی
دریافت: ۷۴/۴/۱۴، پذیرش: ۷۴/۷/۱۵

چکیده

اغلب مواد طعم و عطر دار غذایی ترکیبات فراری دارند که با توجه به ماهیت شیمیایی اسانسهای موجود در آنها در برابر عوامل محیطی مختلف پایداری مناسبی ندارند. با استفاده از روش پوشش دهی در اندازه کوچک و تهیه میکروکپسولهای دارای این مواد، مشکل ناپایدار بودن این ترکیبات به میزان قابل توجهی رفع می شود.

در این مقاله فرایند تهیه میکروکپسولهای حاوی اسانس پرتقال به روش توده سازی پیچیده بررسی می شود و ضمن تعیین توزیع اندازه ذرات، اثر پارامترهای مختلف مانند سرعت همزن، وجود مواد فعال کننده سطح و میزان درصد مواد فعال بر کیفیت کپسولها مورد بحث قرار می گیرد.

واژه های کلیدی: میکروکپسول، توده سازی پیچیده، اسانس پرتقال، ژلاتین، صمغ عربی

Key Words: microencapsule, complex coacervation, orange oil, gelatin, arabic gum

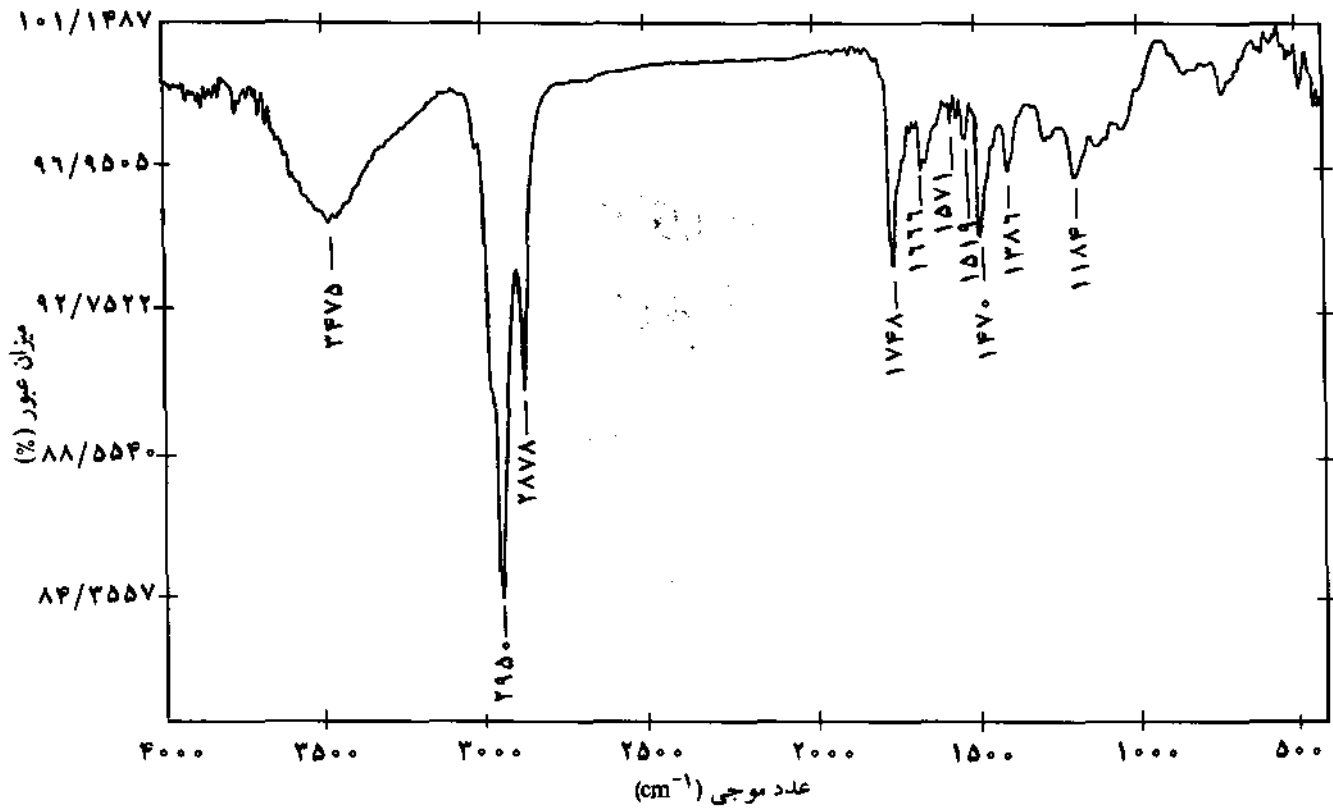
مقدمه

پوشش دهی در اندازه کوچک یا میکروکپسول دار کردن (microencapsulation) فرایندی است که در آن ذرات ریز جامد، قطرات مایع یا حبابهای گاز توسط لایه ای نازک احاطه می شوند. مواد لایه پوشش دهنده یا حامل، بر اساس مشخصه های فیزیکی ماده فعال و کاربردهای مورد نظر انتخاب می شوند. برخی از مواد مصرفی در ساخت دیواره عبارتند از: پلیمرهای آلی، هیدروکلوئیدها، پلی ساکاریدها، مومها و چربیها، اکسیدهای فلزی و مواد معدنی. این گونه کپسولها شامل پوشش دهنده و ماده فعال اند. مشخصه ویژه اندازه کپسول است که برای آن محدوده ۱ تا ۱۰۰۰ μm در نظر گرفته شده است. شکل هندسی و ساختار این کپسولها نیز عاملی مهم در فرایند ساخت آنها بشمار می رود.

از جمله اولین گزارشهایی که در زمینه پوشش دهی یا میکروکپسول دار کردن ارائه شده است، می توان به مطالعات گرین و اشلیکر در دهه ۱۹۵۰ اشاره کرد [۴-۱].

در صنایع غذایی پوشش دهی در اندازه کوچک، که عمدتاً برای اصلاح و بهبود ترکیبات سازنده است، کاربرد زیاد و متنوعی دارد [۵]. از جمله موارد مهم استفاده از این فن در صنایع غذایی می توان به پوشش دهی مواد طعم و عطر دار اشاره کرد که به چند منظور انجام می گیرد: افزایش پایداری در برابر اکسایش و نور، ایجاد مقاومت در برابر تراکم و لایه - لایه شدن مواد، تنظیم سرعت آزادسازی، حفظ عطر و بو و افزایش زمان نگهداری [۷-۵].

روشهای پوشش دهی در اندازه کوچک، که در صنایع غذایی



شکل ۱ - طیف FTIR اسانس پرتقال.

تجربی

در این بخش مواد، دستگاه و روشهای مورد استفاده برای تهیه بررسی می‌شوند.

مواد و دستگاه

اسانس پرتقال که از پوست این میوه به دست می‌آید، ماده‌ای روغنی و نامحلول در آب است، ولی در حلالهای آلی مانند تتراکلرید کربن حل می‌شود. چگالی آن کمتر از یک است که مقدار آن برای اسانس تقطیر شده و تقطیر نشده متفاوت است. در آزمایشهای انجام شده از اسانس تقطیر نشده محصول کارخانه‌های داخلی با چگالی حدود ۰/۸۴ گرم بر سانتی متر مکعب به رنگ پرتقالی استفاده شده است. طیف FTIR اسانس در شکل ۱ آمده است.

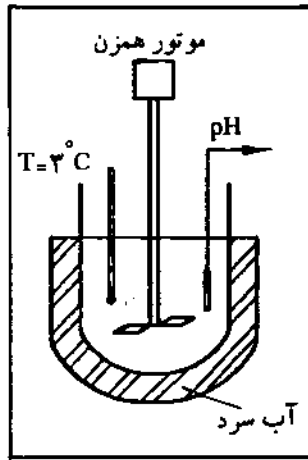
ژلاتین مصرفی به عنوان یکی از مواد کلوییدی، از نوع B و دارای نقطه ایزوالکتریک ۷/۵ است. ماده کلوییدی دیگر صمغ عربی است.

از فعال‌کننده سطح پلی وینیل الکل (PVA ۷۲۰۰۰)، حلال تتراکلرید کربن، عامل ایجاد پیوندهای عرضی فرمالدهید ۰/۳۷ و سدیم هیدروکسید جهت تنظیم pH استفاده شده است. همه مواد یاد شده از نوع مرک است. همچنین استفاده از آب دوبار تقطیر شده برای

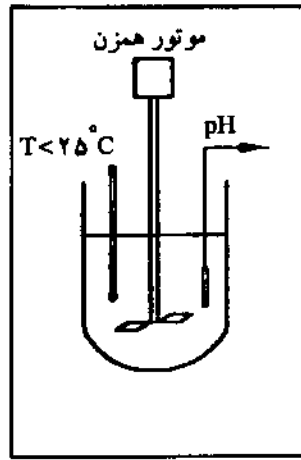
کاربرد دارند، عبارت‌اند از: جداسازی فازها، پوشش‌دهی ذرات معلق در هوا، پلیمر شدن در سطح مشترک و در جا، فرایندهای افشانه‌ای و اکستروژن، فرایند پوشش‌دهی به وسیله ظرف چرخان، سخت‌شدن امولسیون [۱، ۴، ۷، ۸].

اسانس مرکبات عمدتاً شامل آلدهید، کتون، استر و اسید است. در اسانس پرتقال استخراج شده با استفاده از پرس‌کاری سرد (cold-pressing) وجود ۹۰ تا ۹۵٪ هیدروکربنهای ترپنی (عمدتاً لیمونن) ۱/۶٪ آلدهید (اکتانال و دکانال)، ۵/۸٪ الکل (عمدتاً لینالول)، ۰/۳٪ استر (استانهای اکتیل و نریل)، مواد غیر فرار و والنسن گزارش شده است [۹، ۱۰].

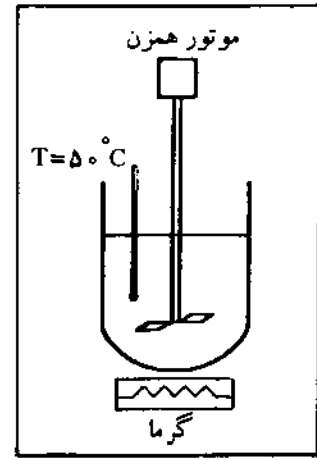
هدف از انجام این پژوهش، مطالعه فرایند پوشش‌دهی در اندازه کوچک برای تهیه میکروکپسولهای حاوی اسانس پرتقال است. فرایند پوشش‌دهی به روش توده‌سازی پیچیده (complex coacervation) که از نوع فرایند جداسازی فازهاست با به کارگیری پلیمرهای ژلاتین و صمغ عربی انجام شده است. توده‌سازی پیچیده از خنثی شدن دو جاذبه دو کلوئید با بارهای مخالف در یک محلول آبی حاصل می‌شود. به عنوان نمونه می‌توان به مخلوط پروتئینهای ژلاتین با بار مثبت (در pH پایتتر از نقطه ایزوالکتریک) و کربوهیدرات صمغ عربی با بار منفی اشاره کرد [۱-۵، ۱۱].



مستحکم سازی دیواره



کامل شدن مرحله توده سازی



آغاز مرحله توده سازی

شکل ۲ - طرح دستگاه مورد استفاده.

مخلوط شده و به آرامی به محلول صمغ عربی اضافه می شود. زمان همزدن نیز ۳۰ دقیقه است. اشاره می شود که یکی از متغیرهای مورد نظر در این مطالعه سرعت همزن است که انتخاب آن به شرایط آزمایش بستگی دارد.

در مرحله بعد، محلول ژلاتین به این مخلوط اضافه و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شده است. دمای آزمایشها در تمام مراحل در ۵°C حفظ شده است. در طول مدت همزدن محلول مقداری آب مقطر به صورت پاششی یا قطره قطره به مخلوط درون ظرف واکنش اضافه شده است. در این مرحله pH محلول ۴/۵ تا ۵ بوده که این مقدار پایتتر از نقطه ایزوالکتریک ژلاتین است. بدین ترتیب، واحدهای یونی ژلاتین با بار مثبت و صمغ عربی با بار منفی می توانند توده متراکمی را تشکیل دهند. آن گاه، آب مقطر با دمای حدود صفر درجه سانتیگراد به محتوای راکتور اضافه شده است، به نحوی که وزن نهایی مواد درون آن در حدود ۴۹۵g تثبیت شود و دمای محلول در حدی کمتر از ۲۵°C قرار گیرد. در این شرایط برای کامل شدن فرایند، مواد درون راکتور به مدت یک ساعت به هم زده شده است. با توجه به کامل شدن مرحله توده سازی مواد دیواره، مرحله بعدی مستحکم سازی دیواره کپسولها بوده است. در این وضعیت ابتدا pH محلول در حدود ۹/۵ تا ۹/۷ تنظیم شده، سپس ۱۰g فرمالدهید به این محلول اضافه و دمای محلول به میزان ۳ تا ۵°C کاهش داده شده است. علاوه بر آن pH در حدود ۹/۵ تنظیم و محلول در این دما به مدت ۲۰ تا ۲۲ ساعت به هم زده شده است. مرحله آخر، جداسازی کپسولهای تشکیل شده و شستشوی آنها بوده است.

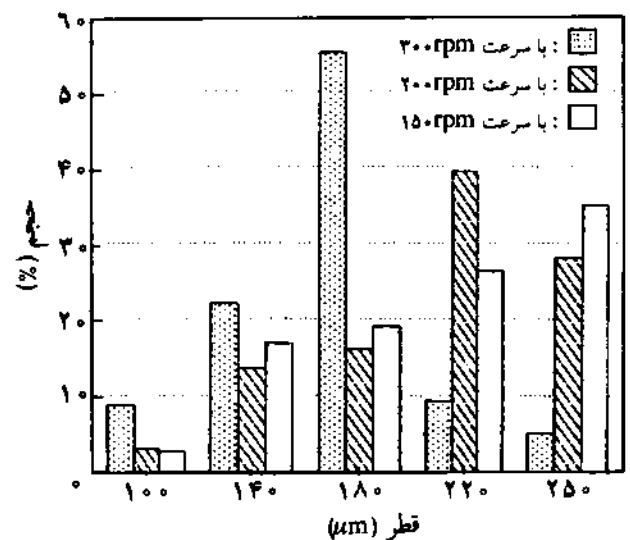
در چند مورد و در صورت نیاز، حذف رطوبت و خشک کردن کپسولها با تنظیم شرایط محیط (برقراری فضای تحت جریان گاز

جلوگیری از ایجاد ناهماهنگی احتمالی در ساخت دیواره کپسولها الزامی است.

حجم دستگاه راکتور یک لیتر و پره همزن مورد استفاده چهار تیغهای است.

روش

محلولهای آبی ژلاتین و صمغ عربی به طور جداگانه و در غلظت ۱۲/۵% تهیه شده است. در صورت استفاده از پلی وینیل الکل، محلول آبی این ماده با غلظت ۰/۵g در ۴۰ml آب تهیه می شود. روش کار بدین ترتیب است که اسانس و حلال با یکدیگر



شکل ۳ - توزیع اندازه ذرات در مجاورت PVA.

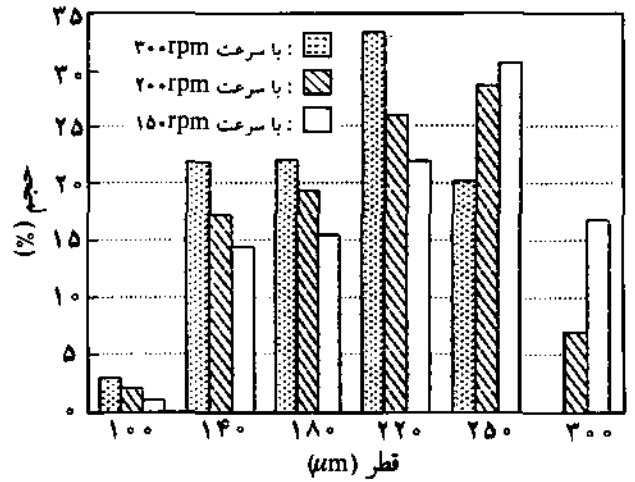
در غیاب PVA، در هر یک از سرعت‌های ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ rpm حداکثر درصد حجمی ذرات از حدود ۲۲۰ μm برای حداکثر سرعت همزن تا حدود ۲۵۰ μm برای حداقل سرعت آن تغییر می‌کند.

برای تعیین توزیع اندازه ذرات تصاویری از نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ نوری تهیه شده و ضمن اندازه‌گیری قطر و شمارش ذرات، درصد حجمی اشغال شده توسط کپسول‌های با قطر مشخص به دست آمده‌اند.

نمودارهای ستونی توزیع اندازه ذرات در مجاورت و در غیاب PVA به عنوان فعال‌کننده سطح در شکلهای ۳ و ۴ ارائه شده است. با توجه به این شکل‌ها مشخص می‌شود که با افزایش سرعت همزن درصد حجمی ذرات کوچکتر بیشتر می‌شود و در سرعت‌های کمتر بیشترین درصد حجمی مربوط به ذرات درشت‌تر است. این نتیجه در هر دو حالت استفاده از PVA یا بدون آن به دست می‌آید. همچنین با مقایسه این دو شکل می‌توان نتیجه گرفت که در سرعت ثابت همزن وجود PVA منجر به تولید حداکثر درصد حجمی ذرات با اندازه کوچکتر می‌شود و این در حالی است که عدم استفاده از PVA افزایش درصد حجمی ذرات بزرگتر را به همراه دارد.

تغییر میزان مواد فعال شرکت‌کننده در فواید

در این مرحله، با توجه به آزمایش‌های اولیه و نتایجی که قبلاً ارائه شد، آزمایش‌هایی جهت متمرکزسازی مواد فعال در کپسول انجام گرفت. بدین ترتیب که میزان مواد فعال (مخلوط اسانس و حلال) به حد ۳/۴ مواد مصرفی در آزمایش‌های قبلی کاهش یافت. این آزمایش‌ها در مجاورت PVA در سه سرعت مختلف ۱۵۰،



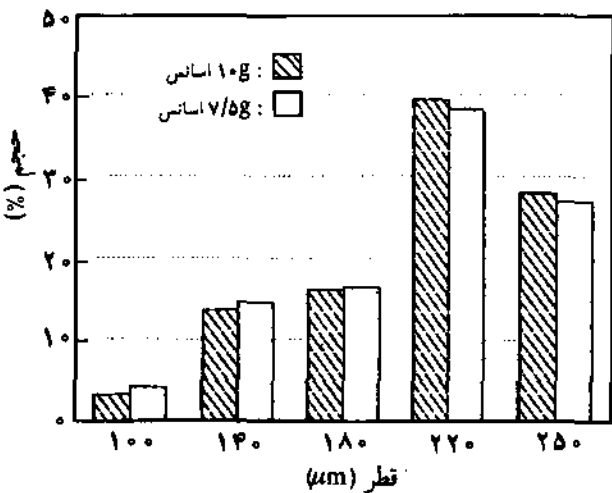
شکل ۴- توزیع اندازه ذرات در غیاب PVA.

نیترژن) به انجام رسیده است. طرح سیستم مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.

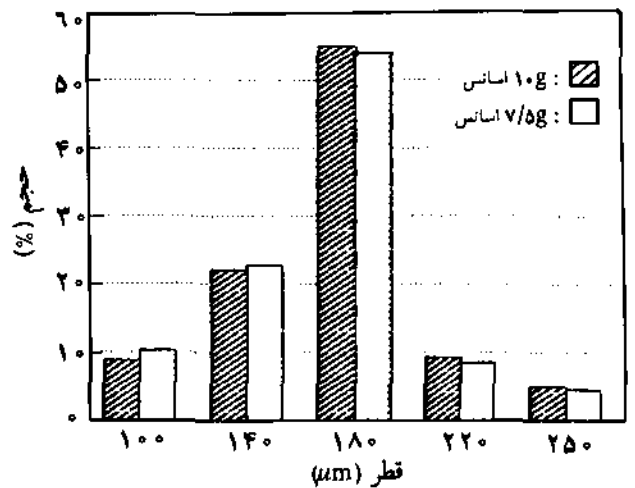
نتایج و بحث

در این بخش نتایج حاصل از تغییر چند پارامتر موثر بر کیفیت میکروکپسول‌ها بررسی می‌شود.

تغییر سرعت همزن در مجاورت فعال‌کننده سطح PVA و در غیاب آن در مجاورت PVA و در هر یک از سرعت‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ rpm حداکثر درصد حجمی ذرات از حدود ۱۸۰ μm برای حداکثر سرعت همزن تا حدود ۲۵۰ μm برای حداقل سرعت همزن تغییر می‌کند.



شکل ۶- توزیع اندازه ذرات در سرعت ۲۰۰ rpm و در مجاورت PVA.



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات در سرعت ۳۰۰ rpm و در مجاورت PVA.

آمده است:

- الف - کلیه ذرات موجود در نمونه‌ها کروی شکل اند،
- ب - در نمونه‌های مورد آزمایش برای به دست آوردن درصد مواد فعال داخل کپسول، پلیمر و اسانس آزاد وجود ندارد،
- ج - کاهش درصد مواد فعال تغییری در توزیع اندازه ذرات ندارد (شکلهای ۵ تا ۷).

با در نظر گرفتن مطالب بالا می‌توان نتیجه گرفت که:

- در سرعت ثابت همزن، کاهش درصد مواد فعال در مخلوط واکنش موجب کم شدن درصد آنها در کپسول می‌شود.
- در مواردی که میزان مواد اولیه مصرف شده نامساوی است و با توجه به اینکه توزیع اندازه کپسولهای نهایی یکسان است می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که در سرعت ثابت همزن با کاهش مواد فعال اولیه ضخامت دیواره‌های کپسول افزایش می‌یابد.
- افزایش سرعت همزن موجب افزایش مقدار مواد درون کپسول است.
- با افزایش سرعت همزن اندازه کپسولهای تشکیل شده کوچکتر می‌شود و ضخامت دیواره نیز کاهش می‌یابد.

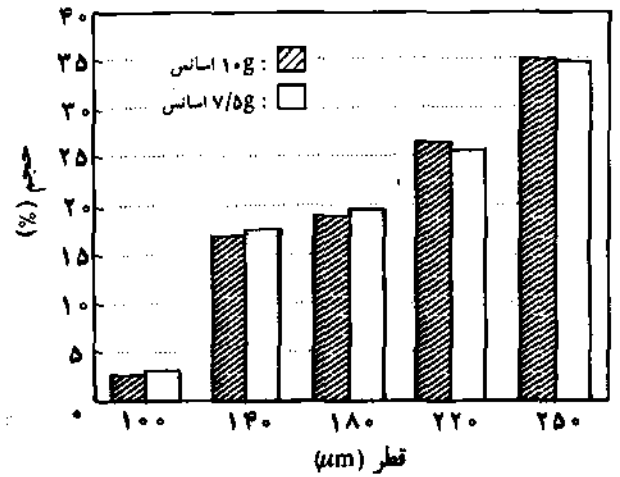
نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بخش اول آزمایشها نشان می‌دهد که در تهیه میکروکپسولهای اسانس پر تقال به روش توده‌سازی پیچیده، سرعت همزن و وجود عوامل فعال کننده سطح در اندازه ذرات محصول اهمیت دارند. از آنجا که میکروکپسولهای حاوی اسانس در کاربردهای مختلف باید دارای اندازه مورد نظر باشند، در هر مورد برای به دست آوردن ذراتی با اندازه مطلوب باید سرعت همزن و میزان ماده فعال کننده سطح تنظیم شود. افزون بر این، چون در این روش محدوده اندازه ذرات قابل دستیابی ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر است، استفاده از این روش در تولید ذراتی با اندازه‌های متفاوت مفید است.

با توجه به نتایج بخش دوم آزمایشها مشخص می‌شود که همواره مقداری اسانس آزاد در محیط فرایند وجود دارد و کاهش درصد مواد فعال اولیه نه تنها موجب کاهش درصد اسانس موجود نمی‌شود، بلکه میزان مواد فعال را در کپسول کاهش می‌دهد و افزایش ضخامت دیواره‌های کپسول را به همراه دارد.

قدردانی

بدین وسیله از مسئولان مرکز تحقیقات پلیمر ایران که در انجام آزمایشها و پیشبرد این پژوهش همکاری و مشارکت فعال داشته‌اند صمیمانه قدردانی می‌شود.



شکل ۷- توزیع اندازه ذرات در سرعت ۱۵۰ rpm و در مجاورت PVA

۲۰۰، و ۳۰۰ rpm انجام گرفته است. در جدول ۱ درصد مواد فعال متمرکز شده در داخل کپسول در این سه سرعت و در شرایطی ارائه شده است که مقدار اسانس اولیه به ترتیب ۷/۵ و ۱۰g است. همچنین در شکلهای ۵، ۶ و ۷ نمودارهای ستونی توزیع اندازه ذرات با مقدار اسانس اولیه ۷/۵ و ۱۰g در سه سرعت بالا نشان داده شده است.

برای اندازه‌گیری درصد مواد فعال داخل کپسول، نمونه‌هایی از محصول خشک و توزین می‌شود و پس از مدت زمانی که آزادسازی به طور کامل صورت می‌گیرد، دیواره نمونه‌ها وزن می‌شود (با توجه به پایداری شدید رنگ اسانس پر تقال، نبود هرگونه رنگ و عطر در نمونه پس از گذشت یک ماه از زمان نگهداری آن در دمای حدود ۳۵ تا ۴۰ °C به مفهوم آزادسازی کامل در نظر گرفته شده که تشخیص آن به صورت کیفی انجام شده است). اختلاف وزن موجود نشان دهنده میزان پلیمری است که دیواره کپسولها را تشکیل داده است. با فرض یکسان بودن اندازه کپسولها در نمونه می‌توان درصد مواد فعال متمرکز شده را با

جدول ۱ - درصد مواد فعال متمرکز شده در داخل کپسول در مجاورت PVA و در سرعتهای مختلف همزن.

درصد مواد فعال داخل کپسول		سرعت همزن (rpm)
اسانس اولیه: ۱۰g	اسانس اولیه: ۷/۵g	
۶۴/۴۲۰	۵۷/۵	۳۰۰
۵۶/۲	۵۲/۳۸	۲۰۰
۵۲/۲	۴۹/۴	۱۵۰

این روش به دست آورد.

نتایج ارائه شده در این بخش با توجه به فرضهای زیر به دست

مراجع

- 7 Mc Kernan W. M. ; *The Flavor Industry*; 3, 12, 596; Dec. 1972.
- 8 Hui Y. H.; *Encyclopedia of Food Science & Technology*; John Wiley & Sons, 2, 697, 1992.
- 9 Wong D. W. S.; *Mechanism and Theory in Food Chemistry* ; AVI Book, Van Nostrand Reinhold, 253, 1989.
- 10 Mathews R. F. & Braddock R. J.; *Food Tech.*; 41, 1, 57, 1987.
- 11 Versic R. J.; *Flavor Encapsulation*; ACS Symposium Series 370, ASC, 126, 1988.
- 1 Sparks R.E.; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 3rd ed., John Wiley & Sons, 15, 470, 1981.
- 2 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH, A16, 575, 1990.
- 3 Thies C.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2nd ed., Wiley Interscience, 9, 724, 1985.
- 4 Arshady R.; *J. Microencapsulation*; 10, 4, 413, 1993.
- 5 Dziezak J. D.; *Food Tech.* ; 42, 4, 137, 1988.
- 6 Chang Y. I., Scire J. and Jacobs B.; *Flavor Encapsulation*; ACS Symposium Series 370, ASC, 87, 1988.