

تعیین شرایط بهینه میکروکپسوله شدن روغن هسته انار با فناوری خشک‌کن پاششی

فرشته گل محمد^{۱*}، محمد حسن ایکانی^۲، سهیلا شکرالله زاده^۳، علیرضا سدرپوشان^۱

۱. استادیار، گروه صنایع شیمیایی آلی و دارویی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
۲. دانشیار، گروه صنایع غذایی و تبدیلی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
۳. دانشیار، گروه فناوری‌های شیمیایی سبز، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

(تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۹، تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱۲)

چکیده

در این کار تحقیقاتی، روش خشک‌کن پاششی برای میکروکپسول دار کردن روغن هسته انار، برای اولین بار در کشور مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور طراحی آزمایش‌ها و تحلیل آماری نتایج از روش سطح پاسخ (RSM) با طرح مرکب مرکزی با وجوه مرکزدار استفاده شد. دیواره انتخابی جهت تهیه پودرهای میکروکپسوله، روغن مخلوط دیواره (صمغ عربی و سدیم کازئینات) در نظر گرفته شد. سه عامل مستقل مؤثر بر فرایند شامل غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره (X_1)، درصد جامد امولسیون (X_2) و نسبت غلظت روغن به میزان جامد امولسیون (X_3) با سه سطح در محدوده دامنه (20-5%) X_1 ، (30-10%) X_2 و (30-10%) X_3 در نظر گرفته و 17 آزمایش طراحی شده با استفاده از روش RSM برای دستیابی به شرایط بهینه انجام شد. در شرایط بهینه، راندمان میکروکپسوله شدن (MEY) معادل 90٪ و کارایی میکروکپسوله شدن (MEE) معادل 85٪ با مقادیر $X_1=13/48$ ، $X_2=30$ و $X_3=10$ به دست آمد. ساختار میکروکپسول‌ها در تصاویر SEM نشان داد که پودرهای تهیه شده با دیواره مخلوط به شکل کروی و با تورفتگی همراه است. میانگین قطر ذرات میکروکپسوله شده با روش پایش میکروسکوپی الکترونی (SEM) اندازه‌گیری و معادل 4-6 میکرون تعیین شد. توزیع اندازه ذرات پودر تهیه شده با میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد و بر این اساس بیش از 45٪ اندازه ذرات در محدوده زیر 3 میکرون قرار داشتند. پروفایل میزان اسیدهای چرب موجود در روغن هسته انار قبل و بعد از میکروکپسوله شدن با کمک دستگاه GC مقایسه شد. نتایج مقایسه این آنالیز نشان داد که مخلوط سدیم کازئینات و صمغ عربی دیواره‌ای مناسب برای فرایند میکروکپسوله کردن روغن با فرایند خشک‌کن پاششی بوده و ترکیبات مهم روغن طی این فرایند دستخوش تغییرات معنی‌داری نشده است.

واژه‌های کلیدی: میکروکپسول دار کردن، خشک‌کن پاششی، سدیم کازئینات، راندمان میکروکپسوله شدن، کارایی میکروکپسوله شدن و میکروسکوپ الکترونی.

۱- مقدمه

پودرهای تهیه شده توسط تیم اونولتا باروغن کره 50٪ در ساکارز و کپسول‌های دولایه¹ تهیه شده در ماتریس موم سبزیجات نشان داد که کپسول‌های دو لایه مقاومت کپسول را در برابر رطوبت افزایش می‌دهد، اما خواص سیالی پودر کاهش می‌یابد [5]. در تحقیقات قبلی توسط همین گروه پیشنهاد شد که پودرهای میکروکپسوله با روش خشک‌کن پاششی حاوی 40٪ روغن کره خواص سیالی کم‌تری نشان می‌دهد و بسیار چسبنده می‌باشد. این نتایج ناشی از میزان چربی موجود و ایجاد اتصالات می‌باشد، اما خواص سیالی با افزودن مواد ضدکلیک² افزایش می‌یابد [6].

لین گزارش کرد پایداری روغن خام اسکوید³ در مقابل حرارت یا اکسیداسیون با میکروکپسوله کردن آن به روش خشک‌کن پاششی به نحو چشم‌گیری افزایش یافت [7]. دیواره به‌کار رفته حاوی ژلاتین، سدیم کازئینات و مالتودکسترین بود. اضافه کردن لسیتین و کربوکسی متیل سلولز، کارآیی میکروکپسوله کردن را بهبود داده است. مقادیر بهینه مواد به‌کار رفته در فرمولاسیون شامل روغن، ژلاتین، سدیم کازئینات، مالتودکسترین، لسیتین و کربوکسی متیل سلولز به ترتیب ۲۰، ۳۰، ۲۰، ۲۰، 1/4 گزارش شده است.

پائولتی و همکارش چربی کره را با ترکیبی از دیواره‌ها میکروکپسوله کردند. در تحقیق انجام شده از پودر آب پنیر تغلیظ شده با پروتئین 35٪ و مالتودکسترین به‌عنوان دیواره و از کره تجاری به‌عنوان هسته استفاده شد. نتایج نشان داد که راندمان میکروکپسوله کردن⁴ بیش از 85٪ بوده و ترکیب دیواره‌ها تأثیر چندانی در میزان راندمان نداشت، اما کارآیی میکروکپسوله کردن به‌شدت متأثر از میزان چربی در امولسیون بود و میزان آن با افزایش درصد جامد افزایش می‌یافت و با 22٪ جامد به حدود 95٪ رسید [8].

آن و همکاران وی روغن آفتابگردان (SO)⁵ را میکروکپسوله کردند و از روش RSM⁶ برای تعیین شرایط بهینه بهره گرفتند [9]. کارآیی میکروکپسوله شدن روغن آفتابگردان میکروکپسوله شده نسبت به چهار متغیر شامل غلظت

میوه انار با اسم لاتین *Punica granatum L*، به خانواده پونیسیکا (punicea) تعلق دارد و یکی از قدیمی‌ترین میوه‌های خوراکی است که در کشورهای گرم و نیمه گرم مانند ایران، اسپانیا، مصر، روسیه و فرانسه کشت می‌شود. در ایران سالانه بیش از 700 هزار تن میوه انار تولید می‌شود. میوه انار به شکل تازه و به شکل فراورده‌های کنسروی مانند آب میوه، ژله و رب نیز مصرف می‌شود. انار به‌طور میانگین، به‌غیر از بخش خوراکی، دارای 37-143 گرم دانه در هر کیلوگرم میوه و هم‌چنین دانه‌های انار حاوی 140-270 گرم لیپید به‌ازاء کیلوگرم ماده خشک می‌باشد [1].

پراکنده کردن لیپیدها در محصولات غذایی بسیار دشوار می‌باشد، علاوه بر این، اسیدهای چرب غیراشباع، مستعد اکسیداسیون خودبه‌خود بوده و ترکیبات سمی تولید می‌کند. لیپیدها به‌عنوان حلال مواد هیدروفوب مانند ترکیبات آروماتیک فرار عمل می‌کند. میکروکپسوله کردن لیپیدها فواید متعددی از جمله به تأخیر انداختن اکسیداسیون خودبه‌خود، افزایش پایداری، رهاسازی کنترل شده چاشنی محلول در لیپید، پوشاندن مزه تلخ آن و حفاظت مواد حل شده در مقابل هیدرولیز آنزیمی دارد.

خشک‌کن پاششی روشی مناسب برای میکروکپسوله کردن روغن‌ها و اولئورزین‌ها است. میکروکپسوله کردن اولئورزین‌ها با روش خشک‌کن پاششی در حضور دیواره صمغ عربی، مالتودکسترین و نشاسته اصلاح شده توسط کیشنان و همکاران وی گزارش شده است [2]. بررسی‌ها نشان داد که پایداری الثورزین‌ها با کاهش میزان صمغ عربی در مخلوط مالتودکسترین و نشاسته اصلاح شده کاهش می‌یابد. نسبت بهینه مناسب صمغ عربی، مالتودکسترین و نشاسته اصلاح شده (1/6: 4/6: 1/6) می‌باشد. کناخنده اعلام کرد این مخلوط سه تایی برای میکروکپسوله کردن اولئورزین زیره، نیز مناسب می‌باشد [3]. روغن سویا با استفاده از مخلوط سدیم کازئینات و کربوهیدرات به روش خشک‌کن پاششی میکروکپسوله توسط هوگان استفاده شد. نتایج نشان داد که کارآیی میکروکپسوله شدن¹ با افزایش اکی والان دکستروز کربوهیدرات افزایش می‌یابد [4].

1. Microencapsulation Efficiency (MEE)

1. Double encapsulated

2. Anti caking flow agent

3. Squid

4. Microencapsulation yield (MEY)

5. Sunflower oil

6. Response surface methodology

خشک کن پاششی بررسی کردند. صمغ عربی به عنوان دیواره استفاده شد. آزمایشات به روش پاسخ سطحی و طرح مرکب مرکزی با سه متغیر مستقل انجام شد [12]. نتایج نشان داد کارایی میکروکپسوله شدن از 51-92٪ متغیر است و این کارایی به شدت با درصد جامد و غلظت روغن تأثیر می پذیرد. غلظت روغن از مهم ترین فاکتورهایی است که بر کارایی تأثیر منفی گذاشته است، زیرا با افزایش غلظت روغن، میزان کارایی میکروکپسوله شدن کاهش می یابد یا به عبارت دیگر میزان روغن سطحی افزایش می یابد. البته این نتیجه توسط هیون نیز گزارش شده بود. حال آن که افزایش درصد جامد بر میزان کارایی میکروکپسوله شدن اثر مثبت دارد [13].

کوندری روغن تخم کتان را با کمک زئین¹ به عنوان دیواره میکروکپسوله کرد. آزمایشات با استفاده از طرح مرکب مرکزی (RSM) در 3 سطح با دو متغیر طراحی شده و متغیرهای مستقل غلظت زئین و غلظت روغن تخم کتان انجام شد. روغن تخم کتان با روش پرس سرد و پودر میکروکپسوله نهایی با روش خشک کن پاششی تهیه شد. علاوه بر روش خشک کن پاششی، آزمایشات مشابه انجام و نمونه ها با روش خشک کن انجمادی و استفاده از لیپوفیلایزر پودر تهیه و دو روش خشک کردن با هم مقایسه شد. مقایسه تصاویر SEM نشان داد که روش خشک کن انجمادی به دلیل روغن سطحی بسیار بالا در پودرهای تهیه شده، روش مناسب نمی باشد [14].

در طرح تحقیقاتی حاضر پودر میکروکپسوله شده روغن هسته انار با فناوری خشک کن پاششی تهیه شد. به منظور طراحی آزمایش ها و تحلیل آماری نتایج از روش پاسخ سطحی استفاده شد. اثر متغیرهای غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره، نسبت غلظت روغن به میزان جامد امولسیون، درصد جامد امولسیون بررسی و مقادیر بهینه تعیین و میزان کارایی و راندمان میکروکپسوله شدن روغن اندازه گیری شد. پروفایل میزان اسیدهای چرب موجود در روغن هسته انار قبل و بعد از میکروکپسوله شدن با کمک دستگاه GC مقایسه شد. همچنین ساختار میکروکپسول ها با تصاویر SEM بررسی و با کمک میکروسکوپ نوری توزیع اندازه ذرات بررسی گردید.

1. Zein

SO (X₁)، نسبت پروتئین ایزوله شده شیر (MPI)¹ به مواد دیواره (X₂)، غلظت لیستین سویا (X₃) و فشار هموژنایزر (X₄) در 4 سطح و 31 آزمایش انجام و ارزیابی شد. نتایج آزمایشات نشان داد که فشار هموژنایزر با P<0/1 اثر بسیار ناچیز در کارایی میکروکپسوله شدن دارد. دیگر متغیرها تأثیر قابل توجهی در کارایی میکروکپسوله شدن داشت و میکروکپسوله شدن روغن آفتابگردان با غلظت 25٪ روغن و نسبت MPI معادل 25، بیش ترین کارایی MEE حدود 94/6٪ را نشان داد. ساختار پودر میکروکپسوله شده در شرایط بهینه با SEM² نشان داد که تعدادی حفره و شکستگی در سطح ذرات پودر میکروکپسوله شده با کارایی 70/2٪ وجود دارد، در حالی که پودرهای تهیه شده در شرایط بهینه با کارایی 96/6٪ بدون حفره بوده و سطحی بسیار صاف و کروی دارند [9].

کالوو و همکاران روغن زیتون را با فناوری خشک کن پاششی میکروکپسوله کردند. برای انجام این کار تأثیر شرایط امولسیون با دیواره های مختلف مانند ژلاتین، سدیم کازئینات، صمغ عربی، نشاسته، لاکتوز و مالتودکسترین را ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که بهترین کارایی و راندمان میکروکپسوله شدن با ترکیبی از پروتئین (ژلاتین) و پلی ساکاریدها (مالتودکسترین) به عنوان دیواره با نسبت 1:4 روغن به دیواره به دست آمد [10].

در تحقیق انجام شده توسط لوهاسونگ کرام و همکاران وی روغن ماکادامیا به روش خشک کن پاششی میکروکپسوله شده و شرایط فرایند بررسی شد. شرایط بهینه امولسیون اولیه خوراک با استفاده از RSM و نسبت های متفاوتی از سدیم کازئینات به مالتودکسترین، نسبت مواد دیواره به هسته و فشار هموژنایزه شدن تعیین شد. نتایج نشان داد که نسبت مواد دیواره به مواد هسته و همچنین فشار هموژنایزر در اندازه قطرات امولسیون تأثیر چشم گیری دارد. شرایط بهینه برای تهیه امولسیون NaCAS:MD با نسبت 1:4، مقدار مواد دیواره به مواد هسته 60:40 و فشار هموژنایزر 200 bar و شرایط بهینه خشک کن برای سرعت خوراک 1/1 kg/hr، دمای ورودی خشک کن 167 °C تعیین شد [11].

تونون و همکاران وی تأثیر ترکیب امولسیون و دمای هوای ورودی را بر میکروکپسوله شدن روغن تخم کتان به روش

1. Milk protein isolates (MPI)

2. Scanning electron microscopy (SEM)

2- مواد و روش‌ها**2-1- مواد**

روغن هسته انار توسط شرکت زیت کرمان (Zeit Kerman CO.) با روش پرس سرد استخراج شده و حاوی بیش از 60٪ اسید چرب غیراشباع پونیسیک اسید است.

حلال نرمال-هگزان با درجه خلوص HPLC شرکت آلدریج برای انجام استخراج روغن در پودر میکروکپسوله شده و تعیین روغن کل با Soxhlet و تعیین روغن سطحی با سیستم تبخیر کننده دوار انجام گرفت. صمغ عربی با حداکثر خاکستر کم‌تر از 4% (MERCK Co., Germany)، سدیم کازئینات با حداقل ماده خشک 75٪ و خاکستر حداکثر 7/5٪ (شرکت کازئینات ایران) به‌عنوان دیواره استفاده شد. توپین 80 (RANKEM, India) به‌عنوان امولسیفایر در تهیه امولسیون خوراک استفاده شد. برای انجام آنالیزهای GC نمونه‌ها مشتق‌سازی با متانول و پتاس انجام شد که هر دو از شرکت Merck مورد استفاده قرار گرفت و با استانداردهای اسید چرب مربوط مقایسه شده است.

2-2- روش‌ها**2-2-1- روش تهیه امولسیون**

مطابق با مقادیر جدول (1) در ابتدا صمغ عربی با آب مخلوط و یک شبانه روز در یخچال نگهداری شد. در ادامه سایر اجزاء دیواره شامل سدیم کازئینات به مخلوط اضافه شده و به کمک آب مقطر به حجم مورد نظر رسانده، سپس 3-1 قطره توپین 80 افزوده و محتویات ظرف را در دمای محیط در دو نوبت همزده شد. در ابتدا با همزدن با دور rpm 80 به مدت 5-10 دقیقه امولسیون با ذرات درشت تهیه شد. در مرحله بعد محتویات ظرف با کمک هم‌زنایزر IKA با همزدگی به مدت 5 min با دور rpm 15000 و در ادامه با شرایط به مدت 2 min با سرعت rpm 20000 همزده و امولسیون آماده شده بلافاصله با خشک کردن اسپری درایر به پودر تبدیل شد [8].

2-2-2- روش خشک کردن با خشک‌کن پاششی

به‌منظور خشک کردن امولسیون فشار هوای کمپرسور خشک‌کن حدود 5-6 bar تنظیم شد. دمای ورودی هوا 170 ± 2 °C، دمای خروجی هوا 80-90 °C و سرعت خوراک معادل 240-300 ml/hr قرار داده شد. در تمام نمونه‌های

2-2-2- تجهیزات

دستگاه گاز کروماتوگرافی مورد استفاده در آنالیزها، از نوع Agilent (Model Agilent 6890) بوده است.

دکتور دستگاه گروماتوگرافی گازی از نوع FID بوده وستون کاپیلاری مناسب برای انجام آنالیزهای لازم از نوع BPX-70(120m, 250 μ m i.d., 0.25 μ m film thickness) در نظر گرفته شد. گاز حامل دستگاه نیتروژن (شرکت رهام گاز، درجه خلوص 99/99٪) در فشار 2/27 bar بوده است. دمای دکتور و دمای محل تزریق 250 °C و دمای ستون تحت برنامه دمایی 198 °C برای 46 min و سپس 220 °C با سرعت 5 °C/min برای مدت 70 min در نظر گرفته شد. حجم نمونه‌های تزریقی برابر 0/5 μ L به روش دستی بوده است. پیک‌ها بر اساس زمان بازداری متیل استرهای اسیدهای چرب خالص و سطح زیر پیک اجزاء مورد سنجش کمی قرار گرفت. پروفایل اسیدهای چرب قبل و بعد از میکرو کپسوله کردن با کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی تعیین شد.

دستگاه هم‌زنایزر (T 25 digital IKA) مدل Ultra-Turrax ساخت شرکت آلمان می‌باشد. هم‌زنایزر قابلیت همزدگی تا

جدول (1) مقادیر مورد استفاده در آزمایشات طراحی شده RSM با دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی

آب	روغن (g)	سدیم کازئینات (g)	صمغ عربی (g)	X ₃ (%)	X ₂ (%)	X ₁ (%)	آزمایش
90	2	1/25	6/75	20	10	12/5	1
70	6	3/75	20/25	20	30	12/5	2
80	4	2/5	13/5	20	20	12/5	3
80	4	2/5	13/5	20	20	12/5	4
70	3	1/5	25/5	10	30	5	5
80	2	2/5	15/5	10	20	12/5	6
80	4	2/5	13/5	20	20	12/5	7
90	1	2	7	10	10	20	8
70	3	6	21	10	30	20	9
80	4	1	15	20	20	5	10
90	3	2	5	30	10	20	11
70	9	1/5	19/5	30	30	5	12
70	9	6	15	30	30	20	13
90	1	0/5	8/5	10	10	5	14
80	6	2/5	11/5	30	20	12/5	15
80	4	4	12	20	20	20	16
90	3	0/5	6/5	30	10	5	17
70	3	4	23	10	30	13/48	بهینه

مقدار کازئینات سدیم در مخلوط جامد (X₁)
 مجموع دیواره ها و روغن (X₂)
 مقدار غلظت روغن در مخلوط جامد (X₃)
 مقدار صمغ عربی (a)، مقدار کازئینات سدیم (b)، مقدار روغن (c)
 $b = X_1 X_2$, $c = X_2 X_3$, $a = X_2 - b - c$

عملیات خشک کردن با همزدگی نمونه امولسیون همراه بود. پودرهای جمع آوری شده در اتاقک مخصوص دستگاه خشک کن پس از جمع آوری تا زمان انجام آنالیزهای مربوطه به کیسه‌های لاستیکی دو لایه انتقال و در محل تاریک و خنک نگهداری گردید [11].

2-3-4- اندازه‌گیری روغن کل و تعیین کارایی میکروکپسوله

شدن

مقدار معینی از پودر میکروکپسوله شده را وزن نموده و به مدت 4 ساعت در حضور حلال هگزان با دستگاه سوکسله روغن موجود را استخراج کرده و حلال موجود در دستگاه را با کمک تبخیرکننده دوار و روغن باقی مانده در ظرف را توزین

2-3-3- اندازه‌گیری روغن سطحی

2-4 گرم از پودر میکروکپسوله شده روغن انار را به دقت وزن کرده و به آن 50 میلی لیتر حلال هگزان اضافه و به مدت 15 دقیقه در دمای اتاق با حداقل دور همزن همزده تا روغن

نمودن این دو پاسخ در نظر گرفته شد. سطح اطمینان 95% انتخاب شد. بررسی اثر معنی‌دار بودن ضرایب خطی، مربعی و اندرکنش عوامل بر پاسخ توسط آنالیز واریانس تعیین شد. بر اساس روش سطح پاسخ و انتخاب شرایط آزمایش، در مجموع 17 آزمایش با 3 تکرار در مرکز صورت گرفت. میزان روغن کل و روغن سطحی میکروکپسول‌های تهیه شده اندازه‌گیری شد. با کمک مقادیر روغن کل و روغن سطحی میزان کارایی فرایند میکروکپسوله شده در آزمایشات محاسبه شد. هم‌چنین با توجه مقدار پودر جمع‌آوری شده در سیکلون دستگاه خشک‌کن پاششی و مقدار جامد بارگیری شده در امولسیون اولیه، میزان راندمان فرایند نیز محاسبه شد. پاسخ‌های مورد بررسی شامل میزان کارایی (MEE%) و میزان راندمان (MEY%) می‌باشد که در جدول (3) درج شده است.

3- نتایج و بحث

میزان کارایی و راندمان میکروکپسوله کردن روغن هسته انار با حضور ترم خطی، ترم خطی و اندرکنش، ترم خطی و مربعی، تمام ترم‌های خطی، مربعی و اندرکنش به‌صورت جداگانه با استفاده از نرم‌افزار Minitab, Version 15.1.30 محاسبه و ارزیابی شد. در جدول (4) نتایج تجربی و پیش‌بینی مدل آورده شده است.

در جدول (5) بر مبنای ضرایب برازش معادله درجه دوم $\beta_{13}, \beta_{23}, \beta_{22}$ و مقدار P آن به ترتیب (0/119, 0/149 و 0/302) در راندمان فرایند میکروکپسوله شدن روغن هسته انار با مخلوط دو دیواره صمغ عربی و سدیم کازئینات اثر جمله‌های اندرکنش X_1X_2, X_1X_3 (یعنی اندرکنش غلظت سدیم کازئینات (X_1), درصد جامد امولسیون (X_2) و غلظت روغن (X_3) و سپس اثر جمله مربعی X_2 معنی‌دارتر از سایر جمله‌ها بوده است. به عبارت دیگر، مهم‌ترین متغیرهای معنی‌دار در راندمان میکروکپسوله شدن جمله اندرکنش X_1X_3 ($p \approx 0/119$) و سپس جمله اندرکنش X_2X_3 ($p \approx 0/149$) و جمله مربعی X_2 ($p \approx 0/302$) بوده است. بررسی ضرایب برازش $\beta_{11}, \beta_{13}, \beta_{12}$ و مقدار P آن به ترتیب (0/334, 0/162 و 0/309) در مورد کارایی میکروکپسوله کردن روغن هسته انار نشان می‌دهد که مهم‌ترین جمله‌های معنی‌دار جمله خطی (X_1) ($p \approx 0/162$) و جمله اندرکنش

و روغن کل محاسبه شد. با تعیین روغن کل، میزان کارایی میکروکپسوله شدن (MEE) روغن از فرمول (1) به‌دست می‌آید [10].

$$MEE = \frac{\text{Total oil} - \text{Surface oil}}{\text{Total oil}} \times 100\% \quad (1)$$

2-3-5- اندازه‌گیری راندمان میکروکپسوله شدن

با تعیین میزان پودر جمع‌آوری شده در دستگاه خشک‌کن پاششی و میزان درصد جامد موجود در خوراک اولیه امولسیون قبل از خشک کردن، راندمان میکروکپسوله شده با فرمول (2) به‌دست می‌آید [9].

$$MEY\% = \frac{\text{Emulsion Solid content}}{\text{Powder solids}} \times 100 \quad (2)$$

Emulsion Solid content / Powder solids $\times 100$

2-3-6- اندازه‌گیری میزان روغن آزاد

میزان روغن آزاد بر مبنای روغن کل اندازه‌گیری شده به صورت % از طریق فرمول (3) محاسبه می‌شود [10].

$$\text{Free oil} = \frac{\text{Surface oil}}{\text{Total oil}} \times 100\% \quad (3)$$

2-3-7- طراحی آزمایش میکروکپسول‌دار کردن با مخلوط

دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی

در طراحی آزمایش میکروکپسول‌دار کردن روغن هسته انار با مخلوط دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی، از نرم‌افزار Minitab, Version 15.1.30 و طرح مرکب مرکزی با وجوه مرکز دار¹ با سه عامل مستقل مؤثر بر فرایند شامل غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره (X_1), درصد جامد امولسیون (X_2), نسبت غلظت روغن به میزان جامد امولسیون (X_3) با سه سطح در محدوده دامنه (X_1 : 5-20%, X_2 : 10-30% و X_3 : 10-30%) به‌عنوان اثرگذارترین عوامل بر میکروکپسوله کردن روغن هسته انار در نظر گرفته شدند. در جدول (2) دامنه تغییر و رده انتخابی برای هر عامل دیده می‌شود. پاسخ سطح در آزمایش‌های انجام شده در میکروکپسول‌دار کردن روغن هسته انار، میزان راندمان پودر میکروکپسوله شده در خشک‌کن (MEY%) و میزان کارایی میکروکپسوله شدن روغن هسته انار (MEE%) در نظر گرفته شد. هدف‌گذاری برای بیشینه

جدول (2) دامنه رده‌های انتخابی و سطح عوامل در طراحی آزمایش پاسخ سطح با مخلوط دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی

محدوده غلظت های انتخابی (%)	نشانه عامل	عامل مستقل
5-20	X ₁	غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره (%wt)
10-30	X ₂	در صد جامد امولسیون (%wt)
10-30	X ₃	نسبت غلظت روغن به میزان جامد امولسیون (%wt)

جدول (3) مقادیر محاسبه شده و اندازه‌گیری شده برای میکروکپسوله کردن پاسخ های به دست آمده بر اساس طراحی با RSM

آزمایش	X ₁ (%)	X ₂ (%)	X ₃ (%)	پودر کپسوله (g)	روغن کل	روغن سطحی	کارایی (%)	راندمان (%)	روغن آزاد (%)
1	12/5	10	20	7/07	0/14	0/08	42/857	70/7	57/14
2	12/5	30	20	26/84	0/23	0/1	56/522	89/467	43/48
3	12/5	20	20	16/84	0/2	0/06	70	84/2	30/00
4	12/5	20	20	17/39	0/25	0/07	72	86/767	28/00
5	5	30	10	25/73	0/02	0/01	50	85/767	50/00
6	12/5	20	10	18/03	0/14	0/04	71/429	90/15	28/57
7	12/5	20	20	17/84	0/12	0/08	33/333	89/2	66/66
8	20	10	10	8/69	0/13	0/05	61/538	86/9	38/46
9	20	30	10	27/24	0/04	0/01	75	90/8	25/00
10	5	20	20	17/59	0/12	0/07	41/667	87/95	58/33
11	20	10	30	6/55	0/47	0/35	25/532	65/5	74/47
12	5	30	30	25/85	0/43	0/17	60/465	86/167	39/53
13	20	30	30	25/98	0/46	0/29	36/956	86/6	63/04
14	5	10	10	8/13	0/03	0/02	33/333	81/3	66/66
15	12/5	20	30	15/29	0/34	0/28	17/647	76/45	82/35
16	20	20	20	15/87	0/2	0/14	30	79/35	70/00
17	5	10	30	7/81	0/41	0/3	26/829	78/1	73/17
بهینه	13/48	30	10	25/55	0/055	0/005	90/91	85/17	9/09

از متغیرهای متعددی از جمله غلظت مواد تشکیل دهنده امولسیون، ویسکوزیته امولسیون، اندازه ذرات امولسیون، دمای ورودی خشک کن، دمای خروجی خشک کن و دبی خوراک است. در این تحقیق تعدادی از این متغیرها در نظر گرفته شد و به دلیل اثرات پیچیده همین متغیرها مقادیر به دست آمده p بالای 0/05 بود و میزان معنی دار بودن متغیرها به طور نسبی با یکدیگر مقایسه شد و کمترین آن‌ها به عنوان معنی دارترین تعیین شد. فرایند میکروکپسوله کردن فرایندی پیچیده است و متاثر از عوامل مختلف است. تاثیر قابل توجه غلظت روغن دانه‌ها، مواد دیواره و امولسیفایر در فرایند میکروکپسوله کردن در مقالات دیگر نیز گزارش شده است [15]. به عبارت دیگر با آنالیز آماری مشخص شد که در تحقیق حاضر غلظت مواد دیواره (غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره) و اندرکنش آن با غلظت روغن از متغیرهای با اثر معنی دار در میزان کارایی بوده و نقش اساسی ایفا می‌کند.

فرایند میکروکپسوله کردن فرایندی پیچیده است و متاثر از عوامل مختلف است. تاثیر قابل توجه غلظت روغن دانه‌ها، مواد دیواره و امولسیفایر در فرایند میکروکپسوله کردن در مقالات دیگر نیز گزارش شده است [15]. به عبارت دیگر با آنالیز آماری مشخص شد که در تحقیق حاضر غلظت مواد دیواره (غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره) و اندرکنش آن با غلظت روغن از متغیرهای با اثر معنی دار در میزان کارایی بوده و نقش اساسی ایفا می‌کند.

فرایند میکروکپسوله کردن فرایندی پیچیده است و متاثر از عوامل مختلف است. تاثیر قابل توجه غلظت روغن دانه‌ها، مواد دیواره و امولسیفایر در فرایند میکروکپسوله کردن در مقالات دیگر نیز گزارش شده است [15]. به عبارت دیگر با آنالیز آماری مشخص شد که در تحقیق حاضر غلظت مواد دیواره (غلظت سدیم کازئینات در مخلوط دیواره) و اندرکنش آن با غلظت روغن از متغیرهای با اثر معنی دار در میزان کارایی بوده و نقش اساسی ایفا می‌کند.

جدول (4) نتایج تجربی و داده های پیش بینی سطح پاسخ برای راندمان و کارایی میکروکپسوله کردن

آزمایش	X ₁ (%)	X ₂ (%)	X ₃ (%)	MEY (%)		MEE (%)	
				تجربی	پیش بینی مدل	تجربی	پیش بینی مدل
1	12/5	10	20	70/70	76/00	42/86	48/36
2	12/5	30	20	89/467	87/26	56/52	61/13
3	12/5	20	20	84/20	84/71	70/00	51/70
4	12/5	20	20	86/95	84/71	72/00	51/70
5	5	30	10	85/767	86/01	50/00	53/60
6	12/5	20	10	90/15	89/06	71/43	59/48
7	12/5	20	20	89/20	84/71	33/33	51/70
8	20	10	10	86/90	83/71	61/54	62/41
9	20	30	10	90/80	92/89	75/00	52/60
10	5	20	20	87/95	86/21	41/67	41/71
11	20	10	30	65/50	64/39	25/53	19/40
12	5	30	30	86/167	88/58	60/46	57/06
13	20	30	30	86/60	83/97	36/96	29/55
14	5	10	10	81/30	83/15	33/33	38/21
15	12/5	20	30	76/45	80/64	17/65	39/71
16	20	20	20	79/93	84/19	30/00	40/06
17	5	10	30	78/10	75/23	26/83	21/70
بهینه	13/48	30	10	90/91	89/46	85/17	63/66

جدول (5) ضرایب برازش معادله درجه دوم و خطای استاندارد برای کارایی و راندمان

ضرایب برازش	بازده (MEY)			غلظت عصاره (MEE)		
	مقدار	خطای استاندارد	P	مقدار	خطای استاندارد	P
β_0	79/2194	14/0810	0/001	10/6314	53/0517	0/847
Linear						
β_1	-0/0062	1/3841	0/997	8/1443	5/2149	0/162
β_2	1/0160	1/1921	0/422	-0/5256	4/4912	0/910
β_3	-0/5200	1/1921	0/676	-0/0382	4/4912	0/993
Quadratic						
β_{11}	0/0086	0/0492	0/866	-0/1923	0/1854	0/334
β_{22}	-0/0308	0/0277	0/302	0/0304	0/1034	0/779
β_{33}	0/0013	0/0277	0/962	-0/0211	0/1034	0/845
Interaction						
β_{12}	0/0208	0/0214	0/363	-0/0840	0/0805	0/331
β_{13}	-0/0380	0/0214	0/119	-0/0884	0/0805	0/309
β_{23}	0/0260	0/0160	0/149	0/0499	0/0604	0/436
R ²		82/45			57/21	

کاهش در کارایی همراه است. به عبارت دیگر افزایش میزان روغن اثری منفی بر کارایی نشان داده است. این پدیده در دیگر تحقیقات نیز گزارش شده است. غلظت بسیار بالای روغن بارگیری شده به طور معمول با ماندگاری ضعیف تر و به عبارت دیگر با کارایی پایین کپسوله شدن همراه خواهد بود [4, 16]. به عنوان نمونه زمانی که مقدار روغن بارگیری شده از 20 به 25٪ افزایش می یابد، کاهش 10 درصدی در حفظ مواد فرار کل و افزایش 150٪ مواد فرار در سطح ذرات پودر مشاهده می شود [17]. افزایش میزان روغن در امولسیون تهیه شده با بالا رفتن مقدار روغن سطحی یا آزاد همراه است و همین امر باعث کاهش کارایی میکروکپسوله شدن می شود [12]. در شکل (2-ب) تغییرات جامد امولسیون و میزان روغن در مقدار ثابت 12/5٪ غلظت دیواره (سدیم کازئینات) مشاهده می شود. در این شکل افزایش میزان جامد امولسیون با افزایش کم کارایی همراه است. از طرفی افزایش روغن در ابتدا با افزایش کارایی و سپس در مقادیر بالاتر روغن، با کاهش کارایی همراه است. اگرچه در مقادیر بالای روغن و مقادیر حدود 10-15٪ از جامد امولسیون، افت شدید کارایی ملاحظه شده است. در شکل (2-ج) دوباره یک نقطه حداکثری از تاثیر غلظت سدیم کازئینات بر کارایی دیده می شود. این پدیده نشان می دهد که هرچه غلظت سدیم کازئینات در امولسیون افزایش یابد، میزان کارایی کاهش نشان می دهد و همچنین افزایش جامد امولسیون با روندی افزایشی در کارایی همراه است، این روند افزایش در درصد بالای جامد امولسیون و مقادیر کم کازئینات سدیم قابل توجه است. در مجموع با افزایش غلظت روغن کارایی فرایند کاهش یافته و با افزایش غلظت کازئینات سدیم در دیواره کارایی فرایند دارای نقطه حداکثری است. در مورد راندمان فرایند نیز میزان جامد امولسیون نقطه حداکثری قابل مشاهده است.

3-1- تعیین شرایط بهینه با مخلوط دیواره سدیم

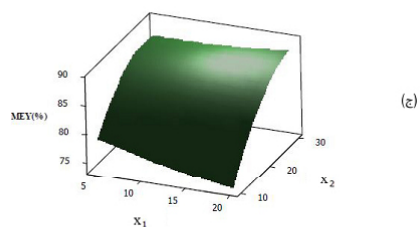
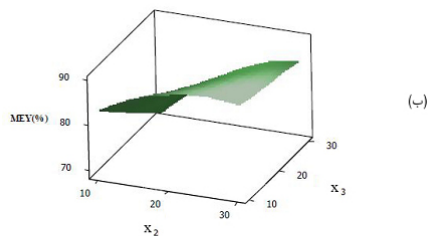
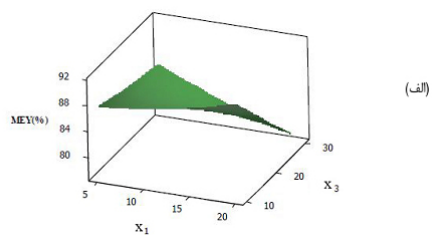
کازئینات و صمغ عربی و بررسی صحت نتایج مدل

با استفاده از نرم افزار Minitab می توان شرایط بهینه میکروکپسوله کردن را تعیین نمود. با استفاده از داده های تجربی به دست آمده در جدول (4) با تعیین دو مقدار حداقل 75٪ برای راندمان میکروکپسوله کردن و 50٪ برای کارایی

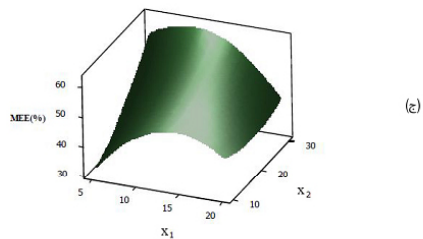
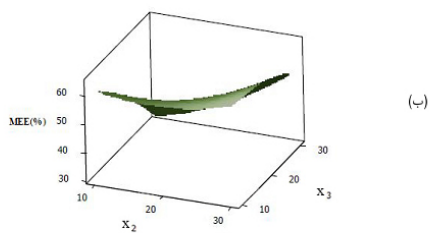
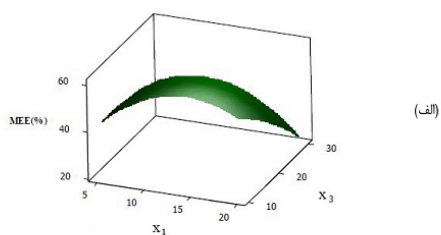
(1) و (2) به ترتیب برای نمایش تغییرات بازده فرایند میکروکپسوله کردن (MEY) و کارایی (MEE) به دست آمده و هر یک نسبت به غلظت سدیم کازئینات (X_1)، درصد جامد امولسیون (X_2) و میزان غلظت روغن در مخلوط (X_3) نشان داده شده است. چنان که در شکل (1-الف) مشاهده می شود، با افزایش غلظت سدیم کازئینات در مخلوط امولسیون تهیه شده روند افزایشی به نسبت کم در راندمان فرایند میکروکپسوله شده دیده می شود. افزایش غلظت روغن با مقادیر پایین در راندمان روند افزایشی کمی (2٪) را نشان می دهد، اما در مقادیر بالای 20٪ با کاهش به نسبت شدید راندمان (10٪) همراه است. در شکل (1-ب) اثر درصد جامد امولسیون و غلظت روغن در غلظت ثابت 12/5٪ سدیم کازئینات مشاهده می شود. میزان راندمان با افزایش میزان جامد امولسیون روند افزایشی دارد و نقطه حداکثری دارد، اما در محدوده بالاتر به طور نسبی کاهش می یابد. این پدیده در عمل نیز مشخص بود، زیرا افزایش درصد جامد بیش از حد به دلیل مشکلات در خشک کردن امولسیون در مرحله پایانی فرایند میکروکپسوله کردن و گرفتگی نازل با کاهش راندمان توأم بود. از طرف دیگر برای غلظت معین از سدیم کازئینات، میزان کم روغن، روند خطی افزایشی ملایم در راندمان دارد، حال آن که با افزایش روغن افت شدید در راندمان فرایند مشاهده می شود. این پدیده در سایر گزارشات محققان نیز ذکر شده است [8].

در شکل (1-ج) مشاهده می شود که در مقدار ثابت روغن، افزایش غلظت سدیم کازئینات منجر به کاهش راندمان شده است. تاثیر افزایشی درصد جامد امولسیون بر راندمان نیز در این جا هم دیده می شود، اما در مقادیر کم دیواره و مقدار بالای جامد امولسیون کاهش راندمان ملاحظه می شود.

در شکل (2-الف) اثرات غلظت سدیم کازئینات و درصد روغن بر کارایی میکروکپسوله شدن در مقدار ثابت جامد امولسیون مشاهده می شود. در این شکل غلظت سدیم کازئینات یک نقطه حداکثری نشان می دهد. این پدیده به ساختار پروتئینی کازئینات ها مربوط است که ترکیباتی با حلالیت بسیار بالا، مقاوم در برابر حرارت می باشند و با روغن موجود امولسیونی یکنواخت ایجاد می کنند. اگرچه استفاده از این ماده در مقادیر بالا با تجمع و مشکلات زیاد به هنگام خشک کردن همراه است. همچنین با افزایش مقدار روغن در امولسیون با روندی



شکل (1) ترسیم سطح پاسخ برای راندمان (الف) تابع X_1 و X_3 (جامد امولسیون 20٪ ثابت)، (ب) X_2 و X_3 (غلظت کاربنات 12/5٪ ثابت)، (ج) تابع X_1 و X_2 (غلظت روغن 20٪ ثابت)



شکل (2) ترسیم سطح پاسخ برای کارایی (الف) تابع X_1 و X_3 (جامد امولسیون 20٪ ثابت)، (ب) X_2 و X_3 (غلظت کاربنات 12/5٪ ثابت)، (ج) تابع X_1 و X_2 (غلظت روغن 20٪ ثابت)

در شرایط بهینه به کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شد. مقایسه اسیدهای چرب اندازه‌گیری شده نشان داد که جزء اصلی روغن هسته انار اسیدهای چرب 18 کربنه می‌باشد که به ترتیب شامل پونیسیک اسید (C18:3) با $67/93\%$ ، اسید لینولئیک (C18:2 cis) با $9/49\%$ و اسید اولئیک (C18:1cis) با $9/92\%$ در روغن هسته انار اندازه‌گیری و گزارش شده است. اسیدهای چرب اشاره شده در نمونه روغن هسته انار میکروکپسوله شده با $10-15\% \pm$ تغییر به ترتیب برای پونیسیک اسید (C18:3) با $60/04\%$ ، اسید لینولئیک (C18:2 cis) با $11/25\%$ و اسید اولئیک (C18:1cis) با $11/66\%$ تعیین و مشخص شد ترکیب اصلی موثر از نظر خواص آنتی اکسیدان ترکیب اسید پونیسیک است که حین انجام فرایند میکروکپسوله کردن و تهیه پودر تحمل، شرایط خشک کن دستخوش تغییرات چندانی نشده است و می‌تواند در فرمولاسیون‌های مورد نظر به کار رود.

4- نتیجه گیری

آنچه مسلم است، در عصر حاضر غنی‌سازی مواد غذایی از اهمیت خاصی برخوردار است و استفاده از مکمل‌های غذایی حاوی مواد آنتی اکسیدان، می‌تواند بخشی از این خلاء را در صنعت غذایی کشور برطرف نماید. در این تحقیق روغن هسته انار استخراج شده به روش پرس سرد با استفاده از ترکیب دیواره‌های صمغ عربی و سدیم کازئینات به روش خشک کن پاششی به صورت میکروکپسول درآمد. راندمان فرایند میکرو کپسوله کردن با مخلوط ترکیب دیواره فوق 90% به دست آمد. کارایی فرایند به دست آمده 85% است که در شرایط بهینه با این دیواره‌ها بیش از مقدار پیش بینی شده مدل، 63% بوده است. میانگین قطر ذرات میکرو کپسول‌ها در محدوده $4-6$ میکرون تعیین شد. توزیع اندازه ذرات با میکروسکوپ نوری نشان داد 45% میکرو کپسول‌های تهیه شده با سدیم کازئینات در محدوده زیر 3 میکرون قرار دارند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران (IROST) و معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری در اجرای پروژه تحقیقاتی¹ پایدارسازی روغن هسته انار با فناوری میکروکپسوله کردن¹ سپاسگزاری می‌شود.

میکروکپسوله کردن، مقدارهای خروجی نرم‌افزار برای بازده و کارایی به ترتیب $89/46$ و $63/66\%$ بوده است. شرایط عملیاتی پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار، برای غلظت کازئینات سدیم (X_1)، جامد امولسیون (X_2) و غلظت روغن (X_3) به ترتیب $13/48\%$ ، 30% و 10% بوده است. خروجی نرم‌افزار در میزان باقی مانده و تطابق داده‌های تجربی و پیش بینی مدل (کارایی و راندمان) را در شکل (3) نشان داده است.

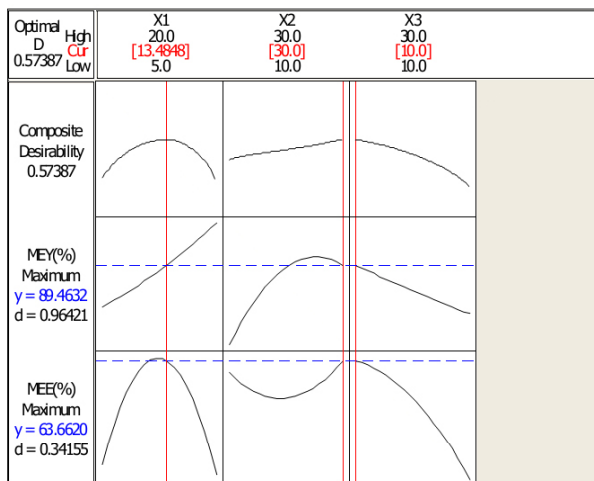
3-2- بررسی ساختار میکروکپسول‌های تهیه شده با SEM

ساختار میکروکپسول‌ها به کمک تصویر میکروسکوپ الکترونی بررسی و در شکل (4) نشان داده شده است. میکروکپسول‌های تهیه شده در شرایط بهینه با مخلوط دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی (S2) کروی شکل بوده و برخی از آن‌ها دارای تورفتگی در سطح می‌باشند. یکی از عوامل تورفتگی یا چروکیدگی در سطح میکروکپسول‌های به دمای بالای ورودی خشک کن و تبخیر سریع سطحی آب نسبت داده شده است [18]. ایجاد چنین حفره‌هایی جزء ویژگی‌های میکروکپسول‌های تهیه شده با روش خشک کن پاششی ذکر شده است [19]. براساس گزارش دیگر پژوهشگران تشکیل چنین حفره‌هایی در میکروکپسول‌ها به علت تشکیل سریع پوسته و متورم شدن درون ذره به دلیل افزایش دمای ذره و افزایش فشار بخار می‌باشد [20]. میانگین قطر میکروکپسول‌ها با کمک با میکروسکوپ الکترونی معادل $6\mu m$ تعیین شد. قطر و توزیع اندازه ذرات نمونه میکروکپسول‌های تهیه شده در شرایط بهینه با میکروسکوپ نوری OLYMPUS مدل BX60 نیز اندازه‌گیری شد. بر این اساس میانگین قطر ذرات $4\mu m$ و توزیع اندازه ذرات با قطر $(1/7-3\mu m)$ معادل 45% ، ذرات با قطر $(0/5-1/7\mu m)$ حدود 23% ، ذرات با قطر $(3-4/2\mu m)$ معادل 15% و ذرات با قطر بیش از $100\mu m$ حدود 4% تعیین شد که در شکل (5) ارائه شده است.

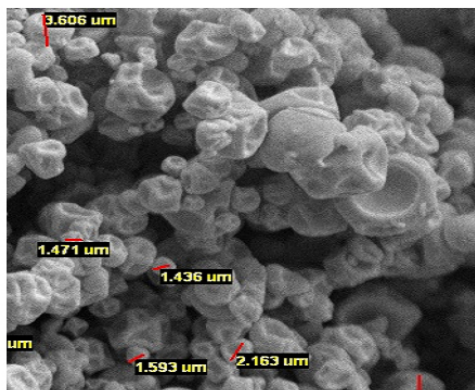
3-3- بررسی پروفایل اسیدهای چرب موجود در

میکروکپسول‌های تهیه شده با مخلوط با سدیم کازئینات و صمغ عربی

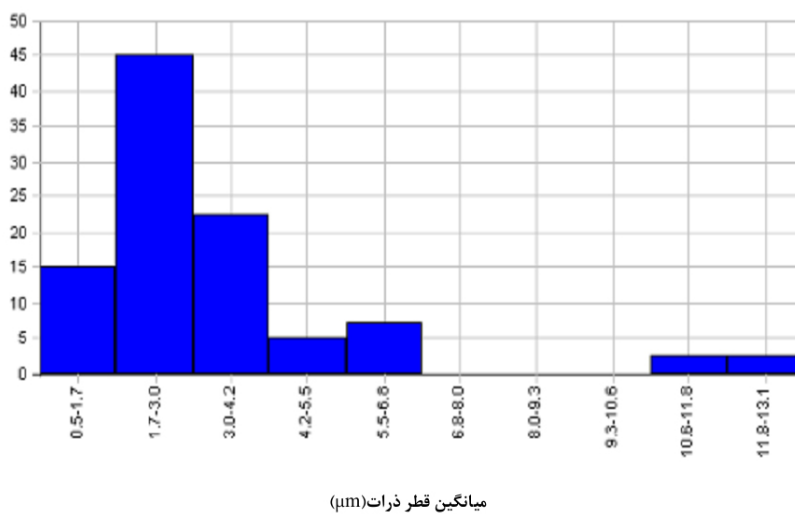
پروفایل اسیدهای چرب نمونه روغن هسته انار و نمونه روغن میکروکپسوله شده با سدیم کازئینات و صمغ عربی



شکل (3) خروجی نرم افزار در تعیین شرایط بهینه عملیاتی



شکل (4) تصویر میکروسکوپ الکترونی میکروکپسول‌ها تهیه شده (S2) در شرایط بهینه با مخلوط دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی



شکل (5) نمودار توزیع اندازه ذرات در واحد سطح نمونه S2 در شرایط بهینه با دیواره سدیم کازئینات و صمغ عربی

منابع

- Gomez, D. (2010). Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray drying: Influence of wall material and olive quality. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 112, 852-858.
- [11] Laohasongkram, K., Mahamaktudansa, T., Chaiwanichsiri, S. (2011). Microencapsulation of Macadamia Oil by Spray drying. *Proc. Food Sci.*, 1, 1660-1665.
- [12] Tonon, R.V., Grosso, C.R.F., Hubinger, M.D. (2011). Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Res. Int.*, 44, 282-289.
- [13] Huynh, T.V., Caffin, N., Dykes, G.A., Bahandari, B. (2008). Optimization of lemon myrtle oil using response surface methodology. *Dry. Technol.*, 26(3), 357-368.
- [14] Condori, S.G., Salana, M.D.A., Temelli, F. (2011). Microencapsulation of flax oil with zein using spray drying and freeze drying. *LWT-Food Sci. Tech.* 44, 1880-1887.
- [15] Rosenberg, M., Young, S.L., Brooker, B.E., Colombo, V.E. (1993). Whey proteins as microencapsulating agents- microencapsulation of anhydrous milkfat-structure evaluation. *Food Struct.*, 12 (1), 31-41.
- [16] Rosenberg, M., Kopelman, I.J., Talmon, Y. (1990). Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J. Agr. Food Chem.*, 38 (5), 1288-1294.
- [17] Bhandari, B.R., Dumoulin, E.D., Richard, H.M.J., Noleau, I., Lebert, A.M. (1992). Flavor encapsulation by spray drying- application to citral and linalyl acetate. *J. Food Sci.*, 57 (1), 217-221.
- [18] Drusch, S., Berg, S. (2008). Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying, determination and impact on oxidative stability. *Food Chem.*, 109, 17-24.
- [19] Re, M.I., Liu, Y.J. (1996). In Microencapsulation
- [1] Eikani, H.M., Golmohammad, F., Homami, S.S. (2012). Extraction of pomegranate seed oil using superheated hexane. *Food Bioprod. Process.*, 90, 32-36.
- [2] Krishnan, S., Bhosale, R., Singhal, R.S. (2005). Microencapsulation of cardamom oleoresin : Evaluation of blends of gum Arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers*, 61, 95-102.
- [3] Kanakdande, D., Bhosale, R., Singhal, R.S. (2007). Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum Arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydrate Polymers*, 67, 536-541.
- [4] Hogan, S.A., McNamee, N.F., O'Riordan, E.D., O'Sullivan, M. (2001b). Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *Int. Dairy J.*, 11, 134-144.
- [5] Onwulata, C.I., Konstance, R.P., Holsinger, V.H. (1998). Properties of single and double-encapsulated butter oil powders. *J. Food Sci.*, 63, 100-103.
- [6] Konstance, R.P., Onwulata, C.I., Holsinger, V.H. (1995). Flow properties of spray dried encapsulate butter oil. *J. Food Sci.*, 60, 841-844.
- [7] Lin, C. C., Lin, S.Y., Hwang, L.S. (1995). Microencapsulation of squid oil with hydrophilic macromolecules for oxidative and thermal stabilization. *J. Food Sci.*, 60, 36-39.
- [8] Pauletti, M.S., Amestoy, P. (1999) Butter microencapsulation as affected composition of wall material and fat. *J. Food Sci.*, 64, 279-22.
- [9] Ahn, J., Kim, Y., Lee, Y., Seo, E., Lee, K., Kim, H. (2008). Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. *Food Chem.*, 107, 98-105.
- [10] Calvo, P., Hernandez, T., Lozano, M., Gonzalez-

by spray drying : *Influence of wall systems on the retention of the volatile compounds*, Proc. 10th International Drying Symposium, pp 541-549.

[20] Nijdam, J.J., Langrish, T.A. (2006). The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. *J. Food Eng.* 77(4), 919-925.