

بررسی تأثیر برهم کنش Hi-Cap 100 و Tween 80 بر خصوصیات امولسیون روغن هل در آب و میکروکپسول تهیه شده از آن

مسعود نجفی^{۱*} - سید علی مرتضوی^۳ - رسول کدخدایی^۴ - فریده طباطبایی^۵

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۲

تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۳

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی تأثیر برهم کنش میان نشاسته اصلاح شده Hi-Cap 100 و سورفکتانت غیر یونی Tween 80 بر خصوصیات امولسیون روغن هل در آب و میکروکپسول‌های حاصل از خشک کردن پاششی آن بود. به این منظور قطر متوسط قطرات و توزیع اندازه آن‌ها، شاخص بس پاشیدگی، گرانیروی و رفتار جریان امولسیون در نسبت‌های مختلف Tween 80 تعیین گردید و راندمان ریزپوشانی مورد سنجش قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش غلظت سورفکتانت تا ۱٪، اندازه قطرات و شاخص بس پاشیدگی نمونه‌های امولسیون کاهش و پس از آن افزایش یافت. علاوه بر این، افزایش معنی داری در گرانیروی و رفتار روان شوندگی با برش امولسیون‌ها نیز در این محدوده از غلظت سورفکتانت مشاهده گردید، که نشان دهنده تأثیر برهم کنش Hi-Cap 100 و Tween 80 بر ویژگی‌های کیفی امولسیون بود. همچنین یافته‌های تحقیق مشخص کرد که این برهم کنش، ریز ساختار میکروکپسول‌ها و راندمان ریزپوشانی را نیز به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار داد.

واژه های کلیدی: امولسیون، ریزپوشانی، سورفکتانت، نشاسته اصلاح شده، Tween 80، Hi-Cap 100

مقدمه

مهمترین و متداولترین آنها محسوب می شود. برای انجام ریزپوشانی به روش خشک کردن پاششی؛ ابتدا امولسیون ماده مورد نظر در محلول حاوی ماده دیواره تهیه شده و سپس در یک خشک کن پاششی به شکل پودری نرم با اندازه ذرات کوچک خشک می شود (۱۸). تهیه میکروکپسول‌هایی با ویژگی‌های مطلوب که تعیین کننده کاربرد آن‌ها نیز می باشد به عوامل مختلفی نظیر خصوصیات ماده دیواره، ماده ریزپوشانی شده و پارامترهای مورد استفاده در هنگام خشک کردن بستگی دارد.

اغلب از پلیمرهای مختلفی به عنوان ماده دیواره استفاده می شود، که علاوه بر قابلیت ایجاد دیواره؛ توانایی تشکیل امولسیون نیز دارند. البته در بیشتر موارد از ترکیبی به عنوان کمک کننده به تشکیل امولسیون هم استفاده می شود. به طور کلی دو گروه از ترکیبات به عنوان عوامل امولسیون کننده در تهیه امولسیون‌های غذایی استفاده می شوند: گروه اول سورفکتانت‌ها هستند که از نظر اندازه مولکولی کوچکند، از فعالیت سطحی بالایی برخوردارند و صرفاً خاصیت

ریزپوشانی، تکنیک بسته بندی اجزا و ترکیبات حساس در داخل یک پوشش یا دیواره است، تا از تأثیر عوامل فیزیکی شیمیایی محیطی مصون بمانند. با استفاده از این روش ضمن جلوگیری از هدر رفتن ترکیبات فرار و حساس به شرایط محیطی، می توان آن‌ها را تحت شرایط کنترل شده ای رها کرد. لذا ترکیبات فعال، حساس یا فرار مانند ویتامین‌ها، ترکیبات مولد طعم و بو، عصاره‌های گیاهی، اسانس‌ها و ... می توانند با استفاده از این روش به شکل پایداری تبدیل شوند (۱۴). تاکنون روش‌های متفاوتی برای ریزپوشانی اجزای مواد غذایی استفاده شده است، که در این میان خشک کردن پاششی از

۱- دانشجوی اسبق دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد؛
استادیار مؤسسه آموزش عالی علمی کاربردی وزارت جهاد کشاورزی
(*) نویسنده مسئول: Email: Masoudnajafi@yahoo.com
۳ و ۵- استاد و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
۴- استادیار گروه صنایع غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی

زیادی به برهم کنش هیدروکسی متیل سلولوز و سدیم دودسیل سولفات وابسته بود. اثر برهم کنش بین امولسیون کننده‌های مختلفی نظیر نشاسته اصلاح شده، پروتئین تغلیظ شده آب پنیر با Tween 20 بر خصوصیات میکروامولسیون ها به منظور استفاده در ریزپوشانی توسط جعفری و همکاران (۹) مطالعه گردیده است. یافته‌های این محققین حاکی از این است که حضور هم زمان بیوپلیمرها و سورفاکتانت می تواند باعث ایجاد رقابت بین آن ها برای جذب در سطح مشترک روغن-آب شده؛ به طوری که این برهم کنش ها می تواند به تغییرات اندازه قطرات و نیز پایداری امولسیون منجر گردد.

تعدادی از محققین نیز گزارش نمودند که کمپلکس‌های پلیمر - سورفاکتانت تشکیل شده می تواند بر پایداری امولسیون تأثیر گذار باشد و سبب افزایش امکان تشکیل غشاء در اطراف قطرات در تکنیک‌هایی نظیر ریزپوشانی گردد (۱۷، ۲۲ و ۳۱). خصوصیات و ساختار این کمپلکس ها بستگی به خصوصیات مولکولی پلیمر و سورفاکتانت دارد (۱، ۵ و ۱۷). بنابراین مطالعه برهم کنش پلیمر-سورفاکتانت و تأثیر آن بر ویژگی‌های غشای اطراف قطرات روغن موضوع بسیار مهمی از نظر تئوری و کاربردی می باشد. بر همین اساس در این مطالعه سعی گردید تا در کنار ریزپوشانی روغن هل، به بررسی تأثیر برهم کنش سورفاکتانت Tween 80 و نشاسته اصلاح شده Hi-Cap 100 بر خصوصیات امولسیون روغن هل در آب پرداخته شود و اثر این برهم کنش بر اندازه متوسط قطرات و توزیع اندازه آن ها، شاخص بس پاشیدگی^۳، گرانروی و رفتار جریان امولسیون و نیز راندمان ریزپوشانی مورد مطالعه قرار گیرد.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی: نشاسته اصلاح شده با نام تجاری Hi-Cap 100 (نشاسته ذرت مومی با استخلاف‌های جانبی اکتیل سوکسینات، ۵٪ رطوبت و بیش از ۹۰٪ حلالیت در آب) از شرکت National Starch انگلستان تهیه شد. روغن هل و Tween 80 (سوربیتان منو-۹-اکتادکنوات) از شرکت Sigma-Aldrich آلمان خریداری گردید. برای تهیه کلیه محلول ها از آب دیونیزه استفاده شد.

تهیه امولسیون و ریزپوشانی روغن هل: ابتدا محلول ۳۰٪ (وزنی/وزنی) نشاسته اصلاح شده با افزودن وزن مناسبی از آن به آب دیونیزه در دمای اتاق و با استفاده از یک همزن مغناطیسی تهیه شد و سپس به مدت یک شبانه روز در یخچال نگهداری گردید تا حداکثر جذب آب توسط مولکول‌های نشاسته انجام شود.

برای تهیه امولسیون، روغن هل به نسبت ۵٪ وزن نشاسته به محلول ۳۰٪ (وزنی/وزنی) این بیوپلیمر در آب اضافه گردید و به

امولسیفایری دارند (نظیر Tween ها) (۱۵و۴). گروه دوم امولسیفایرهای ماکرومولکولی هستند که بیوپلیمر نیز نامیده می شوند (مانند پروتئین‌های شیر و انواع مختلف نشاسته اصلاح شده). این ترکیبات علاوه بر خاصیت امولسیفایری، قدرت تثبیت کنندگی نیز دارند (۲۷). در فرآیند ریزپوشانی، اغلب گروه دوم امولسیفایرها یعنی بیوپلیمرها به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند، زیرا توانایی تولید دیواره در اطراف ماده مورد ریزپوشانی را دارند. علاوه بر این، در هنگام خشک کردن پایدار باقی می ماند و می تواند این ترکیبات را برای مدت نسبتاً طولانی حفظ کند (۹).

Tween 80 (سوربیتان منو-۹-اکتادکنوات) یک سورفاکتانت غیر یونی محلول در آب با وزن مولکولی نسبتاً پایین است که به طور گسترده ای در تهیه امولسیون‌های روغن در آب استفاده می شود (۱۷). Hi-Cap 100 یا اکتیل-سوکسینات نشاسته^۱ که نشاسته اصلاح شده نیز نامیده می شود، از استریفیکاسیون نشاسته و اسید اکتیل سوکسینیک بدون آب تحت شرایط قلیایی به دست می آید. در این فرآیند زنجیرهای جانبی آگریز به مولکول‌های آبدوست نشاسته اضافه می شوند (۲۷) و به آن ها خاصیت آمفی فیلک می دهند. بنابراین در سامانه‌های دو فازی آب-روغن زنجیرهای جانبی آگریز نشاسته به سطح قطرات روغن متصل شده؛ در حالی که زنجیرهای آبدوست آن با مولکول‌های آب پیوند برقرار می کنند و به این ترتیب یا ایجاد دافعه فضایی^۲ از بهم پیوستن قطرات جلوگیری می نمایند (۹).

استفاده هم زمان از امولسیفایرهای پلیمری و سورفاکتانت ها در سامانه‌های امولسیونی، ممکن است سبب وقوع برهم کنش‌های مولکولی بین این اجزا شده که نتیجه آن می تواند بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی امولسیون و حتی نوع کاربرد آن مؤثر باشد (۵). این تغییرات را می توان به طرق مختلفی نظیر اندازه گیری کشش سطحی، سنجش گرانروی، رئومتر، تعیین پارامترهای الکتروشیمیایی و یا سایر روش ها مشخص نمود (۱۸). اخیراً برهم کنش بین امولسیفایرهای پلیمری و سورفاکتانت ها به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است (۵، ۸ و ۲۰). به عنوان مثال پتروویچ و همکاران (۱۸) با بررسی برهم کنش هیدروکسی متیل سلولوز و سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات در امولسیون روغن در آب گزارش کردند که غلظت سورفاکتانت تأثیر معنی داری بر خصوصیات کیفی امولسیون داشت. در تحقیق دیگری سوویلچ و پتروویچ (۲۳)، تأثیر برهم کنش هیدروکسی متیل سلولوز و سدیم دودسیل سولفات را بر قابلیت رسانایی، گرانروی و پایداری امولسیون روغن در آب مورد مطالعه قرار دادند. آن ها دریافتند که پایداری امولسیون به میزات

1 - Octenyl-succinate starch

2 - Steric repulsion

تعیین گرانروی ظاهری

گرانروی ظاهری (η_{app}) نمونه‌های امولسیون بلافاصله پس از تهیه آن‌ها با استفاده از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد (مدل RVDV-II⁺، کشور آمریکا) بر حسب Pa.s اندازه‌گیری شد. سنجش‌ها با استفاده از دوک شماره ۳ و در دوره‌های (N) ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دور دقیقه انجام گرفت. پس از ریختن نمونه‌ها در داخل محفظه مخصوص اندازه‌گیری، ابتدا اجازه داده شد تا ظرف مدت ۲۰ دقیقه حباب‌های هوا از آن‌ها خارج شوند. سپس گرانروی ظاهری پس از یک دقیقه چرخش دوک و از طریق نمایش‌گر دستگاه قرائت گردید. اندازه‌گیری گرانروی هر نمونه امولسیون در سه تکرار انجام شد. در هر مرحله از سنجش حجم ثابتی استفاده گردید و دوک در عمق مشخصی از نمونه قرار گرفت. سرعت برش ($\dot{\gamma}$) بر حسب s^{-1} از طریق معادله زیر و با توجه به دستور العمل سازنده دستگاه محاسبه شد (۱۱).

$$\dot{\gamma} = N \times 0.27 \quad (۲)$$

برای محاسبه تنش برشی (τ) بر حسب Pa نیز معادله زیر به کار برده شد:

$$\tau = \eta_{app} \times \dot{\gamma} \quad (۳)$$

رفتار جریان نمونه‌های امولسیون با برآزش قانون توان بر داده‌های آزمون (تنش برش-سرعت برش) مورد بررسی قرار گرفت.

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (۴)$$

در این معادله k ضریب قوام ($Pa \cdot s^n$) و n شاخص رفتار جریان (بدون بعد) است.

تعیین راندمان ریزپوشانی: راندمان ریزپوشانی با استفاده از روش بکار رفته توسط سوتیتانتاوات و همکاران (۲۱) و در نظر گرفتن نسبت مقدار ۱ و ۸ سینیل (عمده‌ترین ترکیب موجود در روغن هل) در پودر خشک شده به مقدار آن در امولسیون اولیه محاسبه گردید.

عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱):

برای مشاهده ساختار میکروسکوپی میکروکپسول‌های تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل LEO 1450 VP، ساخت کشور آلمان) استفاده شد. نمونه‌ها بوسیله دستگاه پوشش دهنده (مدل SC 7620، ساخت کشور انگلستان) با لایه‌ای از طلا-پالادیم پوشانده شدند. سپس از سطح خارجی آنها با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر تصویر برداری شد.

محاسبات آماری: کلیه آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی

با استفاده از آزمایش فاکتوریل انجام شد. برای تحلیل واریانس از نرم افزار Minitab 13.1 استفاده گردید. میانگین‌ها به روش آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد مقایسه قرار گرفتند.

منظور رسیدن به یک مخلوط یکنواخت به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. پیش مخلوط امولسیونی مذکور با استفاده از همگن ساز اولتراتوراکس (مدل T25، ساخت شرکت IKA، کشور آلمان) با سرعت ۲۰,۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ دقیقه در دمای اتاق هم‌وزن گردید. سپس برای کاهش بیشتر اندازه ذرات از یک دستگاه مولد امواج فراصوت با توان اسمی ۷۵۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلو هرتز (مدل Vibracell 750 VCX، ساخت شرکت Sonics، کشور آمریکا) استفاده شد. اعمال امواج فراصوت به شکل مداوم و به مدت ۵ دقیقه در حداکثر توان اسمی دستگاه برنامه ریزی گردید. لازم به ذکر است که برای انجام عملیات مذکور، نمونه‌های امولسیونی به محفظه دو جداره‌ای از جنس فولاد زنگ نزن به قطر داخلی ۳ و عمق ۱۰ سانتی متر، منتقل گردیدند. انتقال امواج از مبدل پیزوالکتریک به نمونه توسط یک سونوترود از جنس تیتانیوم به قطر ۱۹ mm که تا عمق ۱ سانتی متر زیر سطح نمونه‌ها غوطه ور شده بود، انجام شد. برای کنترل دمای نمونه در طول مدت اعمال امواج فراصوت از چرخش مداوم آب ۲۰ درجه سانتی گراد در بین دو جدار محفظه استفاده گردید.

به منظور بررسی برهم کنش Tween 80 با نشاسته اصلاح شده و تأثیر آن بر خصوصیات امولسیون، نسبت‌های ۰/۵، ۰/۱، ۱/۵ و ۲٪ از آن به پیش مخلوط امولسیونی اضافه شد و نتایج با نمونه شاهد (فاقد Tween 80) مورد مقایسه قرار گرفت.

به منظور تهیه میکروکپسول‌های حاوی روغن هل نمونه‌های امولسیونی در یک خشک کن پاششی آزمایشگاهی (مدل B190، ساخت شرکت Büchi، کشور سوئیس) به شکل پودر نرم و کوچک اندازه خشک گردیدند. در طول مدت خشک کردن، دمای هوای گرم ورودی در 10 ± 180 و دمای هوای خروجی از خشک کن در 10 ± 90 درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد.

اندازه‌گیری قطر قطرات و شاخص بس پاشیدگی: متوسط قطر و توزیع اندازه قطرات به کمک دستگاه انکسار نور لیزر (مدل Zetasizer nano zs، ساخت شرکت Malvern، کشور انگلستان) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. برای محاسبه قطر متوسط قطرات که با نماد d_{43} (قطر حجم-طول) نمایش داده می‌شود، از معادله زیر استفاده شد:

$$d_{43} = \frac{\sum z_i d_i^4}{\sum z_i d_i^3} \quad (۱)$$

در این عبارت z_i تعداد ذرات با قطر d_i می‌باشد.

همچنین شاخص بس پاشیدگی با توجه منحنی توزیع اندازه ذرات توسط نرم افزار دستگاه محاسبه گردید. تمامی اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و ظرف ۲ ساعت بعد از تهیه امولسیون با ۲ تکرار انجام شد.

نتایج و بحث

تأثیر غلظت سورفاکتانت بر اندازه قطرات امولسیون

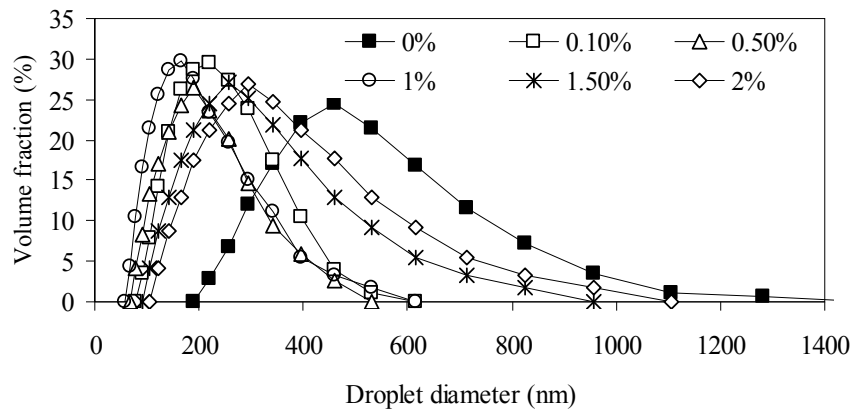
یکی از متداول ترین و مطمئن ترین روش ها برای مطالعه تشکیل، پایداری و تعیین برهم کنش بین اجزای امولسیون ها، تعیین اندازه قطرات آن ها می باشد. اندازه نهایی قطرات امولسیون در حقیقت تعادلی بین قطرات تشکیل شده و مجدداً به هم پیوسته است (۹). بر همین اساس تأثیر غلظت های مختلف Tween 80 بر اندازه قطرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اندازه گیری قطر قطرات نمونه های امولسیون در جدول ۱ نشان داده شده است.

همان طور که از این داده ها پیداست، امولسیون تهیه شده بدون Tween 80 دارای قطرات درشت تر ($d_{43}=383/4$) و شاخص بس پاشیدگی بزرگ تری (۰/۴۶) بود؛ که مؤید پایین بودن فعالیت سطحی مولکول های Hi-Cap 100 در مقایسه با مولکول های کوچک اندازه سورفاکتانت Tween 80 می باشد (۱۳). از سوی دیگر چنان که ملاحظه می شود اضافه کردن Tween 80 به فاز پیوسته نمونه های امولسیون، اثر قابل ملاحظه ای بر اندازه قطرات آن ها داشت؛ به طوری که تا غلظت ۱٪ سبب کم شدن قطر متوسط قطرات گردید ولی بعد از آن و در غلظت های ۱/۵ و ۲٪ اندازه قطرات مجدداً افزایش یافت که البته تفاوت معنی داری بین اندازه قطرات در دو غلظت اخیر مشاهده نگردید ($p < 0/05$). این نتایج نشان می دهد که استفاده هم زمان از Hi-Cap 100 و Tween 80 اثر هم افزایی بر خصوصیات امولسیون کنندگی مولکول های Hi-Cap 100 دارد. به عبارت دیگر مولکول های Tween 80 به علت دارا بودن فعالیت سطحی بالاتر و وزن مولکولی پایین تر نسبت به مولکول های Hi-Cap 100، با سرعت بیشتری خود را به سطح قطرات کوچک روغن رسانده و با پوشش دهی نسبی سطح آن ها مانع از بهم پیوستن و یا در هم آمیختن آن ها در ناحیه کاویتاسیون یا منطقه تشکیل امولسیون می گردند. نکته جالب توجه این که حداکثر گرانروی نیز در غلظتی از سورفاکتانت مشاهده گردید که کوچکترین اندازه قطرات را باعث شد (جدول ۲). تصور می شود کاهش اندازه قطرات امولسیون به ۱۸۲/۴ نانومتر و کم شدن شاخص بس پاشیدگی تا ۰/۱۹ در غلظت ۱٪ Tween 80 در نتیجه برهم کنش های واندروالسی و هیدروفوبی بین مولکول های Tween 80 و Hi-Cap 100 در سطح مشترک قطرات روغن-آب و جای گیری مولکول های کوچک Tween 80 در فضای خالی بین مولکول های نشاسته باشد، که موجب پوشش بهتر قطرات و استحکام و یکپارچگی بیشتر غشای آن ها می شود. از طرف دیگر افزایش اندازه قطرات و کاهش گرانروی نمونه های امولسیون (شکل ۲ و جدول ۲) در غلظت بالاتر از ۱٪ Tween 80 را می توان به رقابت بین مولکول های این سورفاکتانت با مولکول های Hi-Cap 100 در پوشش دهی قطرات و افزایش میزان

حضور آن ها در سطح مشترک قطرات روغن-آب، رانش ملکول های نشاسته از غشای اطراف گویچه ها به داخل فاز آبی و کاهش قدرت امولسیون کنندگی آن ها به علت تغییر آرایش فضایی ناشی از شدت برهم کنش های هیدروفوبی و واندروالسی با مولکول های Tween 80 مربوط دانست (۱۶). علاوه بر این رانش مولکول های Hi-Cap 100 از سطح گویچه های روغن و تجمع آن ها در فاز پیوسته باعث بروز پدیده فلوکوله شدن نقصانی^۱ و احتمالاً در هم آمیختگی قطرات می شود؛ که نتیجه آن افزایش اندازه آن ها و افت گرانروی می باشد (۱۰، ۹ و ۳۰). چنان که در شکل ۲ ملاحظه می شود، ۳ ناحیه مشخص برای تأثیر بر هم کنش میان Tween و Hi-Cap 100 بر اندازه قطرات امولسیون وجود دارد: ناحیه I که محدوده غلظتی ۰ - ۰/۵ درصد Tween 80 را شامل می شود. در این ناحیه غلظت Tween 80 چندان بالا نیست و از این رو برهم کنش قابل ملاحظه ای نیز با مولکول های نشاسته ندارد. ناحیه II که محدوده غلظتی ۰/۵ - ۱/۵ درصد Tween 80 را در بر می گیرد. در این ناحیه بویژه در غلظت ۱٪، Tween 80 بیشترین برهم کنش ها را با مولکول های نشاسته نشان می دهد. به نظر می رسد در این محدوده، صرف نظر از نوع برهم کنش، زمان لازم برای تشکیل غشا و پوشش دهی گویچه ها به مراتب کوتاه تر از زمان برخورد و درهم آمیختگی آن ها است، که در نتیجه اندازه قطرات کاهش می یابد (۹ و ۳۰). ناحیه III که در محدوده غلظتی بالاتر از ۱/۵ درصد Tween 80 قرار دارد.

در این ناحیه نوع و شدت برهم کنش ها به گونه ای است که تأثیر منفی بر اندازه قطرات داشته و موجب افزایش اندازه آن ها می شود. این نتایج با گزارشاتی که پیش از این توسط دیکینسون و همکاران (۳) منتشر شده کاملاً مطابقت دارد.

این پژوهشگران دریافته اند که افزایش غلظت Tween 20 در امولسیون پایدار شده با کازئینات سدیم ابتدا باعث کاهش و سپس افزایش اندازه قطرات گردید. آن ها این رویداد را به بی ثبات شدن امولسیون در غلظت های بالای Tween 20 در اثر وقوع پدیده فلوکوله شدن نقصانی مربوط دانستند. در مطالعه دیگری که توسط کرسونوسیک و همکاران (۱۲) انجام گرفت مشخص شد که با افزایش غلظت Tween 80 در مقادیر ۳ تا ۱۰٪، اندازه قطرات امولسیون ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. پترویچ و همکاران (۱۸) نیز نشان دادند که افزایش غلظت سورفاکتانت سدیم دو دلیل سولفات در امولسیون روغن در آب تثبیت شده با هیدروکسی پروپیل متیل سلولز ابتدا سبب کاهش اندازه ذرات گردید، اما در غلظت های بالاتر موجب رشد و بزرگ شدن قطرات شد. آن ها ایجاد کمپلکس سورفاکتانت-پلیمر را در سطح قطرات روغن عامل اصلی تشکیل ذرات کوچک تر معرفی کردند.



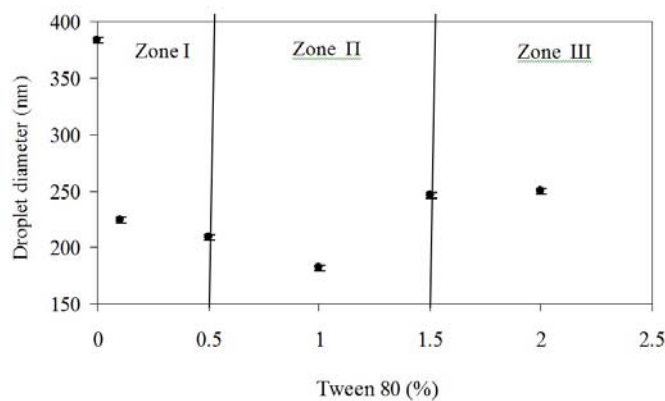
شکل ۱- منحنی توزیع اندازه ذرات امولسیون‌های حاوی غلظت‌های مختلف Tween 80

جدول ۱- تأثیر غلظت Tween 80 بر متوسط قطر قطرات و شاخص بس پاشیدگی نمونه‌های امولسیون و راندمان ریزپوشانی

راندمان ریزپوشانی (%)	امولسیون		غلظت
	PdI	$d_{4,3}$ (nm)	(%) Tween 80
۶۱	0.46 ± 0.03	$383/4 \pm 4/60$	صفر
۹۵	0.25 ± 0.01	$224/8 \pm 4/67$	۰/۱
۹۷	0.21 ± 0.02	$208/9 \pm 2/55$	۰/۵
۹۷	0.19 ± 0.02	$182/4 \pm 3/82$	۱
۹۱	0.28 ± 0.03	$245/9 \pm 3/54$	۱/۵
۸۹	0.29 ± 0.04	$249/5 \pm 1/56$	۲

جدول ۲- پارامترهای حاصل از قانون توان برای نمونه‌های امولسیون روغن هل در آب در غلظت‌های مختلف Tween 80

R^2	n	k	غلظت امولسیفایر (%)
۰/۹۹۳	0.63 ± 0.025	$176/10 \pm 2/984$	صفر
۰/۹۸۹	0.57 ± 0.014	$220/85 \pm 5/374$	۰/۱
۰/۹۸۱	0.55 ± 0.028	$250/21 \pm 5/183$	۰/۵
۰/۹۸۴	0.53 ± 0.021	$275/09 \pm 6/746$	۱
۰/۹۹۷	0.60 ± 0.018	$196/41 \pm 3/889$	۱/۵
۰/۹۹۵	0.61 ± 0.011	$184/23 \pm 3/429$	۲

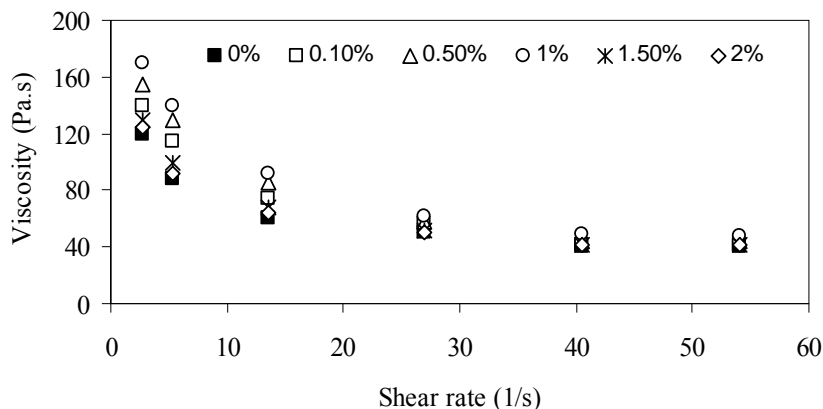


شکل ۲- تأثیر غلظت‌های مختلف Tween 80 بر قطر متوسط قطرات

مبین طبیعت روان شوندگی در اثر برش امولسیون‌های تهیه شده می باشد. کوچکی و همکاران (۱۱)، نظیر این رفتار را در مورد امولسیون حاوی صمغ دانه قدومه شیرازی و سورفکتانت Tween 80 مشاهده نمودند.

نکته جالب توجه در نتایج به دست آمده این بود که با افزایش غلظت Tween 80 تا ۱٪، شاخص رفتار جریان کاهش یافت اما بعد از آن و با افزایش بیشتر غلظت این سورفکتانت شاخص مذکور تا حدودی افزایش نشان داد. کاهش شاخص رفتار جریان تا غلظت ۱٪ Tween 80 بیانگر برهم کنش مثبت بین این ترکیب و مولکول‌های Hi-Cap 100 می باشد که باعث کاهش اندازه قطرات و در نتیجه افزایش میزان تراکم آن‌ها در واحد حجم نمونه می شود. از سوی دیگر افزایش شاخص رفتار جریان در بالاتر از این غلظت را می توان به افزایش اندازه قطرات مربوط دانست که بر روی امولسیون اثر روان کنندگی دارد (۱۶).

از سوی دیگر چنان که در جدول ۲ نیز ملاحظه می شود افزایش غلظت Tween 80 تا ۱٪ باعث افزایش ضریب قوام نمونه‌ها گردید، اما در غلظت‌های بالاتر موجب کاهش تدریجی آن شد. افزایش شاخص قوام در واقع نشان دهنده افزایش گرانیروی می باشد. این نتایج مؤید یافته‌های هلدمن و همکاران (۷) است که گزارش کردند با کاهش اندازه قطرات گرانیروی افزایش می یابد و علت آن را نیز افزایش تراکم ذرات در واحد حجم نمونه دانستند. در همین رابطه سوویلج و پترویچ (۱۸) و پترویچ و همکاران (۲۳) هم رفتار مشابهی را برای برهم کنش هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز و سدیم دودسیل سولفات مشاهده نمودند.



شکل ۳- اثر سرعت برشی بر گرانیروی ظاهری امولسیون‌های حاوی غلظت‌های مختلف Tween 80

تنش برشی و یا سرعت برش می باشد. همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده، گرانیروی ظاهری تمام نمونه‌ها با افزایش سرعت

تأثیر غلظت سورفکتانت بر خصوصیات رئولوژیکی امولسیون

به منظور بررسی تأثیر برهم کنش میان Hi-Cap 100 و Tween 80 بر رفتار جریان امولسیون، ضریب قوام (k) و شاخص رفتار جریان (n) نمونه‌ها از طریق برازش مدل قانون توان بر داده‌های تنش برشی در برابر سرعت برش محاسبه گردید (جدول ۲). همان طور که ملاحظه می شود ضریب تعیین برای برازش داده‌های تنش برشی-سرعت برش تمام نمونه‌ها بالاتر از ۰/۹۸ بود. مقدار عددی این ضریب بین صفر و یک متغیر است و برای آن که مدلی از صحت و دقت لازم برای برازش داده‌ها برخوردار باشد، لازم است ضریب تعیین آن بالاتر از ۰/۸ باشد. لذا بالا بودن این ضریب در آزمایشات انجام شده مشخص می کند که مدل قانون توان برای بیان رفتار جریان امولسیون‌های مورد بررسی مناسب بوده است (۱۱). لازم به ذکر است که این مدل به طور گسترده‌ای توسط سایر محققین نیز برای توصیف رابطه بین تنش برشی و سرعت برش امولسیون‌های غذایی مورد استفاده قرار گرفته و اعتبار و دقت آن به اثبات رسیده است (۱۱، ۲۴، ۲۵، ۲۶ و ۲۸).

بررسی پارامترهای بدست آمده از برازش قانون توان بر داده‌های تنش برشی در برابر سرعت برش نشان دهنده رفتار غیرنیوتونی نمونه‌های امولسیون در غلظت‌های مختلف Tween 80 می باشد. برای تعیین درجه روان شوندگی با برش (سودوپلاستیسیته) یک امولسیون می توان از مقادیر n استفاده نمود. این دو پارامتر رابطه مستقیمی با هم دارند؛ به طوری که با افزایش خاصیت روان شوندگی با برش، شاخص رفتار جریان نیز افزایش می یابد (۲۸). شاخص رفتار جریان در تمام غلظت‌های Tween 80 کمتر از یک بود که این امر

یکی از روش‌های معمول در مطالعه رفتار جریان و ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون‌ها، بررسی تغییرات گرانیروی آن‌ها در مقابل

میان Tween 80 و Hi-Cap 100 می باشد که انتظار می رود بر روی ساختار دیواره، ضریب انتشار و نفوذ پذیری آن ها و بالمآل میزان ابقا و محافظت اجزای حساس به شرایط محیط روغن هل تأثیرگذار باشد.

نتایج اندازه گیری راندمان ریزپوشانی در نمونه‌های مختلف حاکی از این بود که مقدار روغن ریزپوشانی شده به غلظت Tween 80 و برهم کنش میان Tween 80 و Hi-Cap 100 بستگی داشت (جدول ۱). همان گونه که در جدول ۱ ملاحظه می شود، میکروکپسول‌های تهیه شده از امولسیون فاقد Tween 80 کمترین راندمان ریزپوشانی را داشتند. تصور می شود عدم تراکم و یکپارچگی دیواره و بالا بودن درجه تخلخل آن (شکل ۴) که از دافعه فضایی بین مولکول‌های Hi-Cap 100 در سطح مشترک قطرات روغن-آب ناشی می شود، دلیل پایین بودن راندمان ریزپوشانی باشد. از طرف دیگر چنان که از داده‌های جدول ۱ پیداست، در حضور Tween 80 راندمان ریزپوشانی افزایش یافت. این افزایش را می توان به تشکیل کمپلکس بین مولکول‌های این سورفکتانت و Hi-Cap 100 مربوط دانست که لایه فشرده تر و نفوذ ناپذیرتری را در اطراف قطرات روغن در امولسیون اولیه تشکیل می دهند (۹). هم چنین همان گونه که قبلاً نشان داده شد، این برهم کنش ها باعث کوچک شدن اندازه قطرات امولسیون و کاهش سطح آن ها می شوند که نتیجه آن محدود شدن میزان از دست رفتن ماده مورد ریزپوشانی در حین خشک شدن می باشد. بر همین اساس در جدول ۴ مشاهده می شود که در غلظت ۱٪ سورفکتانت که کوچکترین اندازه قطرات ایجاد شد حداکثر ریزپوشانی نیز به دست آمد، اما با افزایش بیشتر غلظت Tween 80 به دلیل بزرگ شدن اندازه گویچه ها و کاهش ضخامت و فشرده‌گی دیواره آن ها، به دلایلی که شرح آن پیشتر گذشت، از راندمان ریزپوشانی کاسته شد. این نتایج با گزارشات منتشر شده توسط سایر محققین انطباق کامل دارد (۹، ۱۴، ۱۸ و ۱۹).

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده هم زمان از Hi-Cap 100 و Tween 80 باعث بهبود ویژگی‌های کیفی امولسیون و میکروکپسول‌های تهیه شده از آن گردید. این مشاهدات را می توان حاصل برهم کنش‌های هیدروفوبی و واندروالسی بین Hi-Cap 100 و Tween 80 دانست. دامنه این برهم کنش ها و میزان تأثیر آن ها بر خواص رئولوژیکی، اندازه ذرات امولسیون و نیز شاخص‌های کیفی پودر حاصل از آن به غلظت Tween 80 بستگی دارد به طوری که با افزایش آن از یک حد بحرانی اثرات معکوس ظاهر می شود. نتایج مثبتی که در پایین تر از غلظت بحرانی Tween 80 بدست آمد به احتمال قوی به علت پوشش کامل قطرات و افزایش

برش کاهش یافت و به مقدار ثابتی رسید. این نوع رفتار که بیانگر خاصیت روان شوندگی با برش نمونه‌های مورد مطالعه می باشد در مورد سایر امولسیون ها هم گزارش شده است و به صف آرایبی و هم راستا شدن قطرات در جهت میدان برش مربوط می شود (۲ و ۲۹). با این حال نکته حائز اهمیت در این شکل این است که رفتار مذکور کاملاً وابسته به غلظت Tween 80 بود، بدین صورت که در محدوده غلظتی ۰/۱ تا ۱٪ و در سرعت‌های برش پایین، با افزایش سرعت برش؛ گرانروی با شیب بیشتری نسبت به غلظت‌های بالاتر از ۱٪ و نیز نمونه فاقد Tween 80 کاهش یافت. این ویژگی نشان می دهد که نمونه‌های حاوی ۰/۱ تا ۱٪ سورفکتانت Tween 80 علی رغم برخورداری از گرانروی بالاتر سرعت روان شوندگی بیشتری با برش داشتند که مؤید آزادی عمل قطرات آن ها در هم راستا شدن با میدان برشی و نیروهای هیدرودینامیک است. به عبارت دیگر، اگرچه در نمونه‌های مذکور به جهت کوچکی اندازه قطرات تراکم آن ها در واحد حجم زیاد بود، اما دافعه فضایی نیز به حدی بود که از به هم نزدیک شدن، پیوستگی و تجمع گویچه ها جلوگیری نمود در غیر این صورت این نوع رفتار مشاهده نمی شد و روند منحنی‌های شکل ۳ به گونه دیگری بود.

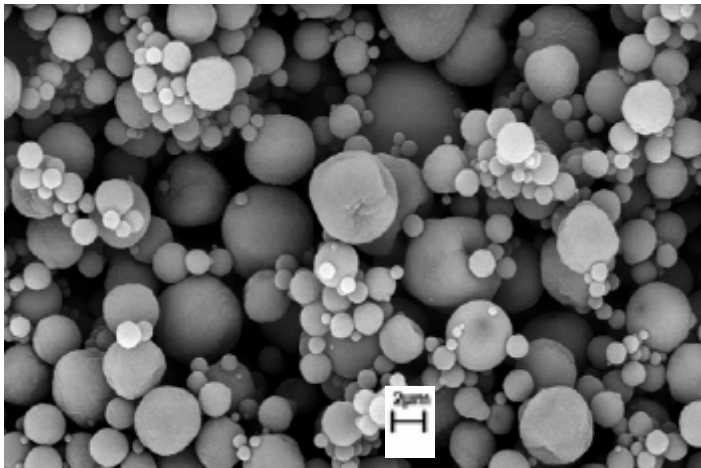
از سوی دیگر پایین تر بودن گرانروی در نمونه‌های حاوی غلظت‌های بالاتر از ۱٪ سورفکتانت و تفاوت در رفتار روان شوندگی با برش آن ها را می توان به عوامل مختلفی از جمله بزرگی اندازه قطرات روغن و کوچکی درصد تراکم آن ها در واحد حجم امولسیون، اشباع شدن کامل گروه‌های آبگریز مولکول‌های Hi-Cap توسط Tween 80 و جلوگیری از تشکیل شبکه ها و اتصالات ضعیف بین آن ها در فاز پیوسته و نیز خروج آب از آن ها به منظور جبران افزایش فشار اسمزی ناشی از تشکیل میسل‌های Tween 80 مربوط دانست (۱۶).

تأثیر غلظت سورفکتانت بر خصوصیات میکروکپسول و راندمان ریزپوشانی

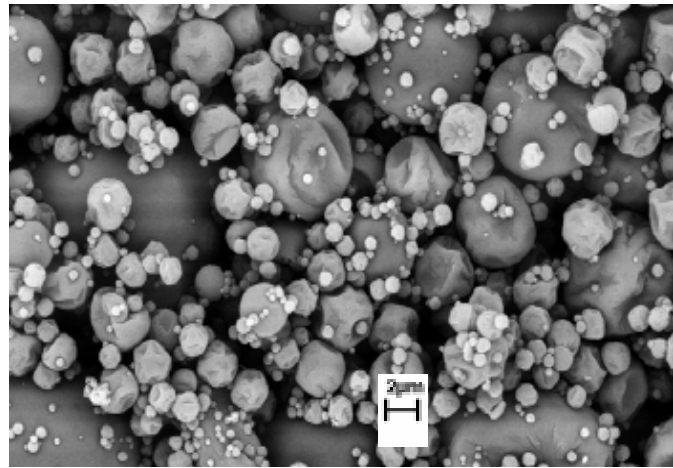
بررسی ریز ساختار نمونه‌های پودر با میکروسکوپ الکترونی مشخص ساخت که همگی میکروکپسول ها دارای شکل کروی بودند (شکل ۴) اما درجه یکنواختی اندازه و ویژگی‌های سطحی آن ها بسته به غلظت Tween 80 متفاوت بود. چنان که در شکل ۴ نیز ملاحظه می شود میکروکپسول‌های حاصل از امولسیون فاقد Tween 80 از نظر اندازه نایکنواخت تر از آن‌هایی بودند که از نمونه‌های واجد این سورفکتانت تهیه شدند، علاوه بر این که کیفیت سطحی آن ها نیز پایین تر بود و چروکیدگی‌های متعدده، حفرات و ترک خوردگی‌های زیادی در سطح آن ها مشاهده می شد. این اختلافات فاحش و کاملاً مشهود در اندازه و شکل ظاهری میکروکپسول ها نتیجه برهم کنش

باشد راندمان ریزپوشانی بیشتر خواهد بود که به علت بهبود ویژگی‌های محافظت کنندگی دیواره و نیز تغییرات ساختاری آن می‌باشد. از سوی دیگر مشخص گردید که ویژگی‌های ظاهری و کیفیت سطحی میکروکپسول‌ها نیز بر راندمان ریزپوشانی مؤثر است و تابع نوع ماده دیواره می‌باشد.

قدرت امولسیون کنندگی نشاسته اصلاح شده می‌باشد که از وقوع پدیده‌های ناپایداری جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر تصور می‌شود تأثیر منفی غلظت‌های بالای Tween 80 نیز به لحاظ جدایی مولکول‌های نشاسته اصلاح شده از سطح مشترک قطرات روغن-آب و جایگزینی آن‌ها توسط مولکول‌های Tween 80 باشد. علاوه بر این، مشخص گردید که هر چه اندازه ذرات امولسیون اولیه کوچک تر



ب



الف

شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ($\times 5000$) میکروکپسول‌های به دست آمده از خشک کردن پاششی امولسیون روغن هل در آب
الف: ۳۰٪ Hi-Cap 100 و ۳۰٪ Tween 80؛ ب: ۱۰٪ Hi-Cap 100 و ۵٪ Tween 80

منابع

- 1- Akiyama, E., Kashimoto A., Fukuda K., Hotta H., Suzuki T., Kitsuki T. 2005. Thickening properties and emulsification mechanisms of new derivatives of polysaccharides in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 282, 448-457.
- 2- Behrend, O., Ax K., Schubert H. 2000. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonic Sonochemistry*. 7, 77-83.
- 3- Dickinson, E., Radford S. J., Golding M. 2003. Stability and rheology of emulsions containing sodium caseinate: combined effects of ionic calcium and non-ionic surfactant. *Food Hydrocolloids*. 16: 153-160.
- 4- Floury, J., Legrand J., & Desrumaux A.. 2004. Analysis of a new type of high pressure homogeniser. Part B. Study of droplet break-up and re-coalescence phenomena. *Chemical Engineering Science*. 59(6), 1285-1294.
- 5- Goddard, D. E. 2002. Polymer/surfactant interaction: Interfacial aspects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 228-235.
- 6- Heikal, Y. A., & Chhinnan M. S. 1990. Rheological characterization of tomato puree at different temperatures using to types of viscometers. In W. E. L. Spiess, & H. Schubert (Eds.), *Physical properties and process control engineering and food*, Vol. I (pp. 151-158). London: Elsevier Science Publishers.
- 7- Heldman, C., Cabrera R. I., Momper B., Kuroпка R., & Zimmerschied K. 1999. Influence of nonionic emulsifiers on the properties of vinyl acetate/VeoVa10 and vinyl acetate/ethylene emulsions and paints. *Progress in Organic Coatings*. 35, 69-77.
- 8- Hormnirum, P., Sirivat A., & Jamieson M.A. 2000. Complex formation between HPC and HTAB as studied by light scattering and viscometry. *Polymer*, 41(6), 2127-2132.
- 9- 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.
- 10- Klinkesorn, U., Sophanodora P., Chinachoti P., McClements D. J. 2004. Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin. *Food Research International*, 37(9), 851- 859.
- 11- Koocheki, A., Kadkhodae R., Mortazavi S. A., Shahidi F., & Taherian A. R. 2009. Influence of Alyssum homolocarpum seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity

- ultrasound. *Food Hydrocolloids*. 23, 2416–2424.
- 12- Krstonosic, V., Dokic L. P., & Dapcevic T. 2009. Effects of xanthan gum on physicochemical properties and stability of corn oil in water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate. *Food Hydrocolloids*. 23, 2212–2218.
 - 13- Kulicke, M. W., Arendt O., & Berger M. 1998. Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethyl-cellulose solutions in the presence of sodium lauryl sulfate. *Colloid Polymer Science*. 276, 617-626.
 - 14- Loksuwan, J. 2007. Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloids*. 21, 928-935.
 - 15- Marie, P., Perrier-Cornet J. M., & Gervais P. 2002. Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high-pressure jet. *Journal of Food Engineering*. 53(1), 43–51.
 - 16- McClements, D. J. 2005. *Food emulsions: Principles, practice, and techniques*. Boca. Raton, FL: CRC Press.
 - 17- Perez, O. E., Sanchez C. C., Pilosof A. M. R., Patino J. M. R. 2009. Kinetics of adsorption of whey proteins and hydroxypropyl-methyl-cellulose mixtures at the air–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 336, 485-496.
 - 18- Petrovic, L. B., Sovilj V. J., Katona J. M., & Milanovic J. L. 2010. Influence of polymer-surfactant interaction on o/w emulsion properties and microcapsule formation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 342, 333-339.
 - 19- Re, M.I. 1998. Microencapsulation by Spray Drying. *Drying Technology*. 16, (6) 1195-1236.
 - 20- Ridell, A., Evertsson H., & Nilsson S. 2002. Influence of Counterion on the Interaction of Dodecyl Sulfates and Cellulose Ethers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 247, 381-388.
 - 21- Soottitawat, 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.
 - 22- Sovilj, J. V., P. P. Dokic', B. L. Petrovic'. 2003. Rheological properties of sodium carboxymethylcellulose in the presence of electrolyte and mixed micelle of surfactants. *Acta Periodica Technologica*. 34, 71–79.
 - 23- Sovilj, V. J., & Petrovic L. B. 2006. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose–sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. *Carbohydrate Polymers*. 64, 41–49.
 - 24- Sun, C., Gunasekaran S., & Richards M. P. 2007. Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*. 21, 555–564.
 - 25- Taherian, A. R., Fustier P., & Ramaswamy H. S. 2006. Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage emulsions. *Journal of Food Engineering*. 77, 687–696.
 - 26- Taherian, A. R., Fustier P., & Ramaswamy H. S. 2007. Effects of added weighting agent and xanthan gum on stability and rheological properties of beverage cloud emulsions formulated using modified starch. *Journal of Food Process Engineering*. 30, 204–224.
 - 27- Tesch, S., Gerhards C., & Schubert H. 2002. Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*. 54(2), 167–174.
 - 28- Togrul, H., & Arsalan N. 2003. Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate polymers*. 54, 73-82.
 - 29- Vardhanabhuti, B., & Ikeda S. 2006. Isolation and characterization of hydrocolloids from monoi (*Cissampelos pareira*) leaves. *Food Hydrocolloides*. 20, 885-891.
 - 30- Walestra, P., & Smulders P. A. E. 1998. Emulsion formation. In Binks, B. P. *Modern aspects of emulsion science*. Royal society of Chemistry. Cambridge.
 - 31- Ye, A., & Singh H. 2006. Adsorption behaviour of lactoferrin in oil-in-water emulsions as influenced by interactions with β -lactoglobulin. *Journal of Colloid and Interface Science*. 295, 249-254.

Influence of Hi-Cap 100 and Tween 80 Interaction on the Properties of Cardamom Oil-in-water Emulsion and its Microcapsules

M. Najaf Najafi^{*1&2} -A. Mortazavi³ -R. Kadkhodaei⁴ -F. Tabatabaei⁵

Received: 21-2-2010

Accepted: 25-7-2010

Abstract

The aim of this work was to investigate the influence of interactions between modified starch (Hi-Cap 100) and the nonionic surfactant Tween 80 on the properties of cardamom oil-in-water emulsion and its corresponding spray dried microcapsules. To this end the mean diameter and size distribution of droplets as well as their polydispersity index and also the viscosity and flow behavior of emulsion samples along with the encapsulation efficiency of powders were determined in the presence of various ratios of Tween 80. The results showed that increasing the concentration of Tween 80 up to 1% decreased the size of droplets and their polydispersity index while further increase beyond this point led to adverse effect. Also significant rise in the viscosity and marked alteration in the flow behaviour of emulsions was observed within this limit, which clearly indicates the influence of Hi-Cap 100 and Tween 80 interaction on the quality attributes of samples. Moreover, the findings of this study demonstrated that the aforementioned interaction considerably affected the microstructure and overall encapsulation efficiency of spray dried powders.

Keywords: Emulsion, Microencapsulation, Surfactant, Modified starch, Hi-Cap 100, Tween 80

1&2- Former PhD student of Food Science and Technology, College of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad; Assistant Professor of Institute of Scientific - Applied Higher Education Jihad-e- Agriculture.

(*- Corresponding author Email: Masoudnajafi@yahoo.com)

3,5- Professor and Assistant Prof , Dept. of Food Science and Technology, College of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad.

4- Assistant Professor of Department of Food Technology, Khorasan Research Institute for Food Science and Technology.