

کپسوله کردن اسید سیتریک خوراکی توسط امواج مایکروویو

سمیه رحیمی طبالوندانی^۱، سلیمان عباسی^{۲*}، محمدحسین عزیزی^۳

۱-دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس

۲-استادیار گروه صنایع غذایی دانشگاه تربیت مدرس

۳-دانشیار گروه صنایع غذایی دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

کپسوله کردن (Encapsulation) فرایندی است که در طی آن مواد حساس یا پوشش شونده (هسته) با مواد پوشش دهنده (دیواره)، اغلب از جنس مواد بسپاری (پلیمری)، پوشانیده می شوند. بیشتر روش های ریزکپسول سازی (Microencapsulation) نیاز به دستگاه های پیچیده، کار آزمایشگاهی طولانی مدت و صرف هزینه ی زیادی دارند. بنابراین، در این پژوهش از شیوه ای جدید برای تولید ریزکپسول در مدت زمان بسیار کوتاه و صرف هزینه ی کم استفاده شده است که در آن با استفاده از امواج مایکروویو و اختلاف مقدار ثابت دی الکتریک بین مواد هسته و دیواره، ریزکپسول ها به راحتی تهیه می شوند. در این مطالعه بلورهای اسید سیتریک خوراکی (هسته) با موادی مانند پودر ثعلب، پودر کتیرا، نشاسته ی تصفیه شده، ساکاروز، گوار، آگاروز، پودر ژلاتین، کربوکسی متیل سلولز رشته ای، اینولین، پکتین، کازئین، و سوربیتول (دیواره) به نسبت های ۱ به ۲ تا ۱ به ۱۰۰ (نسبت هسته به دیواره) مخلوط شده و هر یک از مخلوط ها در مدت زمان های ۱ تا ۶۰۰ ثانیه (بسته به نوع ماده ی دیواره) و شدت های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ درصد توسط مایکروویو آزمایشگاهی مورد تیمار قرار گرفتند. ریزکپسول های تهیه شده با الک های با مش مشخص جداسازی شده و ساختار ظاهری آن ها از لحاظ پوشش دار شدن و یکنواختی به کمک دوچشمی مورد بررسی و توسط دوربین دیجیتال عکس آن ها تهیه شد. یافته ها نشان دادند که از میان مواد آزمایش شده اینولین، کازئین، پکتین با درجه ی متوکسیل پایین (۹/۵ درصد)، کربوکسی متیل سلولز رشته ای، و سوربیتول به ترتیب بالاترین کارایی را از لحاظ کیفی و بازده کپسول سازی داشتند. در ضمن، بالاترین بازده در نسبت اختلاط ۱ به ۱۰ و شدت ۱۰۰ درصد مشاهده شد. هم چنین، مناسب ترین مدت تیمار برای کازئین ۴۰۰ ثانیه، اینولین ۷۵ ثانیه، کربوکسی متیل سلولز رشته ای ۴۰۰ ثانیه، پکتین با درجه ی متوکسی پایین (۹/۵ درصد) و سوربیتول هر کدام ۱۰۰ ثانیه بود.

کلید واژگان: کپسول سازی؛ اسید سیتریک؛ امواج مایکروویو؛ هیدروکلوئیدها.

۱- مقدمه

سال ۱۹۳۰، برای ریزکپسول سازی مواد طعم دهنده با استفاده از خشک کن پاششی استفاده شد [۳]. در گذشته اغلب از این روش برای پوشانیدن طعم نامطبوع برخی از مواد افزودنی در غذاها و یا تغییر شکل مواد از حالت مایع به جامد استفاده می شد. اما اخیراً، متخصصان صنعت غذا بیش تر از راهی کنترل شده (Controlled release) مواد کپسوله شده در مکان و زمان تعیین شده استفاده می کنند [۴].

ریزکپسول سازی فرایندی است که توسط آن مواد حساس، در اندازه میکرونی، توسط نوعی پوشش اغلب از جنس مواد بسپاری (پلیمری) پوشانیده می شوند [۱]. در حالی که کپسوله کردن یا کپسول سازی فرایندی است که طی آن غشاء نازک و پیوسته ای دور هسته (ذرات جامد، قطرات مایع یا حباب های گاز) تولید می شود [۲] و به کار بردن دو عنوان فوق تنها بستگی به اندازه هسته دارد. از این روش نخستین بار، در

* مسئول مکاتبات: sabbasifood@modares.ac.ir

ثابت دی الکتریک نشان دهنده‌ی آن است که مقادیر ثابت دی الکتریک نسبت به هوا یا خلاء اندازه گیری می شود و عدد به دست آمده بدون بعد است [۱۱]. اصولاً ثابت دی الکتریک نسبی (ϵ') توانایی ماده را در نگهداری انرژی الکتریکی نشان می‌دهد درحالی‌که افت دی الکتریک نسبی (ϵ'') نشان‌گر توانایی ماده در اتلاف انرژی الکتریکی می باشد. رابطه زیر ارتباط میان این دو متغیر را نشان می دهد که در آن تاثرات گم‌گشت ($\tan\delta$) (Loss tangent) معیاری از میزان نفوذ میدان الکتریکی در ماده و مقدار اتلاف انرژی الکتریکی به صورت حرارت است [۱۲]:

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta$$

جذب امواج مایکروویو توسط یک ماده دی الکتریک سبب می‌شود که امواج مایکروویو انرژی خود را به ماده بدهند که در نتیجه حرارت به سرعت در ماده غذایی گسترش می یابد و این ویژگی‌ها معیاری از قدرت عایق کنندگی الکتریکی ماده بوده و از آن جایی‌که مواد غذایی در حقیقت عایق‌های خیلی ضعیفی هستند بنابراین، وقتی این مواد در میدان مایکروویو قرار می‌گیرند مقدار زیادی انرژی جذب کرده و در نتیجه گرمایش سریع اتفاق می افتد [۱۲]. ویژگی‌های دی الکتریک مواد بستگی به ترکیب شیمیایی، ساختار فیزیکی، بسامد امواج مایکروویو و دمای آن‌ها داشته به طوری که آب آزاد و نمک‌های تجزیه شده دارای بیش ترین فعالیت دی الکتریک بوده در حالی که آب پیوندی، نمک‌های متصل شده و مواد جامد کلئیدی از فعالیت دی الکتریک پایینی برخوردار می باشند [۱۱].

با توجه به اهمیت کپسوله کردن اسیدهای خوراکی و مزیت‌های بالقوه‌ی اسیدهای کپسوله شده، در این پژوهش برای نخستین بار امکان کاربرد امواج مایکروویو به عنوان روشی تازه و منحصر به فرد برای تولید کپسول از بلورهای اسید سیتریک خوراکی توسط انواع مواد پوشش دهنده‌ی هیدروکلئیدی در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است تا شاید بتوان بدین وسیله در زمانی کوتاه‌تر و با صرف هزینه کم‌تر اسید سیتریک را کپسوله نمود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی اسید سیتریک بلوری

ابتدا مقدار ۱۰ گرم از اسید سیتریک بلوری تک آبه (extra pure, Merck, D-6100 Darmstadt, Germany) از

اصولاً اسیدهای غذایی بدون پوشش در اثر واکنش با ترکیب‌های غذایی سبب بروز برخی ویژگی‌های نامطلوب در غذا می‌شوند که از آن میان می‌توان به کاهش مدت زمان ماندگاری مواد غذایی حاوی ترکیبات طعم‌دار مرکبات و مواد غذایی حاوی نشاسته و همچنین از بین رفتن طعم، تخریب رنگ و جدا شدن برخی ترکیب‌ها اشاره نمود؛ ولی در غذاهای حاوی اسیدهای کپسوله‌شده، مشکلات گفته شده بروز نیافته و حتی از آن‌ها در برابر اکسایش محافظت شده و همچنین حل شدن و یا ذوب شدن آن‌ها را در یک دمای خاص می‌توان کنترل نمود. اسیدهای کپسوله‌شده از جذب رطوبت توسط ماده غذایی جلوگیری کرده و با افزایش میزان روانی یا سیالیت، مانع کلوخه شدن مواد می‌شوند. از میان اسیدهای خوراکی کپسوله‌شده تجاری می‌توان اسید آسکوربیک، اسید لاکتیک، اسید سیتریک، اسید آدی پیک، اسید فوماریک و اسید مالیک را نام برد [۵ و ۶].

در پژوهشی تفاوت میان اسید سیتریک کپسوله‌شده و غیرکپسوله در ایجاد طعم ترش در جای مورد بررسی قرار گرفت و اسید سیتریک کپسوله برخلاف نوع بدون پوشش، طعم ترش مطلوبی را بدون رنگ بری جای ایجاد نمود [۵ و ۷]. در پژوهش دیگری اسید آسکوربیک را با صمغ عربی و نشاسته‌ی برنج و روش خشک‌کن پاششی کپسوله کردند و مدت زمان ماندگاری آن‌ها را در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار دادند [۸]. در تحقیق دیگری کپسول‌هایی از ال-آسکوربیک اسید به وسیله مونواسترهای پلی گلیسرول تهیه و تغییرات شیمیایی و حسی شیری که با این کپسول‌ها یا آهن غنی شده بود در طول دوره‌ی نگه داری مورد ارزیابی قرار گرفت [۹]. به تازگی نیز نشان داده شده که می‌توان با استفاده از انرژی امواج الکترومغناطیسی و اختلاف مقدار ثابت دی الکتریک (Dielectric constant) مواد هسته و دیواره، ریزکپسول تهیه کرد. مقدار ثابت دی الکتریک مواد هسته اغلب بسیار بیشتر از ثابت دی الکتریک مواد دیواره بوده که با قرار دادن آن‌ها در معرض امواج الکترومغناطیسی، هسته گرم شده و به طور مستقیم و یا غیرمستقیم سبب ذوب شدن مواد پوشش‌دهنده بر سطح آن‌ها و تشکیل ریزکپسول‌ها می‌شوند [۱۰]. ثابت دی الکتریک نسبی مواد غذایی، نسبت ظرفیت خازنی ماده مورد مطالعه به ظرفیت خازنی هوا یا خلاء تحت شرایط مطالعه می باشد. با افزایش ثابت دی الکتریک، توانایی خازن در ذخیره انرژی افزایش می یابد. اصطلاح نسبی برای

توسط امواج مایکروویو تیمار شدند که با چرخش سینی مایکروویو انرژی الکترومغناطیسی به تمامی ذرات به طور تقریباً یکسان منتقل شد. این عمل تا لحظه شروع به ذوب و سوختن بلورها ادامه پیدا کرد. در مرحله‌ی بعد برای تعیین تیمار بهینه زمانی-شدتی برای هر یک از مواد پوشش دهنده مناسب و همچنین تعیین بهترین ماده‌ی پوشش دهنده، تیمار کپسول سازی برای مواد پوشش دهنده مناسب در بازه‌های زمانی کوچک تر بررسی گردید. در ضمن، مثلاً برای تهیه نسبت ۱: ۱۰، ۰/۱ گرم از اسید سیتریک بلوری با ۱ گرم ماده پوشش دهنده کاملاً مخلوط گشته و تحت تیمار با امواج مایکروویو قرار گرفتند. لازم به گفتن است که ۰/۱ گرم اسید سیتریک با اندازه مشخص، تقریباً حاوی ۲۰۰ عدد بلور بود؛ بنابراین، برای تعیین راندمان کپسول سازی تعداد کپسول‌ها، نیمه کپسول‌ها و بلورها پس از هر تیمار به کمک دو چشمی آزمایشگاهی شمارش شدند. آزمون فوق سه بار تکرار و پس از محاسبه میانگین، نمودارهای مربوطه با برنامه نرم افزاری اکسل رسم گردیدند.

۲-۴- جداسازی بلورهای تیمار شده

پس از اتمام تیمارهای زمانی-شدتی، بشقابک شیشه‌ای از درون دستگاه خارج و به وسیله الک‌هایی با مش ۱۸ و ۲۵ الک شد تا بلورهای تیمار شده از مواد پوشش‌دهنده اضافی جدا شوند. در هر مرحله نیز از بلورهای تیمار شده نمونه‌گیری شد تا تفاوت میان تیمار هر مرحله با مرحله قبل و بعد مشخص شود.

۲-۵- ارزیابی کیفی بلورها

بلورهای الک شده از هر یک از تیمارها در ابتدا به بشقابک تمیزی منتقل و برای ارزیابی کیفی به کمک دوچشمی آزمایشگاهی (Nikon, SMZ 1000, Japan) با بزرگ نمایی‌های ۰/۸، ۱، ۲، ۳، ۴، ۶ و ۸ مشاهده و بررسی شدند.

۲-۶- عکس‌برداری از کپسول‌ها

به منظور مطالعه بیش تر و مقایسه میزان توانایی هیدروکلوئیدهای مختلف در پوشش‌دهی بلورهای اسید سیتریک عکس‌هایی از کپسول‌های تهیه شده به کمک دوچشمی مجهز به دوربین عکس‌برداری دیجیتال (Olympus, SZH 10, research stereo, Japan) تهیه شد.

یکسری الک [پارس- بایک ASTM E:11، دماوند ASTM E:11 و الک Pat. 667924 Endecotts (London), No] که به ترتیب با مش‌های ۱۸، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ چیده شده بودند عبور داده شد و بلورهای باقی مانده بر روی هر مش جمع آوری و توزین گردید و در کلیه آزمون‌ها از بلورهایی با اندازه یکسان استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی ماده پوشش دهنده

در ابتدا برای انتخاب ماده پوشش دهنده مناسب، موادی شامل پودر ثعلب (خریداری شده از عطاری‌های سنتی که هیچ گونه عمل خالص سازی روی آن انجام نشده بود)، پودر کتیرا (از نوع نواری که پس از خریداری از عطاری پودر گردید)، موم کارنوبا (تهیه شده از شرکت صنایع غذایی مینو)، نشاسته فوق تصفیه (شرکت گلوکز و نشاسته ایران)، ساکارز پودر شده (شرکت شکر ایران)، پکتین با درجه‌ی متوکسیل بالا (۳۵٪) (CPKelco, Denmark)، کربوکسی متیل سلولز رشته‌ای (Sigma)، گوار ۹۰۳ (Provisco, Argentina)، نمک سدیم کربوکسی متیل سلولز پودری (Fluka, Steinheim Switzerland)، پکتین با درجه‌ی متوکسیل پایین ۹/۵٪ (Sigma- Aldrich Chemie, GmbH Steinheim, Germany)، آگاروز، پودر ژلاتین، اینولین، کازئین و D(-)سوربیتول (Merck, Darmstadt, Germany) تهیه شدند. از آن جایی‌که باید ماده‌ی پوشش دهنده دارای ذرات میکرونی و بسیار ریزی باشد تا بتواند هسته را به خوبی پوشش دهد از این رو در مواردی که ماده پوشش دهنده دارای ساختار نسبتاً درشتی بود به وسیله هاون چینی پودر و در صورت لزوم به کمک آسیاب آزمایشگاهی (AQC 109, Laboratory mill labormühle, AG Romatic AG- 8631 Laupen Schweiz) به پودری کاملاً یکدست و یکنواخت تبدیل گردید.

۲-۳- کپسول‌سازی توسط مایکروویو

ابتدا بلورهای اسید سیتریک و ماده پوشش دهنده به نسبت‌های ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۵۰ و ۱:۱۰۰ تهیه و به وسیله قاشقکی درون بشقابک شیشه‌ای مسطح به خوبی مخلوط و پس از هموار کردن سطح، مخلوط‌ها درون دستگاه مایکروویو (AEG Micromat 725, 1200W- 10A, 2450 MHz) قرار داده شدند. سپس مخلوط‌ها به مدت تا ۶۰۰ ثانیه و شدت‌های ۱۰ الی ۱۰۰٪ (۱۲۰ تا ۱۲۰۰ وات)

۲-۷- اندازه گیری مقاومت مکانیکی ریزکپسول

این ویژگی با اعمال حرکت جنبشی بر روی ریزکپسول‌ها اندازه‌گیری شد [۱۳ و ۱۴]. برای این منظور تعداد ۵۰ عدد از ریزکپسول‌های پوشش‌دار شده با کازئین، اینولین، سوربیتول، کربوکسی متیل سلولز رشته‌ای و پکتین با درجه متوکسی پایین درون لوله آزمایش شیشه‌ای ریخته سپس لوله آزمایش بر روی شیکر (Janke & Kunkle GM BH & Co. KG، مدل VF1) قرار گرفت. با ثابت نگه‌داشتن لوله آزمایش با دست، ریزکپسول‌های درون لوله با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه و در فواصل زمانی ۵ دقیقه‌ای تکان داده شدند. در طول این مدت بر اثر حرکت مکانیکی ایجاد شده، ذرات درون لوله به جنبش درآمده و در اثر برخورد با یکدیگر و یا دیواره لوله، دچار ساییدگی شدند. ریزکپسول‌ها پس از اعمال هر مرحله ۵ دقیقه‌ای، با کمک دوچشمی آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفته و تعداد ریزکپسول‌های ساییده شده که پوشش خود را از دست داده بودند، شمارش و برحسب درصد گزارش گردیدند.

۳- نتایج و بحث

نتایج الک کردن بلورهای اسید سیتریک به کمک الک‌هایی با مش ۱۸، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ در جدول ۱ نشان داده شده است همان‌گونه که دیده می‌شود قسمت عمده بلورها دارای قطری بین ۱ میلی‌متر و ۷۰۷ میکرون بوده در نتیجه در تمامی آزمون‌ها از بلورهایی با همین اندازه استفاده گردید.

جدول ۱ نتایج غربال‌گری بلورهای اسید سیتریک

شماره مش الک	محدوده قطر سوراخ‌ها	درصد
۱۸	$>1/00\text{mm}$	۱۳/۵٪
۲۵	$1/00\text{mm} - 707\ \mu$	۶۱/۶٪
۳۰	$707\ \mu - 600\ \mu$	۱۹/۹٪
۴۰	$600\ \mu - 420\ \mu$	۴٪
>40	$<420\ \mu$	۱٪

جدول ۲ مقدار ثابت دی الکتریک برخی از مواد پوشش‌دهنده‌ای که در این پژوهش استفاده شدند را نشان می‌دهد. لازم به گفتن است که مقدار ثابت دی الکتریک برای سایر موادی که به

عنوان پوشش‌دهنده در این پژوهش استفاده شدند، یافت نشد [۱۵ و ۱۶]. همان‌طور که در قسمت مقدمه گفته شد مقدار ثابت دی الکتریک ماده پوشش‌دهنده بایستی کم‌تر از هسته، در این مورد خاص اسید سیتریک، باشد تا عمل کپسوله کردن طی تیمار با امواج مایکروویو صورت بگیرد؛ ولی از آنجایی که مقدار ثابت دی الکتریک اسید سیتریک در منابع قابل دسترس نیست. بنابراین، تحلیل این فرایند کار چندان آسانی نمی‌باشد، ولی شاید بتوان مقدار ثابت دی الکتریک اسید سیتریک را با توجه به مقدار این ثابت در سایر اسیدهای آلی با تقریب نسبتاً خوبی تخمین زد. با این فرض و با در نظر گرفتن جدول ۲ مقدار ثابت دی الکتریک اسید سیتریک بایستی احتمالاً در محدوده ۳/۱ تا ۵۸/۰ یا حتی بالاتر بگنجد از آنجایی که کازئین با ثابت دی الکتریک برابر با ۶/۸ در اثر امواج مایکروویو، پوشش مناسبی بر روی ذرات اسید سیتریک ایجاد نمود؛ لذا، می‌توان گفت که این دامنه حداقل باید در محدوده ۵۸/۰-۶/۸ در نظر گرفته شود. علاوه بر آن، به دلیل توانایی کیفی مطلوب سوربیتول در ریزکپسول‌سازی علیرغم بازده پائین، و داشتن ثابت دی الکتریک ۳۳/۵، پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ثابت دی الکتریک اسید سیتریک بایستی احتمالاً حداقل بالای ۳۳/۵ باشد. البته لازم به ذکر است که برخی از مواد پوشش‌دهنده ارائه شده در جدول علیرغم داشتن ثابت دی الکتریکی کمتر از محدوده ثابت دی الکتریک در نظر گرفته شده برای اسید سیتریک، طبق نتایج این پژوهش، قابلیت پوشش‌دهی مناسبی نداشتند که علت آن را باید احتمالاً در ماهیت شیمیایی آن‌ها جستجو کرد.

۳-۱- مواد پوشش‌دهنده نامناسب

همان‌گونه که قبلاً نیز گفته شد برای ارزیابی توانایی انواع هیدروکلوئیدها در پوشش‌دار کردن اسید سیتریک بلوری، ملاک توانایی در پوشش‌دار کردن همان اعمال شرایط ترکیبی زمانی-شدتی تیمار با امواج مایکروویو بود و نمونه‌های مورد استفاده برای ارزیابی همگی در مرحله قبل از سوختن تهیه شدند. مشاهده پوشش ظاهری و ارزیابی سطح نمونه‌ها توسط دوچشمی آزمایشگاهی نشان داد که از میان مواد مورد استفاده ترکیب‌های زیر توانایی خوبی برای پوشانیدن سطح اسید سیتریک بلوری نداشتند. یعنی پس از الک کردن و مشاهده در زیر دوچشمی، ساختار تقریباً

شفاف بلور اسید سیتریک کاملاً مشخص و شبیه به بلوری بود که اصلاً تیمار نشده بود، بدون آن که هیچ لایه ای از ماده پوشش دهنده بر سطح بلورها نشسته باشد. بررسی بلورهای تیمار شده‌ی اسید سیتریک با آگارز نشان داد که با استفاده از این ماده تنها ذرات بسیار ریزی از آگارز به سطح بلور می‌چسبند و این ماده توانایی پوشش‌دار کردن بلورها را دارا نمی‌باشد. گوار نیز بعد از تیمار سطح بلورها را به طور کاملاً سطحی و سست پوشش داد به طوری که حتی با الک کردن جزئی، تمامی ذرات گوار چسبیده به سطح بلور اسید سیتریک جدا شدند. انجام تیمارهای مختلف در شرایط متفاوت نشان دادند که کتیرا و ثعلب پودر شده و نشاسته هم دارای خاصیت پوشش‌دهندگی خوبی نمی‌باشند. در رابطه با ژلاتین پودر شده نیز

مشاهده شد که این ماده در نقاطی از سطح بلورها به صورت ذوب شده در آمده و نمی‌تواند تمامی سطح بلور را به طور یکنواخت پوشش دهد که به خوبی در شکل ۱ نمایان است. پوشش بلورهای تیمار شده با پکتین با درجه متوکسیل بالا و کربوکسی متیل سلولز پودری هم چندان رضایت‌بخش نبود. از آنجایی که در این روش از اثرات حاصله از انرژی الکترومغناطیسی استفاده شد بنابراین، موم کارنوبا طی تیمار ذوب شده و اطراف بلورها را فرا گرفت که پس از قرار دادن در دمای محیط بلافاصله سفت شده و ورقه‌های نازک و شکننده‌ای از موم تولید شد. پس می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از این نوع موم در این روش نیز چندان مطلوب نبود.

جدول ۲ مقدار ثابت دی الکتریک برخی از مواد پوشش‌دهنده و اسیدهای آلی [۱۵ و ۱۶].

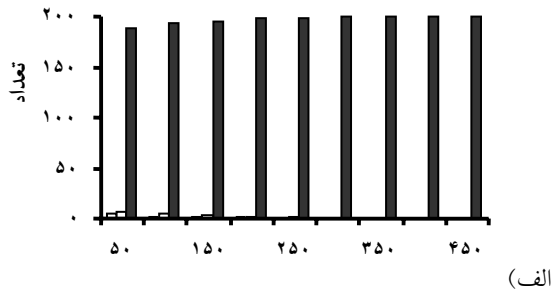
ماده	ثابت دی الکتریک	ماده	ثابت دی الکتریک	ماده	ثابت دی الکتریک
کازئین	۶/۱-۶/۸	موم کارنوبا	۲/۹	اسید پروپیونیک	۳/۱ (۵۸ °F)
نشاسته	۳-۵	CMC	۳/۲-۷/۰	اسید فرمیک	۵۸/۰ (۶۰ °F)
شکر	۳/۰	اسید مالیک	۵۱ (۱۴۱ °F)	اسید لاکتیک	۲۲ (۶۱ °F)
سوربیتول	۳۳/۵ (۱۷۶ °F)	اسید تارتاریک	۳۵/۹ (۱۴ °F)	اسید استیک	۴/۱ (۳۶ °F)
			۶/۰ (۶۸ °F)		۶/۲ (۶۸ °F)



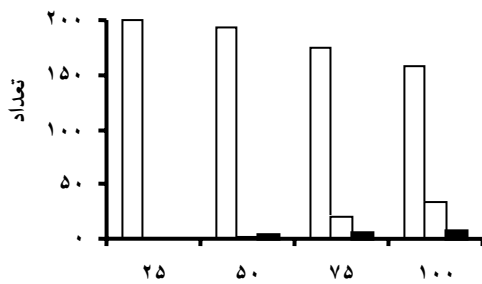
شکل ۱ مقایسه بلور اسید سیتریک تیمار نشده (چپ)؛ اسید سیتریک آغشته به ژلاتین پودری (وسط)؛ و بلور اسید سیتریک پوشش دار شده با ژلاتین پودری (راست) توسط امواج مایکروویو در مدت ۲۹۰ ثانیه (تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگ نمایی ۱/۵).

۳-۲- مواد پوشش دهنده مناسب

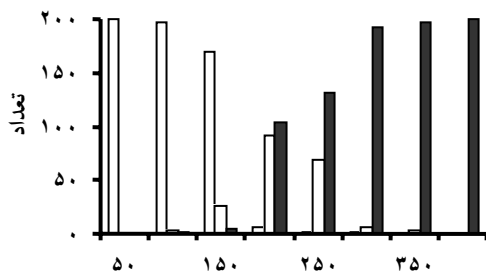
۳-۲-۱- کازئین



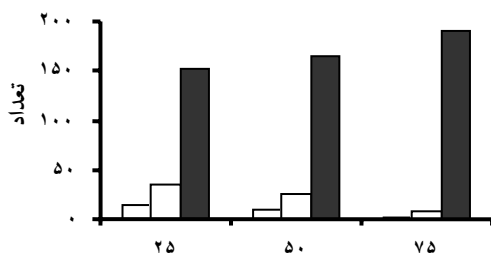
(الف)



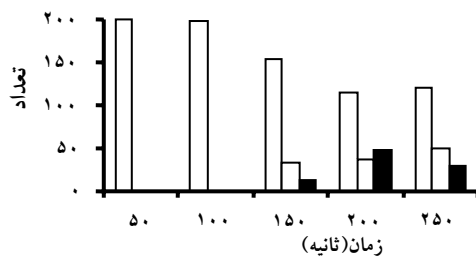
(ب)



(ج)



(د)



(ه)

شکل ۲ نمایش تعداد بلورهای اسید سیتریک کیسوله نشده (ستون های سفید) کیسوله شده ناقص (ستون های خال دار) و کاملا کیسوله شده (ستون های سیاه) (الف) کازئین، (ب) سوربیتول، (ج) کربوکسی متیل سلولز، (د) اینولین و (ه) پکتین با متوکسیل پائین، حین تیمار با امواج مایکروویو در مدت زمان های متفاوت و شدت ۱۰۰ درصد.

کیسوله کردن اسید سیتریک با استفاده از کازئین نشان داد که به تدریج با افزایش مدت زمان تیمار میزان تخلخل بلورها و هم چنین پوشش دادن آن‌ها بهبود می یابد. به منظور کاهش مدت زمان تیمار از بالاترین شدت ممکن (۱۰۰٪) استفاده گردید؛ علاوه بر آن در میان نسبت های مختلف نسبت ۱ به ۱۰ اسید سیتریک به کازئین (همانند سایر مواد پوشش دهنده) دارای بالاترین بازده کیسوله کردن تشخیص داده شد. لذا در آزمون های بعدی از نسبت ۱ به ۱۰ استفاده گردید. نمودار الف در شکل ۲ نتایج به دست آمده از تیمارهای زمانی مختلف برای کازئین را نشان می دهد. در تیمار ۲۰۰ ثانیه ای مخلوط بلورهای اسید سیتریک و کازئین، راندمان کیسول کردن کازئین ۱۰۰ درصد بود. به عبارتی پس از تیمار در شدت ۱۰۰ درصد و مدت ۲۰۰ ثانیه تمامی ۲۰۰ بلور اسید سیتریک به ۲۰۰ کیسول اسید سیتریک پوشانده شده با کازئین تبدیل شدند. پس می توان کازئین را به عنوان ماده ی پوشش دهنده ی بسیار کارا، ارزیابی کرد که به کمک آن می توان اسید سیتریک را با روش ارائه شده در این پژوهش کیسوله نمود. شکل ۳ نیز کیسول کازئین را در کنار بلورهایی از اسید سیتریک که هیچ بیماری ندیده اند و یا این که صرفا به ماده ی پوشش دهنده آغشته شده اند را نشان می دهد که به وسیله ی دوچشمی با بزرگنمایی ۱/۵ عکس برداری شده است. گرچه استفاده از این ماده ی پوشش دهنده در زمان های کوتاه تر هم دارای نتایج مثبتی بود ولی در تیمارهای طولانی تر کیفیت پوشش حداقل از لحاظ ظاهری و مشاهده با چشم مسلح قابل تمایز بود. کازئین پوششی کاملا یکدست و یکنواخت بر سطح بلورها ایجاد کرد به صورتی که بلورهای چند وجهی و زاویه دار اسید سیتریک به کیسول های کاملا کروی تبدیل شدند.

۳-۲-۲- سوربیتول

شکل ۴ کیسول های تهیه شده با سوربیتول را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود شکل ظاهری این پوشش کاملا متفاوت از پوشش کازئین است. سوربیتول پوششی کاملا غیریکنواخت دور بلور اسید سیتریک تولید نمود که دارای فرورفتگی و برآمدگی های بسیاری بود و شاید به دلیل مشابهت ظاهری پفک های تهیه شده از بلغور ذرت بتوان آن را اصطلاحا

کپسول‌های پفکی نامید. در ضمن، یافته‌های ما نشان دادند که سوربیتول علی‌رغم تولید کپسول‌هایی با پوشش نسبتاً مناسب دارای راندمان بسیار پایینی در تولید کپسول بوده و اغلب تیمار با امواج میکروویو به مدت بیش از ۱۰۰ ثانیه سبب ذوب شدن بلورهای اسید سیتریک شد (نمودار ب شکل ۲). به طوری که در بهترین حالت، راندمان کپسوله کردن اسید سیتریک با سوربیتول زیر ۱۰ درصد بود.

۳-۲-۳- کربوکسی متیل سلولز رشته ای

به دلیل شکل رشته ای کربوکسی متیل سلولز، این ماده هنگام تیمار بلورهای اسید سیتریک توسط امواج الکترومغناطیسی به صورت پرزهای بسیار ریزی به سطح بلورهای اسید سیتریک چسبیده و تولید کپسول‌هایی نمود که از لحاظ شکل ظاهری با دو مورد قبل کاملاً متفاوت بودند که این تفاوت تا حدودی در شکل ۵ قابل تشخیص است. کربوکسی متیل سلولز رشته ای در تیمارهای زمانی ۵۰ و ۱۰۰ ثانیه قدرت کپسول سازی نداشته ولی به تدریج با افزایش مدت زمان تیمارها تعداد کپسول‌ها افزایش و در عوض تعداد بلورها به صفر رسید؛ شکل ۲ ج این مطلب را به خوبی نشان می‌دهد. این نکته هم قابل ذکر است که در تیمارهای بالای ۲۰۰ ثانیه در هر مرحله تعدادی از کپسول‌ها در اثر حرارت ایجاد شده توسط امواج میکروویو تغییر رنگ داده (زرد رنگ) و تاحدودی دچار سوختگی شدند.

۳-۲-۴- اینولین

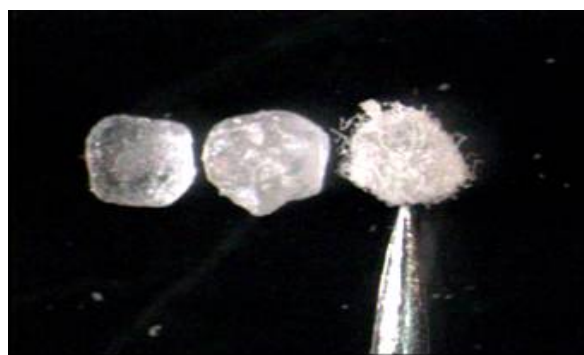
یافته‌ها نشان دادند که اینولین به خوبی قادر است بلورهای اسید سیتریک را تحت شرایط تیمار با امواج الکترومغناطیسی پوشش‌دار کند. البته توانایی آن در مقایسه با کازئین، که هر دو تولید کپسول‌های تقریباً هم شکلی می‌نمایند، از لحاظ کیفیت ظاهری در سطح پایین تری قرار داشت؛ علاوه بر آن اینولین در بازه‌های زمانی بالای ۷۵ ثانیه دچار سوختگی شده (شکل ۲ د) و عملاً امکان انجام تیمارهای در فاصله‌های زمانی بیش تر ممکن نبود. البته این ترکیب در این بازه زمانی از کارایی و راندمان بسیار خوبی برای کپسوله کردن بلورهای اسید سیتریک برخوردار بود. به طوری که می‌توان با استفاده از آن تا حدود ۸۵ الی ۹۵ درصد بلورها را کپسوله نمود. شکل ۶ هم کپسول اینولین در کنار بلورهایی از اسید سیتریک که هیچ تیماری ندیده اند و یا این که به شکل دستی به ماده پوشش دهنده آغشته شده اند را نشان



شکل ۳ مقایسه بلور اسید سیتریک تیمار نشده (چپ)؛ اسید سیتریک آغشته به پودر کازئین (وسط)؛ و بلور اسید سیتریک پوشش دار شده با کازئین (راست) توسط امواج میکروویو در مدت ۲۵۰ ثانیه (تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگ نمایی ۱/۵).



شکل ۴ مقایسه بلور اسید سیتریک تیمار نشده (راست)؛ اسید سیتریک آغشته به سوربیتول (وسط)؛ بلور اسید سیتریک پوشش دار شده با سوربیتول (راست) توسط امواج میکروویو در مدت ۱۰۰ ثانیه (تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگنمایی ۱/۵).



شکل ۵ مقایسه بلور اسید سیتریک تیمار نشده (چپ)؛ اسید سیتریک آغشته به کربوکسی متیل سلولز رشته ای (وسط)؛ بلور اسید سیتریک پوشش دار شده با کربوکسی متیل سلولز رشته ای (راست) توسط امواج میکروویو در مدت ۳۰۰ ثانیه (تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگ نمایی ۱/۵).

چه از نظر کیفیت پوشش و چه از نظر راندمان داشت. پکتین پوشش نازک و ضعیفی در اطراف بلورها تشکیل داد که در شکل ۷ به خوبی قابل مشاهده است؛ در ضمن، همان گونه که در شکل ۲ ه می بینیم راندمان کپسول سازی پکتین کاملاً پایین تر از بقیه موارد بوده و در بهترین شرایط کمتر از ۲۵ درصد بود.

۳-۲-۶- ارزیابی مقاومت مکانیکی

همان طور که در شکل ۹ دیده می شود برای ساییده شدن ۵۰ درصد از ریزکپسول های پوشش دار شده با کازئین، پکتین با درجه متوکسی پائین و اینولین حدود ۲۵ دقیقه زمان نیاز بود؛ در حالی که ریزکپسول های پوشش دار شده با سوربیتول و کربوکسی متیل سلولز رشته ای به ترتیب پس از حدود ۱۰ و ۵ دقیقه کاملاً پوشش خود را از دست دادند. با توجه به نمودار و روند کلی ساییده شدن هر یک از مواد پوشش دهنده، می توان نتیجه گیری کرد که از لحاظ مقاومت مکانیکی به ترتیب ریزکپسول های پوشش دار شده با اینولین، کازئین و پکتین با درجه متوکسی پایین در رده های نخست قرار دارند و مقاومت خوبی در برابر نیروهای فیزیکی از خود نشان دادند. علت این مقاومت را شاید بتوان به ساختار مولکولی پوشش دهنده، یکنواختی پوشش آن ها بر سطح بلور اسید سیتریک و میزان چسبندگی بین آن ها نسبت داد. پوشش سوربیتول مقاومت چندانی نداشته و کمترین مقاومت نیز در ریزکپسول های پوشش دار شده با کربوکسی متیل سلولز رشته ای دیده شد. دلیل مقاومت ناچیز دو ماده پوشش دهنده ذکر شده را شاید بتوان به ساختار غیریکنواخت پوشش سوربیتول و کربوکسی متیل سلولز و چسبیدن سست ذرات این مواد بر سطح هسته مربوط دانست.

حال با توجه به یافته های ارائه شده در قسمت های ۳-۲-۱ تا ۳-۲-۵، شکل های ۸ و ۹ می توان گفت که کپسول های تولید شده توسط پوشش های مختلف از لحاظ شکل ظاهری، کیفیت کپسول، راندمان کپسوله شدن، مقاومت پوشش در مقابل سایش و نیروهای مکانیکی، طول مدت زمان تیمار با امواج الکترومغناطیسی و عواملی از این دست با یکدیگر متفاوت بوده و می توان آن ها را بر این اساس درجه بندی نمود که اینولین، کازئین و پکتین با درجه متوکسی پایین (۹/۵ درصد) در رده های اول تا سوم و کربوکسی متیل سلولز و سوربیتول در رده های بعدی قرار می گیرند. بهترین تیمارها هم در نسبت ۱ به ۱۰ هسته به ماده پوشش دهنده و شدت ۱۰۰ درصد (توان ۱۲۰۰ وات) امواج مایکروویو به دست آمدند.



شکل ۶ مقایسه بلور اسید سیتریک تیمار نشده (راست)؛ اسید سیتریک آغشته به اینولین (وسط)؛ بلور اسید سیتریک پوشش دار شده با اینولین (راست) توسط امواج مایکروویو در مدت ۷۵ ثانیه (تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگ نمایی ۱/۵).



شکل ۷ مقایسه بلور اسید سیتریک تیمار نشده (راست)؛ اسید سیتریک آغشته به پکتین با درجه ی متوکسیل پایین (۹/۵٪) (وسط)؛ بلور اسید سیتریک پوشش دار شده با پکتین با درجه ی متوکسیل پایین (۹/۵٪) (راست) توسط امواج مایکروویو در مدت ۲۰۰ ثانیه (تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگ نمایی ۱/۵).

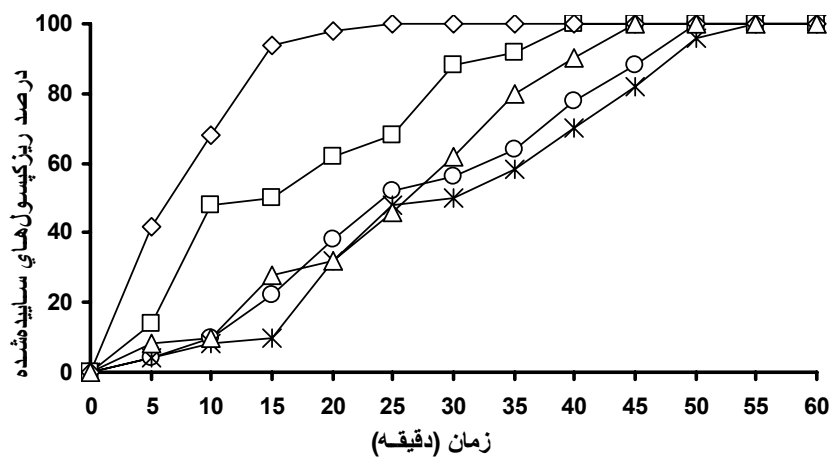
می دهد که به وسیله دوچشمی با بزرگ نمایی ۱/۵ عکس برداری شده است. مشکلی که در رابطه با اینولین وجود داشت این بود که ذرات پودری این ماده در اثر حرارت ایجاد شده توسط امواج مایکروویو به هم چسبیده و تولید قطعه های کوچکی می نمود که در مرحله الک کردن بر روی الکها باقی مانده و ایجاد مشکل می نمود.

۳-۲-۵- پکتین با درجه متوکسیل پایین

تیمار کپسول سازی با پکتین با درجه متوکسیل پایین (۹/۵ درصد) بیانگر توانایی این ماده در پوشش دادن بلورها بود. آزمون ها نشان دادند که پکتین در مقایسه با مواد پوشش دهنده گفته شده در این بخش توانایی کمتری برای کپسوله کردن نمونه ها



شکل ۸ مقایسه بلورهای اسید سیتریک خوراکی کپسوله شده با اینولین (ردیف بالا سمت راست)، سوربیتول (ردیف بالا وسط)، پکتین (ردیف بالا سمت چپ)، کربوکسی متیل سلولز (ردیف پایین سمت راست) و کازئین (ردیف پایین سمت چپ)، تصویربرداری شده توسط دوچشمی آزمایشگاهی با بزرگ نمایی ۵.



شکل ۹ نمایش میزان مقاومت مکانیکی ریزکپسول‌های پوشش دار شده با کازئین (○)، اینولین (*)، سوربیتول (□)، کربوکسی متیل سلولز رشته‌ای (△) و پکتین با درجه متوکسی پائین (▽) طی تکان دادن توسط شیکر با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۱ ساعت.

مورد ارزیابی قرار گرفت. بالاترین بازده کپسول‌سازی در نسبت ۱: ۵ هسته به ماده‌ی پوشش‌دهنده به دست آمد. آزاد سازی اسید آسکوربیک از کپسول‌ها بلافاصله پس از گذشت ۵ روز از نگه‌داری از ۱/۶ به ۶/۷٪ افزایش یافت [۹]. در پژوهش مشابهی از تری گلیسرول های زنجیر متوسط به‌عنوان پوشش دهنده استفاده گردید بیش‌ترین بازده کپسول‌سازی برابر با ۹۵٪ برای نسبت ۱ به ۱۵ هسته به ماده پوشش دهنده به دست آمد [۱۸].

۴- نتیجه‌گیری

گرچه فرایند کپسول‌سازی، فرایندی هزینه‌بر و نیازمند دستگاه‌های پیچیده بوده که گاهی حتی سود حاصله جوابگوی به کارگیری این روش در صنعت غذا نمی باشد. ولی در این پژوهش شیوه‌ای جدید از کپسول‌سازی برای نخستین بار آزمون شد که در مدت زمان بسیار کوتاه، صرف هزینه‌ی بسیار ناچیز و هم چنین تجهیزات بسیار ساده، کپسول‌های مناسبی از بلورهای اسید سیتریک تهیه شدند. به این صورت که با اعمال امواج مایکروویو روی مخلوط مواد دارای ثابت دی الکتریک بالا (هسته) با مواد دارای ذرات میکرونی و ثابت دی الکتریک نسبتاً پائین (مواد دیواره) هسته گرم شده در نتیجه دیواره بر روی هسته ذوب و به هم جوش خورده و در اثر سرد شدن، پوشش مناسبی در اطراف هسته ایجاد شد. مدت زمان جوش خوردن بستگی به نوع هسته، توان مایکروویو، نوع دیواره، و توانایی ذرات در جذب انرژی الکترومغناطیسی داشت. یافته‌های این پژوهش به روشنی توانایی بالقوه امواج الکترومغناطیسی در تولید ریزکپسول‌ها را به اثبات رساند که نویدبخش انجام پژوهش‌های بیش‌تر در زمینه تهیه ریزکپسول از سایر مواد بوده و امید است که به کمک این یافته‌ها بتوان در آینده‌ای نه چندان دور به تولید صنعتی ریزکپسول با این روش دست یافت.

۵- منابع

- [1] Hogan, S. A., McNamee, B. F., O'Riordan, E. D., and O'Sullivan, M. 2001. Emulsification microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *International Dairy Journal*, 11, 137-144.

ثبت اختراع Vasisht (۲۰۰۵) تنها منبعی است که در آن به توانایی انرژی الکترومغناطیسی برای ریزکپسول‌سازی اشاره شده است. در این ثبت اختراع وی توانسته با استفاده از انرژی امواج الکترومغناطیسی برخی مواد مورد استفاده در صنعت لاستیک‌سازی را کپسوله کند. در ضمن، ایشان یادآور شده که با این روش به طور بالقوه می‌توان انواع شیرین‌کننده‌ها، نمک‌ها، مواد اسیدی، اسید سیتریک، اسید اسکوربیک، اکسنده‌ها، عوامل وراورنده، بی‌کربنات سدیم، مواد رنگبر، آفت‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و غیره را با موم‌های طبیعی، مونو، دی، و تری گلیسریدها، لیپیدها، اسیدهای چرب، الکل‌های چرب، پارافین‌ها، اکسید پلی‌اتیلن، پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن و غیره کپسوله نمود.

پرسل (۱۹۸۹) در بررسی خود روی کپسوله کردن اسیدهای خوراکی از دو نوع اسید سیتریک کپسوله و غیرکپسوله برای ایجاد طعم ترش در چای استفاده و تفاوت میان آن دو را مورد بررسی قرار داد. وی مشاهده کرد که اسید سیتریک بدون پوشش در اثر واکنش با ترکیبات خاصی از چای مثل تانن‌ها سبب رنگ بری چای می‌شود در حالی که با استفاده از اسید سیتریک کپسوله شده می‌توان از بروز واکنش بالا جلوگیری نمود مگر زمانی که پوشش کپسول حل شده و طعم مطلوب ترشی در چای حس شود. کنزویک و همکاران نیز (۱۹۹۸) از روش بستر سیال برای تهیه کپسول‌هایی از اسید آسکوربیک به وسیله سه نوع ماده‌ی پوشش دهنده استفاده کردند و ریزکپسول‌ها را از لحاظ محتوای هسته، چگالی حجمی، توزیع اندازه قبل و پس از تیمار، شکل ظاهری سطح و آزادسازی هسته مورد بررسی قرار داده و در نهایت بر اساس نتایج بدست آمده مقایسه و ارزیابی نمودند. ترینداد و گروسو هم در پژوهش خود اسید آسکوربیک را با صمغ عربی و نشاسته برنج و با روش خشک کن پاششی کپسوله کردند و مدت زمان ماندگاری آن‌ها را در دمای اتاق (رطوبت نسبی حدود ۶۵-۶۰ درصد) و هم چنین ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد (رطوبت نسبی ۶۵-۶۰ و ۹۰/۷ درصد) مورد ارزیابی قرار داده و مشاهده کردند که در شرایط محیطی، پایداری اسید آسکوربیک کپسوله شده با صمغ عربی بیش‌تر از اسید آسکوربیک کپسوله شده با نشاسته برنج بود [۸]. در پژوهش دیگری کپسول‌هایی از ال-آسکوربیک اسید به وسیله‌ی مونواسترهای پلی‌گلیسرول تهیه و تغییرات شیمیایی و حسی شیری در طول دوره‌ی نگه‌داری

- [10] Vasisht, N. 2005. Microencapsulation using electromagnetic energy and core and shell materials with different dielectric constants and dissipation factors. U.S. Patent Number 6,881,482.
- [۱۱] قنبرزاده، ب. ۱۳۸۳. فیزیک مواد غذایی و سیستم های فراوری مواد غذایی. مولف؛ لویی، م. جی، انتشارات آرون، تهران، ص ۵۶۸-۵۶۲.
- [۱۲] مرتضوی، ع.، سیف کردی، ع. ا.، کدخدایی، ر.، و شفافی، م. ۱۳۸۱. درآمدی بر مهندسی صنایع غذایی. موسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۶۴۸ ص.
- [13] Sun, T., Chan, M.L.H., Quek, C.H., and Yu, H. 2004. Improving mechanical stability and density distribution of hepatocyte microcapsules by fibrin clot and gold nanoparticles. *Journal of Biotechnology*, 111: 169-177.
- [14] Yin, C., Chia, S. M., Quek, C. H., Yu, H., Zhuo, R. X., Leong, K. W., and Mao, H. Q. 2003. Microcapsules with improved mechanical stability for hepatocyte culture. *Biomaterials*, 24: 17711-780.
- [15] Anonymous 2006. Available at: www.asiinstr.com/technical/Dielectric%20Constants.htm
- [16] Anonymous 2006. Available at: www.clippercontrols.com/info/dielectric_constants.html
- [17] Kenzevic, Z., Gosak, D., Haraste, M., and Jalesenjak, I. 1998. Fluid-bed microencapsulation of ascorbic acid. *Journal of Microcapsule*, 15, 237-52.
- [18] Lee, J. B., Ahn, J., and Kwak, H. S. 2003. Microencapsulated ascorbic acid for milk fortification. *Archive Pharmacal Research*, 26, 575-80.
- [2] King, A. H. 1993. Encapsulation of food ingredients. In: *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, eds. Risch, S. J. and Reineccius, G. A., pp. 26-39. ACS Symposium Series 590: Washington D.C.
- [3] Reineccius, G. A. 1993. Controlled release techniques in the food industry. In: *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, eds. Risch, S. J. and Reineccius, G. A., pp. 8-25. ACS Symposium Series 590: Washington D.C.
- [4] Gouin, S. 2004. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 330-347.
- [۵] عباسی، س. ۱۳۷۶. تکنولوژی میکروانکپسولاسیون و کاربردهای آن در صنایع غذایی. *استاندارد کالاهای ایرانی*، ۶۸، ص ۸-۱۲.
- [6] Dziezak, J. D. 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*, 42: 136-151.
- [7] Percel, P. 1989. An overview of encapsulation. *Food Technology International Europe*, 184-194.
- [8] Trindade, M. A., and Grooso, C. R. F. 2000. The stability of ascorbic acid microencapsulated in granules of rice starch and in gum Arabic. *Journal of Microencapsulation*, 17, 169-176.
- [9] Lee, J. B., Ahn, J., Lee, J., and Kwak, H. S. 2004. L-ascorbic acid microencapsulated with polyacylglycerol monostearate for milk fortification. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 68, 495-500.

Encapsulation of Edible Citric Acid Using Microwaves

Rahimi, S.¹, Abbasi, S.^{2*}, Azizi, M.H.³

Encapsulation process is a method by which sensitive materials (core) are covered with polymeric materials (wall). As most encapsulation techniques need complicated equipments, long laboratory works and are expensive, therefore, in this study a new technique is utilized for producing microcapsules at a very short time and low cost. This technique is based on the difference between dielectric constants of core and wall materials as well as electromagnetic energy. Edible citric acid crystals (core) were combined with some coating materials such as salab, gum tragacanth, refined starch, sucrose, guar gum, agarose, gelatin, fibrosis carboxymethylcellulose (CMC), inulin, low and high methoxyl pectin (LMP & HMP), casein, and sorbitol at ratios about 1:2 up to 1:100 (core:wall). Each mixture was treated up to 600 seconds (depending on the type of wall materials) at various microwave power intensities (10–100 %). Afterwards, the prepared microcapsules were separated by distinct (with defined mesh No.) sieves and their apparent structure and quality were evaluated using binocular and their photographs were taken by a microscope equipped with digital camera. Our findings revealed that amongst the materials were examined only inulin, casein, LMP (9.5%), fibrosis CMC, and sorbitol were able to produce high quality as well as highly efficient microcapsules, respectively. In addition, the highest coating efficiency was seen at 100% microwave power intensity (1200W) at 1:10 mixing ratio. Moreover, the optimum microwave treating time for casein, inulin, fibrosis CMC, LMP (9.5%), and sorbitol was 400, 75, 400, 100, and 100 seconds, respectively.

Keywords: Encapsulation; Citric acid; Microwaves; Hydrocolloids.

* corresponding author E-mail address: sabbasifood@modares.ac.ir