



درون پوشانی اسانس بیدمشک (*Salix aegyptiaca L.*) با آلژینات سدیم و پروتئین آب پنیر:

خصوصیات، رهایش کنترل شده و مدل سازی ریاضی

محسن زندی^{۱*}، علی گنجلو^۲، ماندانا بی مکر^۲

^۱ استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

^۲ دانشیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۰۶

درون پوشانی اسانس بیدمشک می تواند از آن در برابر عوامل محیطی مانند نور، اکسیژن و دما محافظت کند. در پژوهش حاضر، تهیه ریز پوشش آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر حاوی اسانس بیدمشک با روش امولسیون سازی- ژلاسیون داخلی با راندمان درون پوشانی برابر ۸۷/۳۱ درصد انجام شد. خصوصیات ریزپوشش های حاصل با استفاده از تجزیه و تحلیل اندازه ذرات، پتانسیل زتا و میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید. راندمان درون پوشانی، متورم شدن و رهایش اسانس در شرایط شبیه ساز غذاهای چرب و اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط شبیه ساز غذاهای چرب و اسیدی، ریزپوشش دارای بار منفی با پتانسیل زتا به ترتیب ۴۲/۲۵ و ۳۸/۱۱ میلی ولت است. بیشترین اثر متقابل الکترواستاتیکی در نزدیکی $\text{pH}=3$ رخ داد که در آن بار تقریباً به خنثی نزدیک می شود، که نشان دهنده تعادل بین بارهای پلیمر است. ریزپوشش ها در شرایط شبیه ساز مواد غذایی اسیدی منقبض ($\text{pH}=3$) و در شرایط شبیه ساز مواد غذایی چرب منبسط شدند ($\text{pH}=7$). نتایج انتشار نشان داد که آزاد شدن اسانس بیدمشک از ریزپوشش در هر دو شرایط به صورت کنترل شده با سرعت آهسته رخ می دهد. بهترین برازش بر داده های رهایش اسانس توسط مدل هایگسون-کروول ($R^2=0/993$) برای شرایط شبیه ساز غذای اسیدی و $R^2=0/995$ برای شرایط شبیه ساز غذای چرب انجام گردید که نشان دهنده تغییر قطر ریزپوشش به عنوان تابعی از زمان می باشد. مدل سازی ریاضی سینتیک رهایش نشان داد که انتشار از ریزپوشش حاوی اسانس بیدمشک از سازوکارهای انتشار فیک و فرسایش / تخریب پیروی می کند.

کلمات کلیدی:

ریزپوشش،

اسانس بیدمشک،

آلژینات سدیم،

رهایش کنترل شده،

مدل های سینتیکی.

DOI: 10.22034/FSCT.19.125.121

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.125.6.5

* مسئول مکاتبات:

Zandi@znu.ac.ir

۱- مقدمه

اسانس، مایعات فرار معطر طبیعی هستند که از قسمت‌های مختلف گیاهان مانند گل‌ها، جوانه‌ها، دانه‌ها، برگ‌ها، ساقه‌ها و پوست استخراج می‌شوند. ترکیب و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اسانس‌ها تحت تأثیر نوع گیاه، بخشی از گیاه که اسانس‌گیری انجام می‌شود، منشا جغرافیایی، زمان برداشت، مرحله رشد، سن گیاهان و روش استخراج قرار دارد [۱]. این اجزاء فرار به‌راحتی در معرض نور و تحت تأثیر گرما تجزیه می‌شوند و درون پوشانی آنها با هدف محافظت از خصوصیات عملکردی و همچنین تعدیل انتشار صورت می‌گیرد [۲]. درون پوشانی فرآیندی است که در آن ماده زیست‌فعال (جامد، مایع یا گاز) در داخل ماده دیگر (ماده دیواری) محصور می‌شود تا از آن در برابر شرایط نامساعد محیطی محافظت شود؛ در نتیجه ماندگاری و انتشار کنترل‌شده ماده زیست‌فعال در ریزپوشش افزایش می‌یابد [۳-۵ و ۱]. ریزپوشش‌ها ذرات میکروسکوپی کروی با اندازه در حد نانومتر تا میکرومتر هستند کهاز یک هسته و دیواره تشکیل شده است. روش‌های مختلفی شامل امولسیون‌سازی-تبخیرحلال (کاربرد آزمایشگاهی)، خشک‌کن پاششی، امولسیون‌سازی-انتشار حلال، اتصال عرضی امولسیون، ژلاسیون داخلی، کواکراسیون (هم‌انباشت) و غیره برای تهیه ریزپوشش‌ها وجود دارد [۲ و ۶].

اخیراً تحقیقات مختلفی برای محصورسازی اسانس و ایجاد ریزپوشش‌ها انجام پذیرفته است. آلزینات سدیماز بین بیوپلیمرهای بی‌شماری که برای تهیه ریزپوشش‌ها استفاده می‌شود، به‌دلیل سازگاری زیستی، غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، حساسیت به pH، ظرفیت ایجاد ژل قوی در آب و گازها و عملکرد بیولوژیکی بسیار مورد توجه است. آلزیناتیک پلی‌ساکارید طبیعی است که از مخلوط اسیدهای پلی‌اورونیک (متشکل از دی‌مانورونیک اسید و ال-گلوورونیک اسید) تشکیل می‌شود و توانایی ایجاد ژل‌ها را با تعامل با کاتیون‌های دو ظرفیتی (مثل کلرید کلسیم) دارد. این بیوپلیمر به‌طور گسترده و با موفقیت در درون پوشانی مولکول‌های زیست‌فعال از جمله داروها، ویتامین‌ها، عطر و طعم و اسانس مورد استفاده قرار گرفته است (۵، ۷-۱۰). با این حال، آلزینات ظرفیت

امولسیون‌کنندگی ضعیفی دارد و بنابراین از ترکیبات مخلوط آلزینات و سایر بیوپلیمرها برای تنظیم رفتار رهایشی آن و نیز افزایش عملکرد ریزپوشش بر پایه آلزینات استفاده شده است [۱۱]. مشخص شده است که پروتئین آب پنیریک ترکیب مناسب برای استفاده به‌عنوان دیواره پوشش است. پروتئین‌های آب پنیر که به‌عنوان پروتئین‌های سرم شیر شناخته می‌شوند، محصول جانبی از صنایع لبنی است که به‌دلیل ارزش غذایی بالا و توانایی ایجاد ژل، تشکیل فیلم، امولسیون‌سازی، اتصال به آب و تشکیل کف به‌طور گسترده‌ای در محصولات غذایی استفاده می‌شود. پروتئین آب پنیر ماده دیواری مناسبی برای درون پوشانی است. توانایی پروتئین‌های آب پنیر در تشکیل ژل و ریزپوشش‌ها بدون استفاده از عملیات حرارتی شدید (ژلاسیون سرد) و هرگونه مواد شیمیایی آنها را به ماده‌ای جذاب برای کاربردهای کنترل‌شده در سیستم‌های غذایی تبدیل می‌کند [۱۲ و ۱۳، ۸].

روش ژلاسیون سرد یک روش جایگزین شبکه ژل است که مبتنی بر افزودن کاتیون‌ها به یک سوسپانسیون پروتئین از قبل گرم شده است. این روش به یک مرحله گرم شدن نیاز دارد که طی آن پروتئین‌های آب پنیردنا توره و از حالت طبیعی خارج می‌شوند و ساختار آن باز می‌گردد که در ادامه سرد کردن محلول و افزودن یون‌های کلسیم منجر به تشکیل شبکه از طریق فعل‌وانفعالات با کلسیم سبب ایجاد توده‌های محلول پلیمری می‌شود. از تکنیک امولسیون‌سازی-ژلاسیون داخلی می‌توان برای تولید ریزپوشش استفاده شود [۱۴ و ۱۳، ۸].

بیدمشک از خانواده *سالیانسه*^۱ و از راسته *مالفی جیالس*^۳ است که شامل حدود ۵۵ جنس و بیش از ۱۰۰۰ گونه است. گونه‌های تیره سالیکس درختان برگ‌ریز و درختچه‌هایی با برگ‌های ساده و منقوش است که به‌طور متناوب روی ساقه‌های چوبی قرار گرفته‌اند. گونه‌های بیدمشک احتمالاً از خاورمیانه خصوصاً مصر، ترکیه، ایران، عراق، ارمنستان، ترکمنستان و افغانستان سرچشمه می‌گیرند [۱۵-۱۷]. بیدمشک یک درختچه برگ‌ریز با شاخه‌های ضخیم به رنگ قرمز مایل به ارغوانی است که ارتفاع آن به ۴ تا ۵ متر می‌رسد و گل آذین آن دم‌گربه‌ای معطر و خاکستری می‌باشد. از

1. Pussy willow
2. *Salicaceae*
3. *Malpighiales*

گرفت. کنسانتره پروتئین آب پنیر تجاری (۸۰ درصد) نیز از شرکت به تام پودر (ایران)، اسید کلریدریک و اتانول هم از شرکت دکتر مجلی (ایران) تهیه گردید. سایر مواد شیمیایی نیز دارای درجه آزمایشگاهی بودند که از شرکت سیگما آلدریچ (آلمان) خریداری گردید. گل آذین دم‌گره‌ای^۱ بیدمشک (*Salix aegyptiaca L.*) نیز در فصل بهار از باغات شهرستان ارومیه (استان آذربایجان غربی) برداشت گردید و پس از خشک نمودن در شرایط سایه‌خشک تا زمان مصرف در شرایط تاریک و در دمای زیر ۱۵ درجه سلسیوس نگهداری گردید.

۲-۲- استخراج اسانس

برای تهیه اسانس مورد نیاز از روش تقطیر آبی استفاده گردید. به این منظور گل آذین تازه بیدمشک به همراه آب مقطر به نسبت ۱ به ۵ در محفظه سیستم تقطیر آبی و در دمای جوش به مدت ۱۸۰ دقیقه قرار گرفت تا اسانس آن استخراج گردد. اسانس استخراج شده با کمک سولفات سدیم بی‌آب، آب‌زدایی گردید. برای جلوگیری از ایجاد کف مقدار ۰/۰۲ درصد (۰/۳ گرم) عامل ضد کف نیز به مخلوط اضافه گردید.

۲-۳- درون‌پوشانی اسانس بیدمشک

برای درون‌پوشانی اسانس بیدمشک از ریزپوشش‌های آلزینات سدیم- پروتئین آب پنیر استفاده گردید، که این ریزپوشش‌ها با روش امولسیون‌سازی- ژلاسیون داخلی ارائه شده توسط زندگی و همکاران [۸] با اصلاحات تهیه گردید. برای این منظور ابتدا محلول آلزینات سدیم ۲ درصد (وزنی/حجمی) و پروتئین آب پنیر ۸ درصد (وزنی/حجمی) آماده گردید؛ برای تهیه محلول آب پنیر، حرارت‌دهی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس برای دنا‌توره شدن پروتئین صورت پذیرفت و پس از آب‌گیری هر دو محلول برای مدت یک شب، محلول آلزینات سدیم و پروتئین آب پنیر به نسبت ۱ به ۲ با یکدیگر مخلوط شدند. سپس اسانس بیدمشک به محلول نهایی آلزینات سدیم- پروتئین آب پنیر با نسبت وزن ۱ به ۱۰ اضافه شد و با استفاده از هم‌وزن‌نایز دوربالا (-MTPS-SR30- کره جنوبی) با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۳ دقیقه امولسیون ایجاد گردید. امولسیون حاصل از طریق سرنگ به آرامی به محلول کلرید کلسیم (۰/۱ مول در لیتر) اضافه گردید

اسانس و عرفگل آذین نر گیاه مدت هاست که در طب عامیانه ایران به عنوان تقویت‌کننده قلب، درمان کم‌خونی و سرگیجه و همچنین افزودنی معطر در نوشیدنی‌ها استفاده می‌شود [۱۵ و ۱۸]. از جوشانده برگ یا پوست آن نیز برای دردهای روماتیسمی و به‌عنوان ضد عفونی‌کننده و داروی ضد کرم (کرم روده) استفاده می‌شود. علاوه بر این، از بیدمشک به‌عنوان ملین، آرام‌بخش، خواب‌آور، مسکن و محافظت گوارشی استفاده می‌گردد [۱۷ و ۱۵]. خانواده سالیکس به دلیل داشتن اسید سالیسیلیک و اسید استیل سالیسیلیک اثرات ضدالتهایبی دارند. خواص ضدالتهایبی و ضددردی عصاره‌های خانواده سالیکس ممکن است به مواد شیمیایی آن از جمله سالیسین^۴، میریستین^۵، کامفرول^۶، کوئرستین^۷، روتین^۸ و لوتولین^۹ مربوط باشد. محتوای قابل توجهی میریستین، روتین و کاتچین در بیدمشک می‌تواند به عملکرد ضدالتهایبی آن کمک کند. اسانس بیدمشک تب‌بر است و به اثر آرام‌بخشی بر قلب و اثر ضد فشار خون در بین مردم ایران مشهور است [۱۵، ۱۷ و ۱۸]. هدف از پژوهش حاضر درون‌پوشانی اسانس بیدمشک در پوشش آلزینات سدیم- پروتئین آب پنیر و ارزیابی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و رهائش از آن می‌باشد. در این مطالعه مشخصات انتشار اسانس محصور شده در ریزپوشش طی نگهداری در محیط شبیه‌سازی شده غذایی (چرب و اسیدی) با روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد و مدل‌های سینتیکی بر داده‌های تجربی انتشار برازش شدند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد گیاهی و شیمیایی

در این پژوهش، کلرید کلسیم (سیگما آلدریچ، آلمان، درجه خلوص بالاتر از ۹۳ درصد)، کلرید سدیم (فلوکا، سوئیس، درجه خلوص ۹۹/۵ درصد)، توئین ۸۰ (سمجون، کره جنوبی)، آلزینات سدیم (سیگما آلدریچ، آلمان) و آب دیونیزه با مقاومت ۱۸/۲ مگا اهم در سانتی‌متر (سیگما آلدریچ، آلمان) مورد استفاده قرار

4. Salicin
5. Myricetin
6. Kaempferol
7. Quercetin
8. Rutin
9. Luteolin

10. Catkins

(Malvern مدل ZEN3600، انگلستان) انجام پذیرفت. قطر ریزپوشش به عنوان میانگین سه قرائت گزارش شدند [۷].

۲-۷-آزمون متورم شدن

مطالعات متورم شدن با استفاده از ریزپوشش‌های مرطوب (بلافاصله پس از آماده سازی) انجام شد. هیدروژل‌های مرطوب آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر همانند مطالعات رهایش در شرایط مختلف (شبه‌ساز غذای چرب و اسیدی) قرار گرفت و پس از ۱ ساعت، ریزپوشش‌ها با استفاده از صافی از جنس استیل ضد زنگ از محیط جدا شد و جرم آنها اندازه‌گیری شد. تغییر وزن ریزپوشش‌ها بر حسب درصد با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد [۱۱]:

(رابطه ۲)

$$100 \times \text{جرم اولیه} - \text{جرم نهایی} = \text{تغییرات جرم} \%$$

جرم اولیه

۲-۸-رهایش اسانس

رهایش اسانس بیدمشک از ریزپوشش‌های آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر به مواد غذایی با استفاده از دوشبیه‌ساز غذایی شامل شبیه‌ساز مواد غذایی اسیدی توسط اسید استیک ۳ درصد (حجمی/حجمی، شبیه‌ساز مواد غذایی اسیدی) و شبیه‌ساز مواد غذایی چرب متوسط تا زیاد توسط اتانول ۸۵ درصد (حجمی/حجمی) صورت گرفت. ریزپوشش‌های مرطوب آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر حاوی اسانس بیدمشک (۳ گرم) در ویال شیشه‌ای حاوی ۵۰ میلی‌لیتر شبیه‌ساز قرار داده شد و به صورت دوره‌ای و در فواصل زمانی مشخص با استفاده از سرنگ مقدار ۱ میلی‌لیتر از محلول برداشته شد و از فیلتر سرنگی ۰/۲۲ میکرون عبور داده شد و میزان جذب آن توسط دستگاه طیف‌سنج ماورا بنفش-نور مرئی (Specord 250, Jena, Germany) در طول موج برابر ۲۷۸ نانومتر به دست آمد. منحنی استاندارد با استفاده از جذب غلظت‌های مختلف مشخص از اسانس بیدمشک در اتانول ۸۵ درصد و اسید استیک ۳ درصد در طول موج برابر ۲۷۸ نانومتر تهیه شد. پس از هر اندازه‌گیری، محلول‌های نمونه‌گیری شده دوباره به محلول‌های نمونه اولیه اضافه شدند. آزمایش‌های انتشار در هر تیمار برای تأیید قابلیت تکرارپذیری در چهار ویال شیشه‌ای مختلف انجام گردید.

تا ریزپوشش‌های آلژینات-پروتئین حاوی اسانس بیدمشک شکل گیرد. ریزپوشش‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در محلول کلرید کلسیم باقی ماندند تا سفت شوند؛ در نهایت ریزپوشش‌ها پس از جداسازی توسط قیف دکانتور و شستشو با محلول کلرید کلسیم ۰/۰۵ مولار، با استفاده از فیلتر ۰/۶۵ نیتروسلولوزی فیلتر شدند. ریزپوشش‌های حاصل توزین و به نسبت ۱ به ۹ در آب دیونیزه پخش شدند.

۲-۴-راندمان درون پوشانی

به منظور ارزیابی راندمان درون پوشانی، رهایش اسانس بیدمشک با کمک دستگاه طیف‌سنج ماورا بنفش-نور مرئی (Specord 250, Jena, Germany) تعیین شد. ۱ میلی‌لیتر از ریزپوشش در ۹ میلی‌لیتر هگزان پراکنده شد و پس از اعمال ۵ دقیقه فراصوت (شرایط شدید)، نمونه فیلتر شد و در نهایت میزان جذب نمونه‌ها در طول موج برابر ۲۷۸ نانومتر اندازه‌گیری گردید. راندمان درون پوشانی (%EE) با کمکوزن اولیه اسانس مورد استفاده (M_0) و اسانس درون پوشانی شده (M) مطابق رابطه ۱ محاسبه گردید [۵]:

(رابطه ۱)

$$\%EE = M / M_0 \times 100$$

۲-۵-مورفولوژی ریزپوشش‌ها

برای حصول اطمینان از تشکیل ریزپوشش‌ها، بررسی مورفولوژی آن‌ها و نیز تعیین ضخامت پوسته از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Leo1450VP) استفاده گردید؛ برای این منظور، پس از خشک کردن ریزپوشش‌ها به مدت یک شب در معرض هوا، پودر حاصل روی صفحه دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تثبیت گردید؛ قبل از قرارگیری نمونه در این سیستم، آماده‌سازی نمونه شامل پوشش‌دهی ریزپوشش‌ها توسط یک لایه نازک پلاتین (۴۰ میلی‌آمپر، ۶۰ ثانیه، ۱۰-۳ میلی بار و در محیط آرگون) صورت پذیرفت و نمونه پوشش‌دار به داخل دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی که ولتاژ شتاب‌دهی الکترون‌ها در آن ۱۵ کیلوولت بود منتقل و تصویر مورد نظر گرفته شد [۸].

۲-۶-اندازه و پایداری ریزپوشش‌ها

اندازه‌گیری میانگین قطر هیدرودینامیکی و پایداری ریزپوشش‌ها با استفاده از دستگاه تجزیه و تحلیل اندازه و پتانسیل زتا

۲-۹- پیش‌بینی سینتیک و سرعت رهایش

سازوکار رهایش اسانس بیدمشک به صورت کنترل‌شده از ریزپوشش‌های آلزینات سدیم-پروتئین آب پنیر (چه به صورت انتشار و چه به صورت تخریب)، از طریق مدل‌های سینتیکی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از مدل درجه صفر^{۱۱} (رابطه ۳) [۱۹]، مدل درجه یک^{۱۲} (رابطه ۴) [۲۱ و ۲۰]، مدل کوپچا^{۱۳} (رابطه ۵) [۲۲]، مدل کورسمیر-پیپاس^{۱۴} یا رایتز-پیپاس^{۱۵} (رابطه ۶) (۲۳، ۲۴)، مدل هیگوچی^{۱۶} (رابطه ۷)، مدل ویبال^{۱۷} (رابطه ۸) و مدل هایگسون-کروول^{۱۸} [۲] (رابطه ۹) برای برازش داده‌های انتشار تجربی اسانس بیدمشک استفاده گردید:

$$M_t = M_0 + k_0 \times t \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$\log M_t = \log M_0 + \frac{(k_1 \times t)}{2.303} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$M_t = A \times t^{0.5} + B \times t \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{KP} \times t^n \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$M_t = k_H \times t^{0.5} \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-\frac{(t-T_i)^\beta}{\alpha}} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$W_0^{1/2} - W_t^{1/2} = k_{HC} \times t \quad (\text{رابطه ۹})$$

که M_t برابر مقدار اسانس آزاد شده در زمان t ، M_0 برابر اسانس آزاد شده در زمان صفر، M_∞ برابر نسبت اسانس آزاد شده در زمان t ، k_0 برابر ثابت رهایش درجه صفر، k_1 برابر ثابت رهایش درجه یک، A و B برابر ثابت‌های رهایش کوپچا، k_{KP} برابر ثابت رهایش کورسمیر-پیپاس، n برابر نما رهایش کورسمیر-پیپاس (خصوصیت نمایی انتشار مکانیسم رهایش)، k_H برابر ثابت رهایش هیگوچی، T_i برابر زمان تاخیر

اندازه‌گیری شده توسط فرایند انحلال (اغلب برابر صفر می‌باشد)، β برابر توصیف‌کننده شکل پیشرفت منحنی انحلال، α برابر مقیاس زمانی فرایند، k_{HC} برابر ثابت رهایش هایگسون-کروول، W_0 و W_t به ترتیب برابر مقدار اولیه اسانس در ریزپوشش (مقدار باقیمانده اسانس در زمان صفر) و مقدار باقی مانده اسانس در ریزپوشش در زمان t می‌باشند. به منظور ارزیابی عملکرد مدل در برازش از ضریب تبیین^{۱۹} (R^2) بین مقدار واقعی با مقدار پیش‌بینی شده و ریشه میانگین مربعات خطا^{۲۰} (RMSE) برای یافتن بهترین مدل استفاده گردید:

(رابطه ۱۰)

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n (O - P)^2}{\sum_{i=1}^n (O - \bar{P})^2} \right)$$

(رابطه ۱۱)

$$RMSE = \sqrt{\frac{(O - P)^2}{n - p}}$$

که O ، P ، p و n به ترتیب داده تجربی، داده پیش‌بینی شده، تعداد مشاهده و تعداد پارامترهای مدل است.

۲-۱۰- تجزیه و تحلیل آماری

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از طرح کاملاً تصادفی استفاده گردید و داده‌ها تحت تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) قرار گرفتند؛ از آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای مقایسه تفاوت بین میانگین‌ها در سطح معنی‌داری ۵ درصدی استفاده شد. کلیه آزمون‌ها حداقل در سه تکرار انجام شد، سپس میانگین و انحراف معیار آنها به دست آمد. تمام مراحل تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS (نسخه ۲۴، آمریکا) صورت پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات ریزپوشش‌ها

برخی از خصوصیات ریزپوشش آلزینات سدیم-پروتئین آب پنیر حاوی اسانس بیدمشک تولیدی در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کارایی‌درون‌پوشانی برابر

11. Zero-order
12. First-order
13. Kopcha
14. Korsmeyer-Peppas
15. Ritger-Peppas
16. Higuchi
17. Weibull function
18. Hixson-crowell

19. Adjusted R-squared
20. Root mean squared error

محلول‌ها، اندازه ذرات بزرگتر و توزیع آن نیز بیشتر می‌گردد [۱۳۸]. البته کاهش بیش از حد ویسکوزیته نیز سبب کاهش راندمان درون پوشانی می‌گردد [۱۳]. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌گردد، متورم شدن ریزپوشش در دو شرایط شبیه‌ساز غذای اسیدی و غذای چرب بررسی شده است. ریزپوشش حاوی اسانس بیدمشک در محیط اسیدی دچار چروکیدگی و انقباض و در محیط خنثی تا قلیایی دچار تورم و انبساط گردیده است؛ چروکیدگی ریزپوشش‌های آلژینات احتمالاً به سبب از دست دادن بار منفی گروه کربوکسیل آلژینات در محیط اسیدی و افزایش درجه پروتون‌دار شدن آنها و در نتیجه کاهش نیروهای دافعه است؛ این در حالی است که در محیط خنثی و قلیایی تورم ریزپوشش‌ها عمدتاً به علت افزایش بارهای منفی است که سبب دافعه الکترواستاتیک می‌گردد؛ زیرا pH خنثی و قلیایی بسیار بالاتر از مقدار pKa (تقریباً برابر ۳/۵) اورونیک اسید مولکول آلژینات است [۲۷، ۲۸].

تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی ریزپوشش آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر حاوی اسانس بیدمشک در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ریزپوشش کاملاً گرد با سطحی صاف است که دارای منافذ اندکی در سطح خود می‌باشد. این سطح صاف به سبب اتصالات عرضی بین آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر از طریق گروه‌های کربوکسیل تشکیل شده است [۱۳۸]. پروتئین آب پنیر به عنوان یک پلیمر آمی فیل (دوخصلتی)، مسئول شکل کروی ریزپوشش می‌باشد؛ زنجیره‌های جانبی آب‌گریز و آب‌دوست پروتئین آب پنیر برای به حداکثر رساندن آنتروپی سیستمه ترتیب در هسته و محلول قرار می‌گیرند و یون‌های کلسیم آزاد شده در محیط باعث تثبیت این شبکه و تشکیل گرانول‌های داخلی از طریق اتصالات عرضی کربوکسیل می‌گردد و آلژینات نیز به همان روش یک شبکه پلیمری خارجی را تشکیل می‌دهد [۱۳۸].

پتانسیل زتا ریزپوشش‌ها به عنوان تابعی از pH در شکل ۲ نشان داده شده است. پتانسیل زتا که نشان‌دهنده میزان پتانسیل سطحی ریزپوشش است، عمدتاً تابعی از pH و قدرت یونی دیسپرسیون می‌باشد و میزان پایداری ریزپوشش را تعیین می‌کند [۲۹].

۸۷/۳۱ درصد به دست آمد که نشان از عملکرد مناسب فرایند درون پوشانی است؛ عوامل زیادی مانند اندازه ذرات تشکیل دهنده ریزپوشش، اندازه ریزپوشش و نوع و ماهیت ماده درون پوشانی شده (مواد دیواره) بر راندمان درون پوشانی موثر می‌باشند [۳]. این رو نوع، فراریت و غلظت اسانس مورد استفاده در تعیین راندمان نهایی درون پوشانی مهم می‌باشد. اتلاف حدود ۱۳ درصدی اسانس عمدتاً به سبب فراریت آن (وزن مولکولی کم) است که بخشی هم در مرحله شستشوی ریزپوشش اتفاق می‌افتد [۸]. برخی از محققان گزارش دادند که اسانس‌ها به سبب دارا بودن ترکیبات آب‌دوست که توانایی عمل به عنوان عوامل فعال سطحی دارند، در مقایسه با روغن‌های گیاهی و معدنی پایداری و کارایی درون پوشانی بیشتری دارند. از سوی دیگر معمولاً اسانس‌ها در غلظت‌های کم (به سبب خواص، ارزش و قیمت) درون پوشانی می‌شوند و در نتیجه ریزپوشش‌ها حاوی ماده کمتری در مرکز آنها هستند و مواد دیواره فراوانی در دسترس می‌باشد [۲۵ و ۳]. گزارش شده است که غلظت اسانس بین ۳ تا ۱۰ درصد سبب افزایش راندمان درون پوشانی می‌گردد و غلظت‌های خارج از این محدوده نیز سبب کاهش این متغیر می‌گردد [۲۶]. از آنجائی که در پژوهش حاضر غلظت اسانس ۱۰ درصد در نظر گرفته شد؛ راندمان درون پوشانی نیز مورد انتظار بود. نتایج مشابهی از راندمان درون پوشانی توسط ریزپوشش‌های آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر حاوی مواد فعال توسط سایر محققان گزارش شده است [۱۳ و ۵، ۸-۱۰].

Table 1 Sodium alginate-whey protein microcapsule containing musk willow essential oil characterize

87.31±3.21	Encapsulation efficiency (%)
10.65±0.95	Particle size (µm)
-11.40±5.24	Swelling- acidic food simulator (%)
385.47±21.09	Swelling- fatty food simulator (%)

میانگین قطر هیدرودینامیکی ریزپوشش‌ها از طریق تجزیه و تحلیل اندازه ذرات برابر 10.65 ± 0.95 میکرومتر (جدول ۱) اندازه‌گیری گردید. از آنجائی که اندازه ریزپوشش‌ها از طریق رابطه بین کشش سطحی و نیروهای مشخص فاز ناپیوسته تعیین می‌گردد [۸]، غلظت محلول آلژینات و پروتئین آب پنیر نقش مهمی در اندازه ریزپوشش‌ها و توزیع آن دارد؛ با افزایش غلظت این

سدیم-پروتئین آب پنیر در دو محیط شبیه‌ساز غذای اسیدی و شبیه‌ساز غذای چرب در شکل ۳ نشان داده شده است. در این شکل داده‌های مربوط به رهایش تجربی (نقاط) در دو شرایط مختلف به همراه داده‌های رهایش پیش‌بینی توسط مدل هایگسون-کروول (به عنوان بهترین مدل توصیف کننده- توضیحات در بخش سینتیک رهایش) ترسیم گردیده است. نتایج نشان داد که رهایش اسانس بیدمشک از ریزپوشش به صورت کنترل شده رخ می‌دهد که با سرعت پائینی اتفاق می‌افتد. این پدیده را شاید بتوان به سبب لایه ژل مانند حاصل از بیوپلیمر که دارای وزن مولکولی بالایی است، نسبت داد؛ این لایه به عنوان مانعی عمل می‌نماید و رهایش اسانس را به تاخیر می‌اندازد. هرچه وزن مولکولی بیوپلیمر بالاتر باشد، میزان نفوذپذیری آن کاهش پیدا می‌نماید و رهایش با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد [۶، ۲۰]. پروتئین آب پنیر دارای نقش دوگانه در تغییر سرعت رهایش است؛ از یک طرف پروتئین آب پنیر سبب تورم و باز شدن بیشتر ساختار ریزپوشش و در نتیجه افزایش سرعت انتشار می‌گردد و از سوی دیگر اثرات متقابل پروتئین با اسانس آب‌گریز سبب محدودیت در سرعت انتشار می‌شود [۱۱].

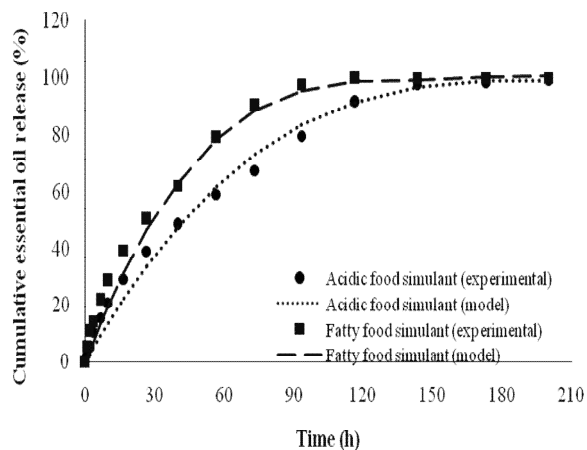


Fig 3 Release profile of musk willow essential oil sodium alginate -whey protein microcapsule in simulated acidic and fatty food conditions.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد، ۱۰ ساعت اول رهایش از ریزپوشش‌ها در هر دو شرایط، انتشار با سرعت اولیه بسیار بالایی رخ می‌دهد؛ به طوری که حدود ۲۰ و ۲۹ درصد از اسانس بیدمشک به ترتیب در شرایط شبیه‌ساز غذای اسیدی و شبیه‌ساز غذای چرب از ریزپوشش انتشار می‌یابد. این رهایش ناگهانی

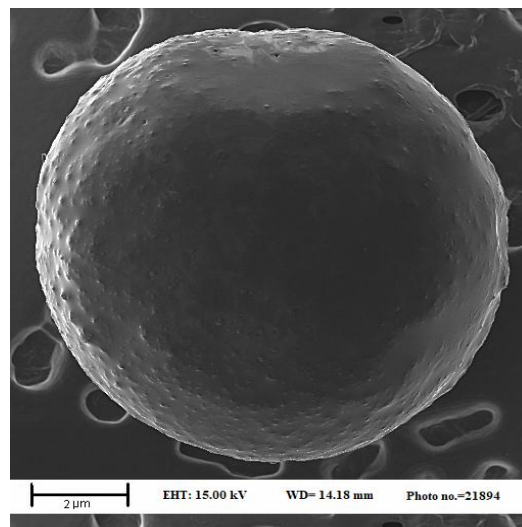


Fig. 1: SEM micrograph of sodium alginate -whey protein microcapsule containing musk willow essential oil.

مقدار پتاسیل زتا در هر دو pH شبیه‌ساز غذای اسیدی و چرب از قدر مطلق ۳۰ بیشتر است که نشان از پایداری کامل ریزپوشش دارد. با این حال با افزایش pH، مقدار قدر مطلق پتاسیل زتا به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد ($p < 0/05$).

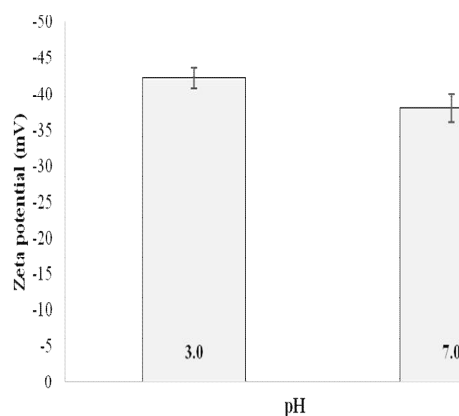


Fig 2 Influence of pH on zeta potential of sodium alginate -whey protein microcapsule containing musk willow essential oil.

۲-۳- رهایش اسانس

در این پژوهش از روش طیف‌سنجی در محدوده امواج فرابنفش برای تعیین مقدار کمی اسانس بیدمشک رهایش شده در طول موج ۲۷۸ نانومتر استفاده گردید و رهایش در مدت ۲۰۰ ساعت در شرایط مختلف بررسی گردید. نمایه انتشار اسانس بیدمشک با کم‌درصد تجمعی اسانس بیدمشک در زمان ایجاد گردید. این نمایه برای رهایش اسانس بیدمشک از ریزپوشش آلژینات

ماده فعال به صورت مداوم و خطی اتفاق می افتد؛ از آنجائی که نتایج تجربی روند غیرخطی را در رهائش اسانس بیدمشک از ریزپوشش را نشان می دهد؛ از این رو مدل ریاضی درجه صفر قادر به مدل سازی رهائش اسانس بیدمشک نمی باشد.

Table 2 Kinetic parameters and statistical values of various mathematical models.

Release condition		Parameter
Fatty		K₀
Acidic		
Zero-order model		
0.1897	0.1739	R²
0.778	0.893	RMSE
0.311	0.223	
First-order model		
0.0194	0.0123	K₁
0.993	0.991	R²
0.048	0.052	RMSE
Kopcha model		
2.82	2.53	A
0.0001	0.0001	B
0.938	0.986	R²
0.176	0.078	RMSE
Korsmeyer- Peppas model		
0.1139	0.0617	K_{KP}
0.4559	0.5057	n
0.956	0.986	R²
0.121	0.081	RMSE
Higuchi model		
2.821388	2.53	K_H
0.938	0.986	R²
0.178	0.077	RMSE
Weibull function		
39.10	62.25	α
0.932	0.94	β
0.993	0.991	R²
0.051	0.058	RMSE
Hixson-Crowell model		
0.0162	0.0112	K_{HC}
0.995	0.993	R²
0.044	0.047	RMSE

مدل هایگسون-کروول به عنوان بهترین و دقیق ترین مدل به منظور مدل سازی رهائش در هر دو محیط شبیه ساز غذای اسیدی و غذای چرب با ضریب تبیین به ترتیب ۰/۹۹۳ و ۰/۹۹۵ انتخاب گردید. مدل هایگسون-کروول، رهائش را در سیستم هایی که در آن تغییر سطح و یا قطر ریزپوشش وجود دارد، توصیف می کند [۳۰]. از آنجایی که این مدل به عنوان بهترین مدل انتخاب شده است، در این صورت می توان تفسیر کرد که تغییر سطح

(فورانی) اولیه بیشتر به سبب انتشار اسانس درون پوشانی نشده از سطح ریزپوشش ها می باشد [۱۱]. زمان لازم برای رهائش حدود ۵۰ درصد اسانس بیدمشک از ریزپوشش در شرایط شبیه ساز غذای اسیدی و شبیه ساز غذای چرب به ترتیب برابر ۴۰ و ۲۷ ساعت بود؛ که نشان دهنده پایداری بیشتر ریزپوشش در شرایط اسیدی نسبت به شرایط خنثی و قلیایی (شبیه ساز غذای چرب) است؛ مورفولوژی ریزپوشش تحت تاثیر محیط رهائش قرار دارد که این امر با تغییر خصوصیات ریزپوشش همراه است که در محیط خنثی دارای ساختار متورم و با منافذ باز و در محیط اسیدی دارای ساختاری متراکم تر با منافذ بسته تر می باشد [۳۰]. این نتایج با نتایج حاصل از پتاسیل زتای ریزپوشش ها و نیز آزمون تورم آن ها مطابقت دارد. همانطور که پیش تر نیز اشاره گردید، در شرایط pH خنثی به سبب افزایش دافعه الکترواستاتیک و باز شدن بیشتر ساختار و منافذ ریزپوشش، رهائش اسانس با سرعت بالاتری رخ می دهد.

۳-۳- مدل سازی سینتیک رهائش اسانس

رهائش اسانس از پلیمر متورم پدیده ای پیچیده است که ممکن است شامل انتشار فیک، تخریب و فرسایش و یا ترکیبی از این سازوکارها باشد [۲]. معادلات ریاضی مختلفی وجود دارد که می تواند فرایند رهائش و انحلال اسانس بیدمشک را از ریزپوشش های آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر مدل سازی و پیش بینی نماید. بر اساس این مدل ها می توان سینتیک رهائش را درک نمود. مدل های ریاضی نقش مهمی در تفسیر سازوکار انتشار ماده فعال از ریزپوشش دارند [۳۰]. در این پژوهش مشخصات رهائش با برازش داده های تجربی مدل های درجه صفر، درجه یک، کوپچا، کورسمیر-پیاس، هیگوجی، ویبال و هایگسون-کروول برای رهائش در محیط های شبیه ساز غذای اسیدی و غذای چرب ارزیابی گردید. متغیرهای مدل به همراه معیارهای ارزیابی مدل (ضریب تبیین و ریشه میانگین مربعات خطا) در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس معیارهای ارزیابی، بهترین مدل، مدلی با بالاترین ضریب تبیین و کمترین ریشه میانگین مربعات خطا می باشد. نتایج برازش داده ها نشان داد که همه مدل ها به غیر از مدل درجه صفر می تواند فرایند رهائش اسانس را با دقت بالایی پیش بینی نماید (ضریب تبیین بالای ۰/۹۳ درصد). مدل درجه صفر در حقیقت برای سیستم های رهائشی است که در آن رهائش

همان‌طور که در مدل ویبال هم مشخص گردید، سازوکار رهایش اسانس بیدمشک از ریزپوشش در دو محیط شبیه‌ساز غذای اسیدی و شبیه‌ساز غذای چرب ترکیبی از انتشار فیک و انتشار پیچیده می‌باشد. نفوذ حلال و شلاته کردن کلسیم (پیوند عرضی) توسط یون‌های فسفات باعث حذف احتمالی کلسیم از ریزپوشش‌ها می‌گردد، که نتیجه این عمل درهم‌گسیختگی و تورم شبکه ریزپوشش می‌باشد. تورم بیوپلیمر باعث افزایش تخلخل ریزپوشش و در نتیجه پدیده‌های رهایش از طریق نفوذ و فرسایش (انتشار پیچیده) می‌شود [۳۵ و ۲].

مدل هیگوچی یکی از پرکاربردترین و شناخته‌شده‌ترین مدل‌های ریاضی است که برای سیستم‌هایی است که در آن سازوکار انتشار کنترل شده با انتشار است [۳۰]. مدل‌سازی رهایش در محیط شبیه‌ساز غذای اسیدی که با سرعت پایین‌تر رخ می‌دهد، با مدل هیگوچی دارای ضریب تبیین بالایی است (۰/۹۸۶)؛ در حالی که در محیط شبیه‌ساز غذای چرب این ضریب تبیین مدل برای داده‌های تجربی پایین است (۰/۹۳۸). همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، در محیط اسیدی بیشتر رهایش کنترل شده از طریق انتشار رخ می‌دهد و این در حالی است که بخشی از رهایش در شرایط خستگی به سبب باز شدن ساختار ریزپوشش از طریق حفرات و با سازوکار انتشار پیچیده (نفوذ، تورم و فرسایش همزمان) رخ می‌دهد و به همین علت است که مدل هیگوچی در شرایط اسیدی برازش بهتری برای داده‌های تجربی دارد. داده‌های تجربی و مدل برای مدل‌های مختلف در محیط‌های شبیه‌ساز غذای اسیدی و غذای چرب به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

در طی فرآیند رهایش تأثیر مهمی در آزادسازی اسانس را دارد.

مدل ویبال هم نیز به مانند مدل هایگسون-کرول توانست سینتیک رهایش را در هر دو محیط رهایش با دقت بالای ۰/۹۹۱ مدل‌سازی نماید. مقدار β در مدل ویبال شکل منحنی رهایش یا انحلال را مشخص می‌نماید؛ اگر مقدار β برابر یک، بیشتر از یک و کمتر از یک باشد، شکل منحنی نیز به ترتیب به صورت نمایی، سیگموئیدی S شکل با انحنای رو به بالا و پس از آن یک نقطه چرخش و سهموی با شیب اولیه بالا و پس از آن به صورت نمایی می‌باشد [۳۱]. اگر مقدار β کمتر از ۰/۷۵ و بیشتر از ۱ باشد، نشان‌دهنده این است که رهایش ماده فعال از ریزپوشش به ترتیب از طریق سازوکار انتشار فیکو انتشار پیچیده (نفوذ، تورم و فرسایش همزمان) هدایت می‌گردد. برای مقادیر β بین ۰/۷۵ تا ۱، رهایش ماده فعال با سازوکاری ترکیبی از انتشار فیک و انتشار پیچیده پیروی می‌نماید [۳۲ و ۳۳]. بر این اساس شکل منحنی رهایش اسانس بیدمشک از ریزپوشش آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر در هر دو محیط رهایش به صورت سهموی با شیب اولیه بالا و پس از آن به صورت نمایی است و سازوکار رهایش نیز ترکیبی از انتشار فیک و انتشار پیچیده می‌باشد.

مدل کورسمیر-پیاس نیز عملکرد قابل قبولی در مدل‌سازی سینتیک رهایش داشت. مقدار n یا نمارهایش کورسمیر-پیاس نیز سازوکار رهایش ماده فعال از ریزپوشش را نشان می‌دهد. رهایش زمانی که $n \leq 0/45$ ، $n = 0/89$ و $0/45 < n < 0/89$ به ترتیب از طریق انتشار فیک، انتشار پیچیده (نفوذ، تورم و فرسایش همزمان) و ترکیبی از انتشار فیک و انتشار پیچیده می‌باشد [۳۴].

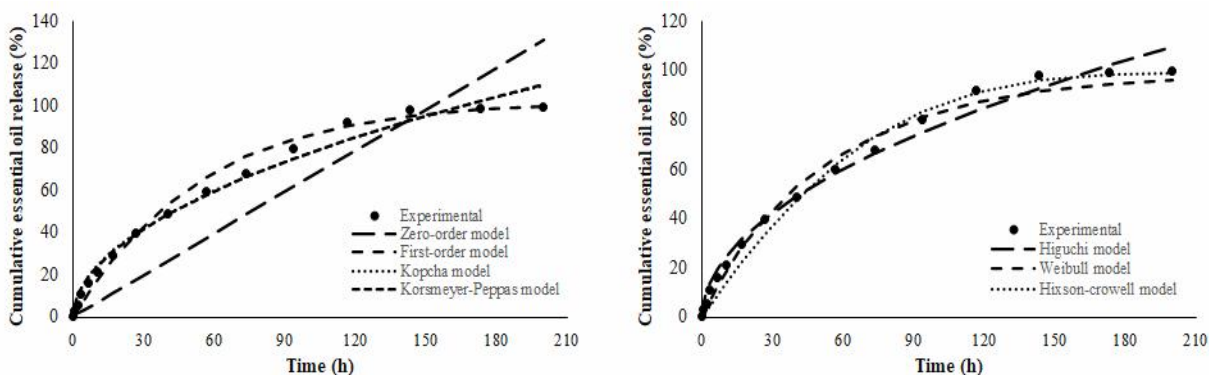


Fig 4 Release profile of musk willow essential oil sodium alginate -whey protein microcapsule in simulated acidic food condition fitted to zero-order, first-order, kopcha, higuchi, korsmeyer-peppas, hixon-crowell and weibull models.

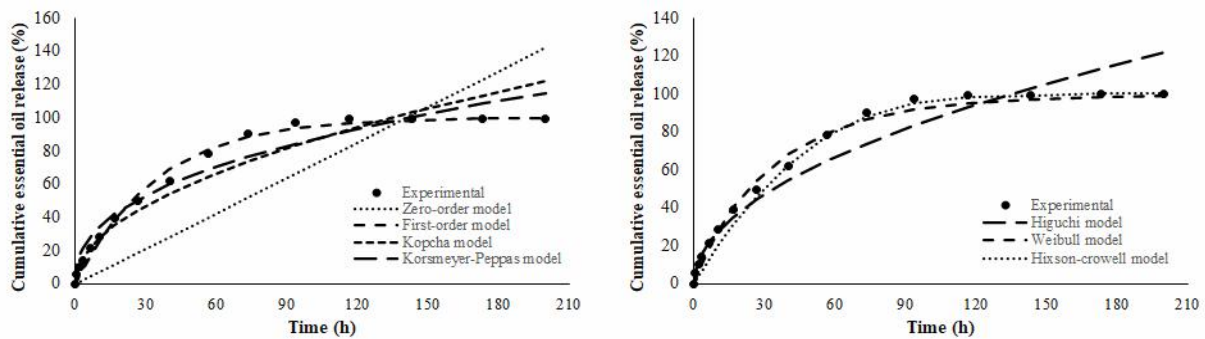


Fig 5 Release profile of musk willow essential oil sodium alginate-whey protein microcapsule in simulated fatty food condition fitted to zero-order, first-order, kopcha, higuchi, korsmeyer-peppas, hixon-crowell and weibull models.

رهایش در هر دو محیط رهایش به صورت سهمیو سازوکار رهایش نیز ترکیبی از انتشار فیک و انتشار پیچیده است.

۵- تقدیر و تشکر

مقاله حاضر حاصل از بخشی طرح پژوهشی مصوب گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشگاه زنجان با عنوان "بهینه سازی استخراج اسانس بیدمشک با کمک تقطیر مقاومتی و فراصوت و درون پوشانی آن در ریزپوشش آلژینات-پروتئین آب پنیر" مورخ ۱۴۰۰/۰۲/۰۶ و جلسه شورای دانشکده مورخ ۱۴۰۰/۰۱/۳۰ می باشد. از دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان که با فراهم آوردن امکانات تحقیق ما را یاری کردند، سپاسگزاری می نمایم.

۶- منابع

- [1] Bastos LPH, Vicente J, dos Santos CHC, de Carvalho MG, Garcia-Rojas EE. Encapsulation of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil with gelatin and sodium alginate by complex coacervation. *Food Hydrocolloids*. 2020;102:105605.
- [2] Faidi A, Lassoued MA, Becheikh MEH, Touati M, Stumbé J-F, Farhat F. Application of sodium alginate extracted from a Tunisian brown algae *Padina pavonica* for essential oil encapsulation: Microspheres preparation, characterization and in vitro release study. *International journal of biological macromolecules*. 2019;136:386-94.

۴- نتیجه گیری کلی

در پژوهش حاضر ریزپوشش های آلژینات سدیم-پروتئین آب پنیر حاوی اسانس بیدمشک با موفقیت با اندازه برابر ± 0.95 میکرومتر ایجاد گردید و تشکیل آن توسط ریزتصویر میکروسکوپ الکترونی روشی تأیید گردید. راندمان درون پوشانی در این فرایند که بر اساس امولسیون سازی-ژلاسیون داخلی انجام شد، برابر $87/31$ درصد به دست آمد. نتایج پتانسیل زتا نشان داد که اگرچه ریزپوشش تولیدی در هر دو محیط اسیدی و خنثی پایدار می باشد؛ ولی قرارگیری این ریزپوشش در شرایط شبیه سازهای غذایی اسیدی و چرب به ترتیب باعث انقباض و انبساط ریزپوشش می گردد، که این امر در میزان رهایش موثر است و باعث می گردد که در شرایط شبیه ساز غذایی چرب که شرایط خنثی است به سبب تورم ریزپوشش رهایش با سرعت بیشتری رخ دهد. مدل های ریاضی ابزار مهمی برای درک سینتیک رهایش ماده فعال از ریزپوشش می باشند. نتایج برازش داده های تجربی با مدل های مختلف مشخص نمود که تنها مدل درجه صفر به سبب غیرخطی بودن رهایش اسانس بیدمشک از ریزپوشش نتوانست با دقت بالایی رهایش را مدل سازی نماید و سایر مدل ها عملکرد موفقیت داشتند. مدل هایگسون-کروول دقیق ترین عملکرد را برای مدل سازی رهایش در هر دو محیط شبیه ساز غذایی اسیدی و غذای چرب (با ضریب تبیین به ترتیب 0.993 و 0.995) نشان داد. که نشان از تغییر سطح یا قطر ریزپوشش در محیط رهایش است (تورم یا انقباض). نتایج حاصل از متغیرهای مدل های مختلف نشان داد که شکل منحنی

- Dajić Z, et al. Alginate/soy protein system for essential oil encapsulation with intestinal delivery. *Carbohydrate polymers*. 2018;200:15-24.
- [12] Wichchukit S, Oztop M, McCarthy M, McCarthy K. Whey protein/alginate beads as carriers of a bioactive component. *Food Hydrocolloids*. 2013;33(1):66-73.
- [13] Chen L, Subirade M. Alginate-whey protein granular microspheres as oral delivery vehicles for bioactive compounds. *Biomaterials*. 2006;27(26):4646-54.
- [14] Zandi M. Simulation of Ascorbic Acid Release from Alginate - Whey Protein Concentrates Microspheres at the Simulated Gastrointestinal Condition Using Netlogo Platform. *Journal of Food Process Engineering*. 2017;40(1):e12327.
- [15] Asgarpanah J. Phytopharmacology and medicinal properties of *Salix aegyptiaca* L. *African Journal of Biotechnology*. 2012;11(28):7145-50.
- [16] Rabbani M, Vaseghi G, Sajjadi S, Amin B. Persian herbal medicines with anxiolytic properties. *Journal of Medicinal Plants*. 2011;3(39):7-11.
- [17] Sayyari Z, Farahmandfar R. Stabilization of sunflower oil with pussy willow (*Salix aegyptiaca*) extract and essential oil. *Food science & nutrition*. 2017;5(2):266-72.
- [18] Karimi I, Hayatgheybi H, Kamalak A, Pooyanmehr M, Marandi Y. Chemical composition and effect of an essential oil of *Salix aegyptiaca* L., Salicaceae, (musk willow) in hypercholesterolemic rabbit model. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. 2011;21(3):407-14.
- [19] Crank J. *The mathematics of diffusion*: Oxford university press; 1979.
- [20] Wagner JG. Interpretation of percent dissolved-time plots derived from in vitro testing of conventional tablets and capsules. *Journal of pharmaceutical sciences*. 1969;58(10):1253-7.
- [21] Gibaldi M, Feldman S. Establishment of sink conditions in dissolution rate determinations. Theoretical considerations and application to nondisintegrating dosage forms. *Journal of pharmaceutical sciences*. 1967;56(10):1238-42.
- [3] Hernández-Nava R, López-Malo A, Palou E, Ramírez-Corona N, Jiménez-Munguía MT. Encapsulation of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) by complex coacervation between gelatin and chia mucilage and its properties after spray drying. *Food Hydrocolloids*. 2020;109:106077.
- [4] Xue F, Gu Y, Wang Y, Li C, Adhikari B. Encapsulation of essential oil in emulsion based edible films prepared by soy protein isolate-gum acacia conjugates. *Food Hydrocolloids*. 2019;9:89-6;178.
- [5] Zandi M, Dardmeh N, Pirsas S, Almasi H. Identification of cardamom encapsulated alginate-whey protein concentrates microcapsule release kinetics and mechanism during storage, stew process and oral consumption. *Journal of Food Process Engineering*. 2017;40(1):e12314.
- [6] Dhadde Gurunath S, Mali Hanmant S, Raut Indrayani D, Nitalikar Manoj M, Bhutkar Mangesh A. A Review on Microspheres: Types, Method of Preparation, Characterization and Application. *Asian Journal of Pharmacy and Technology*. 2021;1.2;(2)1.
- [7] Zandi M. Vitamin protection by Alginate-Whey Protein Micro Gel (AL-WPC MG) as a novel microcapsule against gastrointestinal condition; case study: B-complex vitamins. *Iranian Journal Food Science and Technology Research*. 2020;16(3):37-50.
- [8] Zandi M, Mohebbi M, Varidi M, Ramezani N. Evaluation of diacetyl encapsulated alginate-whey protein microspheres release kinetics and mechanism at simulated mouth conditions. *Food research international*. 2014;56:211-7.
- [9] Zandi M. Evaluation of the Kinetics of Ascorbic Acid (AA) Release from Alginate-Whey Protein Concentrates (AL-WPC) Microspheres at the Simulated Gastrointestinal Condition. *Journal of Food Process Engineering*. 2017;40(1):e12334.
- [10] Zandi M. The Mechanical, Rheological and Release Properties of Riboflavin and Biotin Encapsulated Alginate-whey Protein Micro-Gels. *Research and Innovation in Food Science and Technology*. 2019;8(3):285-96.
- [11] Volić M, Pajić-Lijaković I, Djordjević V, Knežević-Jugović Z, Pećinar I, Stevanović-

- oil powdered microcapsules obtained using milk whey proteins-alginate double layer emulsions. *Food Research International*. 2019;119:931-40.
- [30] Gouda R, Baishya H, Qing Z. Application of mathematical models in drug release kinetics of carbidopa and levodopa ER tablets. *J Dev Drugs*. 2017;6(02):1-8.
- [31] D'Souza SS, Faraj JA, DeLuca PP. A model-dependent approach to correlate accelerated with real-time release from biodegradable microspheres. *Aaps Pharmscitech*. 2005;6(4):E553-E64.
- [32] Papadopoulou V, Kosmidis K, Vlachou M, Macheras P. On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms. *International journal of pharmaceutics*. 2006;309(1-2):44-50.
- [33] Carbinatto FM, de Castro AD, Evangelista RC, Cury BS. Insights into the swelling process and drug release mechanisms from cross-linked pectin/high amylose starch matrices. *asian journal of pharmaceutical sciences*. 2014;9(1):27-34.
- [34] Arora G, Malik K, Singh I. Formulation and evaluation of mucoadhesive matrix tablets of taro gum: optimization using response surface methodology. *Polimery w medycynie*. 2011;41(2):23-34.
- [35] Al-Tahami K. Preparation of Alginate Microspheres for the Delivery of Risperidone. *Yemeni Journal for Medical Sciences*. 2014;8:5.
- [22] Kopcha M, Lordi NG, Tojo KJ. Evaluation of release from selected thermosoftening vehicles. *Journal of pharmacy and pharmacology*. 1991;43(6):382-7.
- [23] Korsmeyer R, Peppas N. Macromolecular and modeling aspects of swelling-controlled systems. *Controlled release delivery systems*. 1983;1983(77-90):83.
- [24] Ritger PL, Peppas NA. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of controlled release*. 1987;5(1):37-42.
- [25] Prata AS, Grosso CR. Influence of the oil phase on the microencapsulation by complex coacervation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2015;92(7):1063-72.
- [26] Tamjidi F, Nasirpour A, Shahedi M. Mixture design approach for evaluation of fish oil microencapsulation in gelatin-acacia gum coacervates. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2013;62(8):444-9.
- [27] Peniche C, Howland I, Carrillo O, Zaldivar C, Argüelles-Monal W. Formation and stability of shark liver oil loaded chitosan/calcium alginate capsules. *Food Hydrocolloids*. 2004;18(5):865-71.
- [28] Bannikova A, Evteev A, Pankin K, Evdokimov I, Kasapis S. Microencapsulation of fish oil with alginate: In-vitro evaluation and controlled release. *LWT*. 2018;90:310-5.
- [29] Fioramonti SA, Stepanic EM, Tibaldo AM, Pavón YL, Santiago LG. Spray dried flaxseed



Encapsulation of musk willow (*Salix aegyptiaca L.*) essential oil with sodium alginate and whey protein: Characterization, controlled release and mathematical modeling

Zandi, M. ^{1*}, Ganjloo, A. ², Bimakr, M. ²

1. Assistant Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

ABSTRACT

The musk willow essential oil is volatile and encapsulation can protect them from environmental factors such as, light, oxygen and temperature. In the present research, preparation of sodium alginate-whey protein microcapsule containing essential oil of musk willow was carried out by internal gelation-emulsification method with encapsulation efficiency of 87.31%. The obtained microcapsules were characterized by particle size analyzer, zeta potential analyzer and scanning electron microscope. Encapsulation efficiency, swelling ratio and *in vitro* release of the essential oil was also investigated in fatty and acidic food simulation conditions. At acidic and fatty food simulation conditions, the complex presented negatively charged, with potential zeta values being 42.25 and 38.11 mV, respectively. The greatest electrostatic interaction occurred near pH 3.0 where the charge approached neutrality, which represents a balance between the biopolymer charges. Microcapsules shrinking in the acidic food simulation (pH=3.0) and expanding in the fatty food simulation (pH=7.0). The release results indicated that the release of musk willow essential oil from the microcapsule in both conditions occurred with a controlled manner and exhibited a slow rate. The essential oil release was found to be best fitted by Hixson-Crowell model ($R^2=0.993$ for the acidic food simulation condition and $R^2=0.995$ for fatty food simulation condition) which implies that a change in diameter of the microcapsule as a function of time. Mathematical modeling of release kinetics shows that musk willow essential oil loaded microsphere release follows by classical Fickian diffusion and erosion/degradation mechanisms.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2021/ 08/ 20
Accepted 2021/ 09/ 28

Keywords:

Microcapsule,
Musk willow essential oil,
Sodium alginate,
Control release,
Kinetic models.

DOI: 10.22034/FSCT.19.125.121
DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.125.6.5

*Corresponding Author E-Mail:
Zandi@znu.ac.ir