

Research Article

Effect of fatty acid attached to chitosan in terms of saturation on the properties of spray dried hempseed oil powder

Behnam Ebrahimi¹, Ahmad Rajaei^{2*}, Mohamad Hadi Movahednejad^{3*}

1. MS. Graduated of Food Science and Technology Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Semnan, Iran
2. Associate Professor of Food Science and Technology Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Semnan, Iran
3. Assistant Professor of Biosystem engineering Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Semnan, Iran

(Received 11 May 2022, Received in revised form 10 July 2022, Accepted 14 July 2022)

Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of fatty acid attached to chitosan (CS) in terms of saturation on some physicochemical properties of hempseed oil Pickering emulsion powders were obtained by a newly designed spray dryer equipped with an electrostatic collector. Firstly, CS-stearic acid (SA) and CS-oleic acid (OA) nanogels were prepared. The results of IR spectra showed a successful binding between CS and fatty acids. In addition, the D_{50} of CS-SA nanogels was lower than that of CS-OA. Then, hempseed oil-in-water Pickering emulsions were stabilized by CS-based particles/maltodextrin (MD) and dried by the spray dryer equipped with the electrostatic collector. The results showed that droplet size of reconstituted emulsion from oil powder with CS-SA/MD coating (886.4 ± 146.4) was significantly ($p \leq 0.05$) less than that of emulsion with CS-OA/MD (1415.8 ± 130.0). SEM images also showed that hempseed oil encapsulated with CS-SA/MD had more sphericity, porosity, and crystallinity compared to that encapsulated by CS-OA/MD. Moreover, hempseed oil encapsulated with CS-OA/MD had higher oxidative stability than encapsulated by CS-SA/MD.

Keywords: Chitosan, Fatty acid, Spray dryer, Electrostatic collector, Hempseed oil, Oxidative stability

How to cite this article:

Ebrahimi B., Rajaei A., Mohamad Hadi Movahednejad M.H., (2022). Effect of fatty acid attached to chitosan in terms of saturation on the properties of spray dried hempseed oil powder. *Innov. Food Technol.*, 9(4), 365-382.

مقاله پژوهشی

اثر اشباعیت اسید چرب پیوندیافته به کیتوزان بر خواص پودر روغن شاهدانه خشک‌شده به روش پاششی

بهنام ابراهیمی^۱، احمد رجایی^{۲*}، محمدهادی موحد نژاد^۳

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان، ایران

۲. دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان، ایران

۳. استادیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان، ایران

(تاریخ ارسال: ۱۴۰۱/۰۲/۲۱، تاریخ آخرین بازنگری: ۱۴۰۱/۰۴/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۳)

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی اثر اشباعیت اسید چرب پیوندیافته به کیتوزان (CS) بر برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پودرهای امولسیون پیکرینگ روغن شاهدانه خشک‌شده توسط دستگاه خشک‌کن پاششی جدید مجهز به جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک بود. ابتدا نانوذلهای کیتوزان-اسید استئاریک (CS-SA) و کیتوزان-اسید اولئیک (CS-OA) تهیه شدند. نتایج طیف IR اتصال موفقیت‌آمیز بین کیتوزان و اسیدهای چرب را نشان داد. علاوه بر این، D50 نانوذلهای کیتوزان-اسید استئاریک کمتر از کیتوزان-اسید اولئیک بود. سپس، امولسیون‌های پیکرینگ روغن شاهدانه در آب توسط ذرات بر پایه کیتوزان/مالتودکسترین پایدارسازی و توسط یک خشک‌کن پاششی مجهز به جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک خشک شدند. نتایج نشان داد که اندازه قطرات امولسیون بازسازی‌شده از پودر روغن شاهدانه با پوشش کیتوزان-اسید استئاریک اسید/مالتودکسترین $(886/4 \pm 146/4)$ به‌طور معنی‌داری ($p \leq 0.05$) کمتر از امولسیون حاوی کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین $(1415/8 \pm 130/0)$ بود. همچنین تصاویر SEM نشان داد که روغن درون‌پوشانی شده با پوشش کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکسترین کروی، تخلخل و کریستالیت بیشتری نسبت به روغن درون‌پوشانی شده با پوشش کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین داشت. علاوه بر این، روغن شاهدانه درون‌پوشانی شده با پوشش کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین پایداری اکسیداتیو بالاتری نسبت به پوشش کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکسترین داشت.

واژه‌های کلیدی: کیتوزان، اسید چرب، خشک‌کن پاششی، جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک، روغن شاهدانه، پایداری اکسیداتیو

* نویسنده مسئول: mhmovahed@shahroodut.ac.ir
ahmadrajaee@shahroodut.ac.ir

۱. مقدمه

امولسیون‌های پیکرینگ به عنوان امولسیون‌های پایدار شده با ذرات جامد شناخته می‌شوند. در سال‌های اخیر، تحقیقات بر روی امولسیون‌های پیکرینگ به دلیل پایداری خوب آنها در برابر انعقاد و اکسیداسیون در مقایسه با امولسیون‌های رایج و ماهیت «بدون سورفکتانت بودن» افزایش یافته است. نانو ذرات کیتوزان یکی از ذرات کلونیدی است که در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در مورد استفاده از آن در پایداری سازی امولسیون‌های پیکرینگ انجام شده است [۲، ۱]. تحقیقات قبلی نشان داده است که پایداری اکسیداتیو بیشتر امولسیون‌های پیکرینگ در مقایسه با امولسیون‌های معمول به دلیل لایه ضخیم‌تر ایجاد شده در اطراف قطرات امولسیون‌های پیکرینگ است که این لایه ضخیم‌تر می‌تواند ممانعت بهتری را در برابر عوامل اکسیداسیون داشته باشد. از جمله این تحقیقات می‌توان به مطالعه Atarian و همکاران [۳] و Hosseini و همکاران [۴] اشاره کرد. در سال‌های اخیر ذرات خوراکی متعددی برای پایداری سازی امولسیون‌های پیکرینگ استفاده شده است که یکی از ذراتی که مطالعات مختلفی در رابطه با آن انجام شده است، ذرات بر پایه کیتوزان است. مطالعات قبلی نشان داده است که کیتوزان به دلیل خاصیت آب‌دوستی بالا، تثبیت‌کننده خوبی برای امولسیون‌های روغن در آب نیست و نیاز به اصلاح ساختاری دارد. اسیدهای چرب به دلیل زنجیره هیدروکربنی آب‌گریز می‌توانند برای افزایش آب‌گریزی کیتوزان استفاده شوند [۵-۶].

شاهدانه (*Cannabis sativa L*) یکی از منابع روغنی حاوی اسیدهای چرب با اثرات مفید بر سلامت انسان است. اسید چرب عمده در روغن شاهدانه لینولئیک اسید ($50-70\%$) و محتوی حدود $15-34\%$ α -لینولنیک اسید می‌باشد. فواید سلامتی بخش روغن شاهدانه به نسبت مطلوب اسید چرب $6-3: \omega-3$ با نسبت $1:3$ نسبت داده شده است. استفاده‌های روغن شاهدانه در پزشکی برای درمان گلوکوما، سرطان، کاهش سطح کلسترول در خون انسان و کنترل فشارخون بالا گزارش شده است. علیرغم اثرات تغذیه‌ای روغن شاهدانه، به دلیل حساسیت بالای آن به اکسیداسیون، استفاده از آن در صنایع غذایی محدود است [۷-۹]. از سوی

دیگر، با وجود اثرات مفید امولسیون پیکرینگ در حفاظت از روغن‌های حساس به اکسیداسیون، استفاده از این نوع امولسیون‌ها در صنایع غذایی به دلیل ماهیت مایع آن‌ها چالش‌برانگیز است؛ بنابراین، در سال‌های اخیر، برخی از محققان با استفاده از ذرات خوراکی مانند ایزوله پروتئین سویا [۱۰]، نانو کریستال‌های سلولز [۱۱]، نانو ذرات کیتوزان [۱۲]، پودر امولسیون پیکرینگ را تولید کرده‌اند. نتایج نشان داده است که پودرهای امولسیون پیکرینگ نسبت به پودرهای امولسیون پایدار شده با امولسیفایرهای معمولی برتری‌های بسیاری دارند.

خشک کردن پاششی رایج‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش برای تبدیل امولسیون‌ها به حالت خشک است. پودرهای خشک‌شده با خشک‌کن پاششی را می‌توان در اندازه‌های میکرو و نانو مشاهده کرد. امروزه به دلیل مزایای نانو ذرات، تمایل به درون‌پوشانی ترکیبات زیست فعال در مقیاس نانو وجود دارد [۱۳]. نانو خشک‌کن پاششی با ایجاد یک سری تغییرات در خشک‌کن پاششی مرسوم ساخته می‌شود. این تغییرات شامل استفاده از نازل اولتراسونیک، ایجاد جریان آرام گاز خشک‌کن توسط هیتز دستگاه و جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک است. اگرچه نانو خشک‌کن‌های پاششی قادر به تولید ذرات تا 300 نانومتر هستند، اما مشکل اصلی آن‌ها عدم قابلیت تجاری‌سازی در مقیاس بزرگ است. یکی از محدودیت‌های نانو خشک‌کن‌های پاششی برای تولید در مقیاس بزرگ، نازل اولتراسونیک آن است که هزینه تولید بالایی دارد و سوراخ‌های آن اغلب مسدود می‌شود [۱۴-۱۶]. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل استفاده از نازل‌های معمولی به جای نازل‌های اولتراسونیک است. اگرچه با این راه‌حل، ذرات تولیدشده اندکی بزرگ‌تر خواهند شد، اما از نظر تجاری دستگاه قابل تولید خواهد شد.

فرضیه این پژوهش این بود که نوع اسید چرب متصل به ساختار کیتوزان با توجه به اشباعیت اسید چرب می‌تواند خواص درون‌پوشانی را تغییر دهد. همچنین خشک‌کن پاششی مجهز به جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک قادر به تولید ذرات در اندازه کوچک‌تر از میکرومتر می‌باشد؛ بنابراین، ابتدا اسید استئاریک (SA) و اسید اولئیک (OA) به زنجیره‌های کیتوزان متصل شدند. پس از آن، امولسیون‌های

۱.۲. مواد

کیتوزان (۵۰-۱۹۰KDa, ۸۲/۷deacetylated, C)، اتانول، اسید استیک، اسید اولئیک، اسید استئاریک، مالتودکسترین از شرکت (Sigma-Aldrich)، آلمان تهیه گردید، ۱-اتیل-۳- (۳-دی متیل آمین پروپیل) کربودی ایمید EDC از فلوکا (ایالات متحده آمریکا) خریداری شد. روغن شاهدانه از شرکت نیری (ایران) تهیه شد. در جدول (۱) اسیدهای چرب اصلی روغن شاهدانه بیان گردید.

پیکرینگ روغن شاهدانه در آب با استفاده از ذرات بر پایه کیتوزان/مالتودکسترین تهیه شدند و سپس امولسیون‌ها توسط خشک‌کن پاششی مجهز به جمع کننده ذره الکترواستاتیک خشک شدند. درنهایت، برخی ویژگی‌های پودرهای به‌دست‌آمده شامل مورفولوژی، قابلیت انحلال‌پذیری مجدد، پایداری اکسیداتیو و رنگ موردبررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

جدول (۱) ترکیبات اصلی اسید چرب روغن شاهدانه

Table 1. The main constituents of fatty acid of hempseed oil

اسید چرب fatty acid	ترکیب (درصد وزنی) Content (% w/w)	اسید چرب fatty acid	ترکیب (درصد وزنی) Content (% w/w)
C12:0	0.15%	C18:1	18.1%
C14:0	0.55%	C18:2 (n-6)	52.2%
C16:0	7.7%	C18:3 (n-3)	14.7%
C18:0	3.3%		

$$DA = 100 - DD$$

(۲)

۲.۲. تهیه و آنالیز کیتوزان اصلاح‌شده

۲.۲.۲. آزمایش پراکندگی نور دینامیکی و پتانسیل زتا
توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوذلهای کیتوزان-اسید استئاریک و کیتوزان-اسید اولئیک با روش پراکندگی نور دینامیکی (Anton paar-litesizer)، (اتریش) تعیین شد.

اصلاح کیتوزان با اتصال گروه‌های کربوکسیل آزاد اسید استئاریک و اسید اولئیک به گروه‌های آمین آزاد کیتوزان از طریق ترکیب حد واسط EDC طبق روش قبلی ما با تغییر جزئی انجام شد. تغییر جزئی نسبت کیتوزان به اسیدهای چرب بود که در این مطالعه نسبت کیتوزان: اسید چرب ۲:۱ بود [۴].

۳.۲.۲. خواص رئولوژیکی

خواص رئولوژیکی محلول نانوذلهای کیتوزان-اسید استئاریک و کیتوزان-اسید اولئیک در غلظت ۱% (w/v) با استفاده از یک رئومتر (Anton Paar, MCR302، اتریش) موردبررسی قرار گرفت. یک سیستم سیلندر متحدالمرکز برای بررسی رفتار جریان نمونه‌های مختلف استفاده شد. برای بررسی رفتار جریان، نرخ برش به‌صورت خطی از ۱ s تا ۱۰۰ افزایش یافت. همچنین خواص ویسکوالاستیک نمونه‌های مختلف با استفاده از رئومتر مخروط و صفحه (زاویه مخروط ۱ درجه، قطر ۵۰ mm و فاصله ۵۴ μm) اندازه‌گیری شد. برای تمام آزمایش‌ها رئولوژیکی از زمان استراحت ۱۰ min استفاده شد. برای تعیین محدوده ویسکوالاستیک خطی، از آزمون تنش

۱.۲.۲. تجزیه و تحلیل مادون قرمز

برای تأیید تشکیل پیوند بین اسیدهای چرب و کیتوزان از طیف‌سنجی مادون قرمز بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-IR) در محدوده ۶۰۰cm⁻¹ تا ۴۰۰۰cm⁻¹ در دمای ۲۰ °C با یک طیف‌سنج رومیزی (Thermo-AVATAR)، ایالات متحده آمریکا استفاده شد. با استفاده از داده‌های طیف‌سنجی مادون قرمز، درجه داستیلاسیون کیتوزان (DD=82.7%) با استفاده از معادله (۱) [۱۷]، سپس درجه آمیداسیون (DA) کیتوزان‌های اصلاح‌شده با استفاده از معادله ۲ [۱۷] محاسبه گردید.

$$DD = 97.67 - [26.486 * (A_{1634}/A_{3400})] \quad (۱)$$

سوسپانسیون پایدارکننده، مخلوط‌ها در ابتدا به‌وسیله یک مخلوط کننده (IKA T10 Basic، آلمان) با سرعت ۱۲۰۰۰ rpm به مدت ۲ min همگن شد و یک امولسیون با اندازه بزرگ تهیه شد و سپس از یک دستگاه التراسونیک پروب‌دار ۲۰ KHz با قدرت ۵۰٪ به مدت ۳ min (۲ ثانیه خاموش و ۳ ثانیه روشن) برای به‌دست‌آوردن نانو امولسیون استفاده شد. در ادامه، توزیع اندازه قطرات امولسیون با استفاده از DLS (Anton paar-litesizer، اتریش) اندازه‌گیری شد.

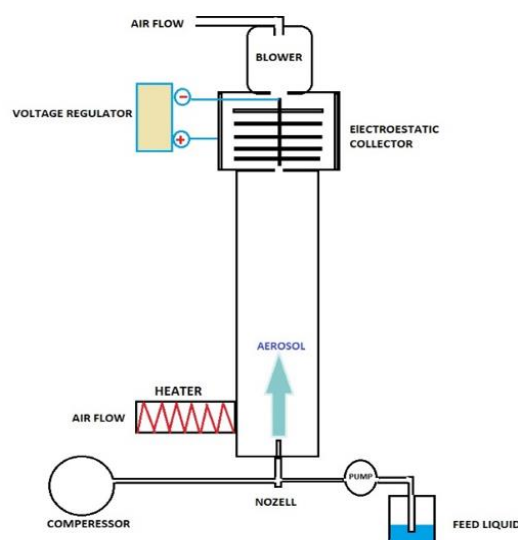
۴.۲. تهیه پودر به‌وسیله خشک‌کن پاششی

پس از تهیه نانو امولسیون‌های پیکرینگ، تزریق نانو امولسیون‌های مختلف از طریق نازل دستگاه خشک‌کن پاششی مجهز به جمع کننده الکترواستاتیک با پارامترهای فرآیند: دمای ورودی 70°C و ولتاژ دستگاه الکترواستاتیک ۲۵ KV انجام شد. نمودار شماتیک خشک‌کن پاششی مورد استفاده در این پژوهش و اجزا مختلف آن در شکل (۱) نشان داده شده است. پودرهای خشک‌شده جمع‌آوری و در ظروف مناسب در فریزر در دمای -21°C تا آزمایش‌های بعدی نگهداری شدند.

سنجی (۰/۱ تا ۱۰۰٪) در فرکانس ثابت ۱۰ rad/s استفاده شد. در ادامه، آزمون فرکانس سنجی در ناحیه ویسکوالاستیک خطی انجام شد و مدول ذخیره‌سازی (G') و مدول اتلاف (G'') در برابر فرکانس رسم شد [۴].

۳.۲. تهیه امولسیون پیکرینگ

نانو امولسیون‌های پیکرینگ روغن شاهدانه در آب ۱٪ (w/v) (فاز روغن) با استفاده از پایدار کننده‌های مختلف کیتوزان-اسید استئاریک و کیتوزان-اسید اولئیک تهیه شدند. لازم به ذکر است که در پژوهش‌های قبلی تخریب قطرات امولسیون و نشت روغن در حین خشک شدن امولسیون مشاهده شده است. برای جلوگیری از نشت روغن می‌توان از ترکیبات آب‌دوست مانند مالتو دکسترین استفاده کرد. مالتو دکسترین یک نشاسته هیدرولیز شده است که از هیدرولیز جزئی نشاسته با اسید و آنزیم‌ها تولید می‌شود و معمولاً به‌عنوان یک ماده دیواره در فرآیند درون‌پوشانی استفاده می‌شود [۱۸]. به همین دلیل، مالتو دکسترین در تمام امولسیون‌ها با نسبت ثابت ذرات بر پایه کیتوزان به مالتو دکسترین ۱:۱ استفاده شد. همچنین نسبت روغن به پایدارکننده (ذرات مبتنی بر کیتوزان و مالتو دکسترین) با ۲:۱ در نظر گرفته شد. پس از افزودن روغن شاهدانه به



شکل (۱) طرح کلی ترسیمی خشک‌کن پاششی مجهز به جمع کننده ذره الکترواستاتیک

Fig 1. Schematic diagram of the spray dryer equipped with an electrostatic collector



۵.۲. ویژگی‌های امولسیون‌های خشک‌شده

۱.۵.۲. قابلیت انحلال مجدد امولسیون‌های خشک‌شده

مقدار مشخصی از پودرهای مختلف ابتدا با تکان دادن ظرف توسط دست (۵ s) به آب مقطر اضافه شد و سپس امولسیون به مدت ۳ min با ۲۵۰ ضربه در دقیقه تکان داده شد و در نهایت اندازه ذرات توسط دستگاه (Anton paar-litesizer DLS، اتریش) اندازه‌گیری شد. شاخص پراکندگی مجدد (RDI) با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد [۱۹].

$$RDI = D / D_0 \quad (3)$$

D_0 برابر D_{50} امولسیون پیکرینگ تازه تهیه‌شده قبل از خشک‌کردن پاششی، D برابر با مقدار متناظر سوسپانسیون پودر پس از خشک‌کردن پاششی می‌باشد.

۵.۵.۲. ارزیابی رنگ

آنالیز رنگ پودرهای مختلف با استفاده از رنگ‌سنج انجام شد. ۳ شاخص رنگی متفاوت در نظر گرفته شد، مقادیر a^* ، b^* برای سه مکان مختلف در هر نمونه ثبت شد.

۶.۲. تجزیه تحلیل آماری

میانگین و انحراف معیار آزمون‌های مربوط به اندازه‌گیری قطرات امولسیون‌های اولیه و ثانویه و همچنین ارزیابی شاخص‌های رنگی پودرها با ۳ تکرار، با استفاده از نرم‌افزار Microsoft Excel محاسبه شد. همچنین آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای ارزیابی معنی‌داری تفاوت‌ها در سطح معنی‌داری ۵٪ با استفاده از نرم‌افزار SPSS 25 انجام شد.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. ویژگی‌های نانوذله کیتوزان

۱.۱.۳. آزمون ATR

در این پژوهش، زنجیره‌های کیتوزان از طریق واسطه EDC به اسید استئاریک و اسید اولئیک متصل شدند. برای بررسی تشکیل پیوند بین کیتوزان و اسیدهای چرب از طیف IR استفاده شد که نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده است. شکل (a-2) طیف IR کیتوزان را نشان می‌دهد. طبق شکل (a-2)، پیک مشاهده‌شده در 1149 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن COC یا C-O، پیک 1060 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O، پیک 1415 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H است. پیک 1584 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C=O، پیک 2841 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-H و CH_2 ، پیک 3274 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH می‌باشد؛ که ساختار معمولی در کیتوزان هستند [۲].

شکل (b-2) مربوط به طیف اسید استئاریک است، پیک مشاهده‌شده در 1462 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH گروه کربوکسیلیک، پیک 1691 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O و پیک‌های 2842 cm^{-1} و 2909 cm^{-1} مربوط

۲.۵.۲. بررسی مورفولوژی پودرهای خشک‌شده

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) برای بررسی مورفولوژی و ترکیب عنصری پودرها استفاده شد. قبل از تصویربرداری از نمونه‌ها، تمام پودرها با یک‌لایه نازک طلا پوشانده شدند و سپس نمونه‌ها توسط دستگاه (Zeiss، آلمان) عکس‌برداری شدند. افزونه EDX (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس) متصل به دستگاه FESEM برای تعیین ترکیب عنصری (C و O) روی سطح پودرها استفاده شد.

۳.۵.۲. تجزیه و تحلیل پراش پرتوایکس

ساختار پودرهای مختلف با پراش پرتوایکس PHILIPS- (XRD) (PW1730، هلند) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌ها با ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA انجام شد.

۴.۵.۲. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

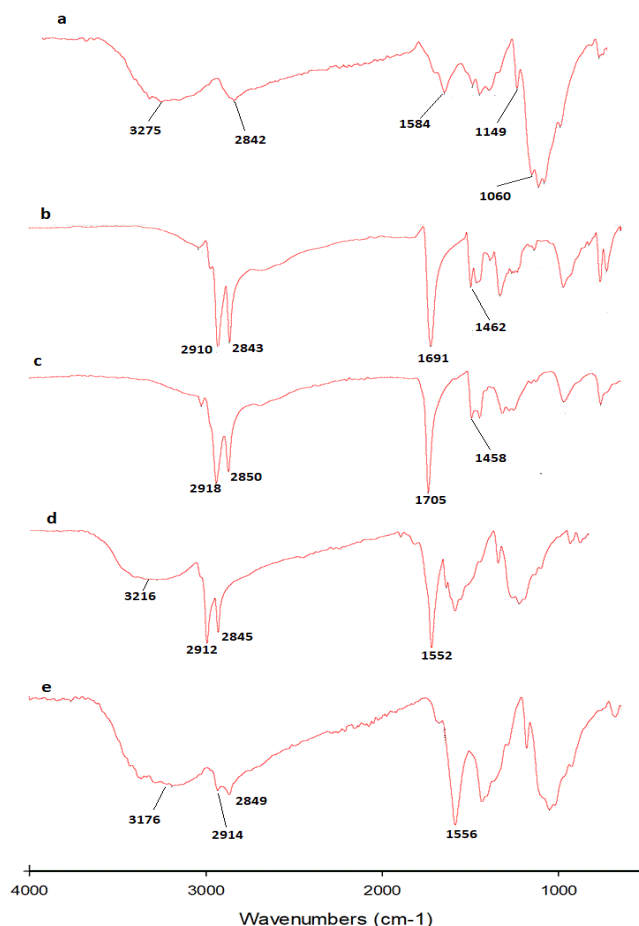
به منظور بررسی پایداری اکسیداتیو نمونه‌های پودری، روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) دستگاه INNUNO 500 (BL، چین) تحت شرایط غیر دما ثابت با محدوده دمایی 50°C تا 250°C با سرعت دمای 10°C در دقیقه و سرعت جریان هوا 50 mm/min استفاده شد.

پیک‌ها بسیار بیشتر از پیک مشاهده‌شده در همان ناحیه در طیف کیتوزان است که می‌تواند ناشی از واکنش بین کیتوزان و اسیدهای چرب باشد. همچنین در طیف‌های مربوط به نانوذلهای کیتوزان مشابه طیف اسید استتاریک و اسید اولئیک دو پیک در ناحیه 2900 cm^{-1} مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه در طیف اسیدهای چرب، دو پیک در ناحیه 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های CH_2 است، می‌توان نتیجه گرفت که زنجیره‌های هیدروکربنی اسیدهای چرب در ساختار نانوذلهای کیتوزان وجود دارد. این نتایج نشان می‌دهد که پیوندهای آمیدی بین کیتوزان و اسیدهای چرب به‌خوبی شکل گرفته است. همچنین، DA نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک به ترتیب ۴۴ و ۳۵ است.

به ارتعاشات کششی CH و CH_2 است؛ که ساختار رایج در اسید استتاریک هستند [۵].

شکل (c-2) مربوط به طیف اسید اولئیک است. پیک مشاهده‌شده در 1457 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی CH گروه کربوکسیلیک است، پیک مشاهده‌شده در 1704 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O است که ساختار رایج اسید اولئیک است [۲۰].

شکل (d-2) و (e-2) به ترتیب طیف نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک را نشان می‌دهد. در هر دو طیف، یک پیک در ناحیه حدود 1550 cm^{-1} مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به ارتعاشات گروه‌های آمیدی مربوط به پیوندهای آمیدی، یعنی آمین استیل [۲۱] و همچنین نتیجه پیوندهای آمیدی جدید ناشی از واکنش بین کیتوزان و اسیدهای چرب مختلف نسبت داد. شدت این

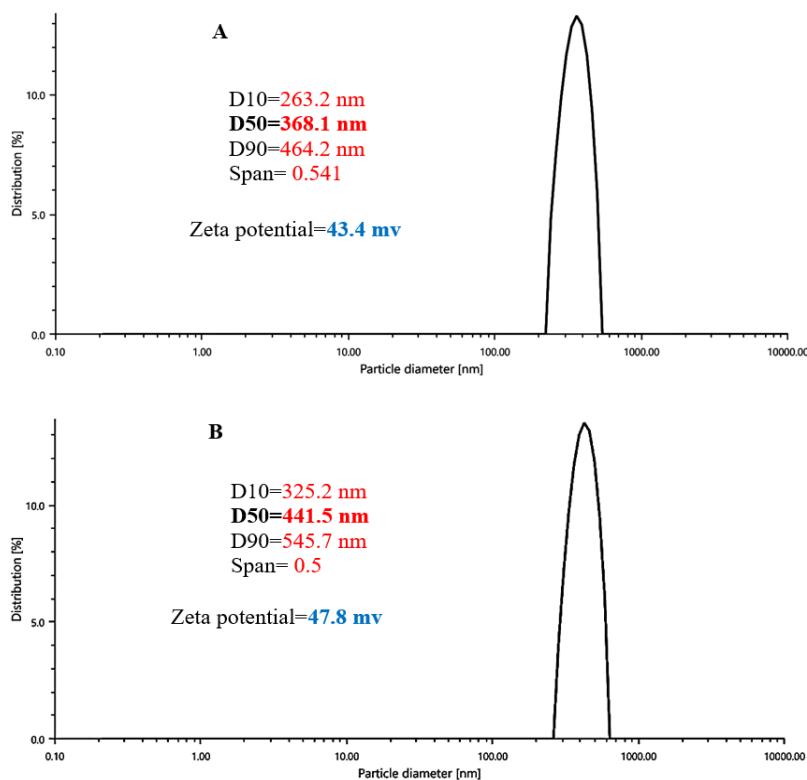


شکل (۲) طیف IR مربوط به کیتوزان (a)، اسید استتاریک (b)، اسید اولئیک (c)، کیتوزان-اسید استتاریک (d) و کیتوزان-اسید اولئیک (e)

Fig 2. IR spectra related to CS (a), SA (b), oleic acid (c), CS-SA (d) and CS-OA (e)

اسید استتاریک نسبت به نانوذلهای کیتوزان-اسید اولئیک باشد که به تجمع بهتر گروه‌های آب‌گریز در مرکز ذرات منجر شده است. آنالیز پتانسیل زتا روشی برای تعیین بار سطحی نانو ذرات در سوسپانسیون‌ها است. نانو ذرات دارای بار سطحی هستند که می‌توانند لایه‌نازکی از یون‌های دارای بار مخالف را به سطح خود جذب کنند. بزرگی پتانسیل زتا پایداری کلئیدی را پیش‌بینی می‌کند [۲۳]. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک و به ترتیب دارای پتانسیل زتا مثبت 43.4 mV و 47.8 mV بودند. پتانسیل زتا بالاتر نانوذلهای کیتوزان-اسید اولئیک احتمالاً به DA کمتر نانوذلهای کیتوزان-اسید اولئیک نسبت به نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک مربوط می‌شود که منجر به حضور گروه‌های مثبت بیشتری در سطح ذرات شده است.

۲.۱.۳. اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوذلهای کیتوزان
 شکل (۳) اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود اندازه ذرات (D50) نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک کمتر از 500 nm بوده است. همچنین کمترین اندازه ذرات مربوط به نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک بود. این نتیجه احتمالاً به دلیل وجود پیوند دوگانه در ساختار اسید اولئیک است که باعث می‌شود زنجیره هیدروکربنی اسید اولئیک برخلاف اسید استتاریک غیرخطی باشد [۲۲]. ساختار غیرخطی اسید اولئیک احتمالاً سبب می‌شود که رشته‌های نانوذلهای کیتوزان-اسید اولئیک به خوبی به هم نزدیک نشوند؛ بنابراین ساختار نانوذلهای کیتوزان-اسید اولئیک کمی بزرگ‌تر از نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک است. این تفاوت همچنین می‌تواند به دلیل DA بالاتر نانوذلهای کیتوزان-



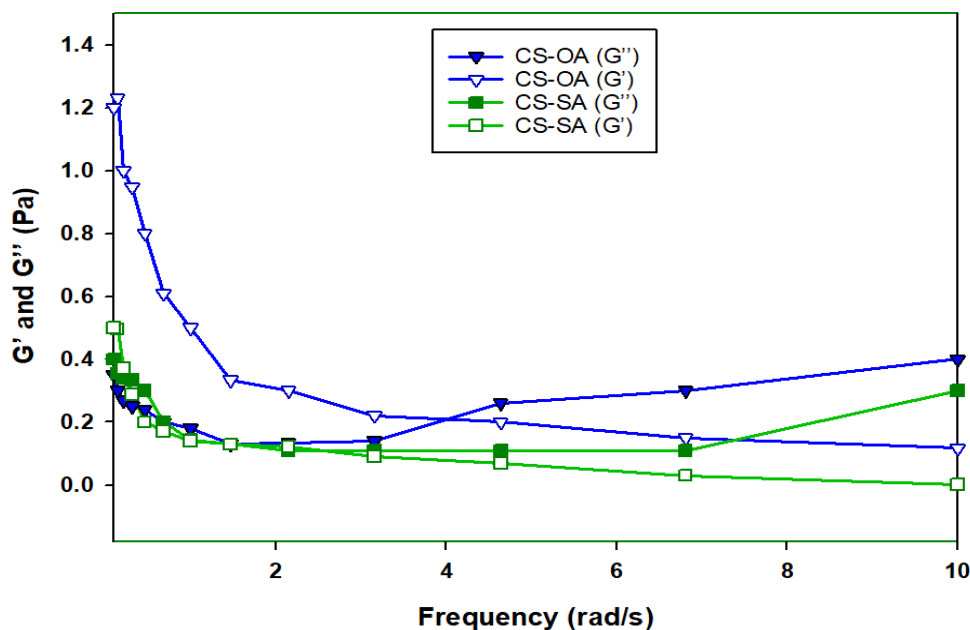
شکل (۳) اندازه ذره و پتانسیل زتا نانوذلهای کیتوزان-اسید استتاریک (A) و کیتوزان-اسید اولئیک (B)
Fig 3. Particle size and zeta potential of CS-SA (A) and CS-OA (B) nanogels

۳.۱.۳. خواص رئولوژیکی

منجر به تجمع بهتر رشته‌های کیتوزان و تشکیل نانو ذرات می‌شود، در نتیجه برهمکنش بین رشته‌ها و ویسکوزیته را کاهش می‌دهد.

نتایج تغییرات مدول ذخیره‌سازی (G') و مدول اتلاف (G'') محلول‌های مختلف در شکل (۴-ب) نشان داده شده است. مدول ذخیره‌سازی (G') مقدار انرژی قابل بازیافت ذخیره شده در مواد را نشان می‌دهد که برای مواد الاستیک بالا است. در حالی که مدول اتلاف (G'') به مقدار انرژی از دست رفته در مواد مربوط می‌شود که برای مواد ویسکوز زیاد است. برای یک ژل ایده‌آل که رفتار الاستیک از خود نشان می‌دهد، انتظار می‌رود مقدار $G'' > G'$ باشد [۲۵]. همان‌طور که در شکل (۴-ب) نشان داده شده است. در هر دو محلول کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک در فرکانس‌های پایین G' بزرگ‌تر از G'' است که در مورد محلول کیتوزان-اسید اولئیک مشهودتر است. با افزایش فرکانس، G'' در هر دو محلول کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک بالاتر از G' است. این نتایج نشان می‌دهد که یک ساختار ژل مانند ضعیف در هر دو محلول کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک تشکیل شده است.

در ادامه، ویسکوزیته و رفتار ویسکوالاستیک نانوژل‌های کیتوزان مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۴-ا)، مشاهده می‌شود که در هر دو نانوژل کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک رفتار شبه پلاستیک رقیق شونده با برش (در نرخ‌های برشی پایین وجود دارد؛ اما در نرخ‌های برشی بالا رفتار نیوتنی دیده می‌شود. رفتار رقیق شونده با برش به دلیل جهت‌گیری زنجیره با جهت جریان است که کشش منطقه‌ای را کاهش می‌دهد [۲۴]. این نتایج نشان می‌دهد که یک ساختار ژل مانند ضعیف برای نانوژل‌های کیتوزان-اسید استتاریک و کیتوزان-اسید اولئیک ایجاد شده است. همچنین با توجه به شکل (۴-ا)، مشاهده می‌شود که ویسکوزیته نانوژل کیتوزان-اسید اولئیک بیشتر از نانوژل کیتوزان-اسید استتاریک است. ویسکوزیته کمتر محلول نانوژل کیتوزان-اسید استتاریک نسبت به محلول نانوژل کیتوزان-اسید اولئیک احتمالاً به دلیل DA بالاتر نانوژل کیتوزان-اسید استتاریک نسبت به نانوژل کیتوزان-اسید اولئیک است. DA بالاتر نانوژل‌های کیتوزان-اسید استتاریک آب‌گریزی رشته‌های کیتوزان را افزایش می‌دهد که احتمالاً



شکل (۴) ویسکوزیته به عنوان تابعی از نرخ برش (a) و پایش فرکانس (b) برای محلول‌های ۱٪ نانوژل‌های مختلف
Fig 4. Viscosity as a function of shear rate (a) and frequency scanning (b) for 1% solutions of various nanogels

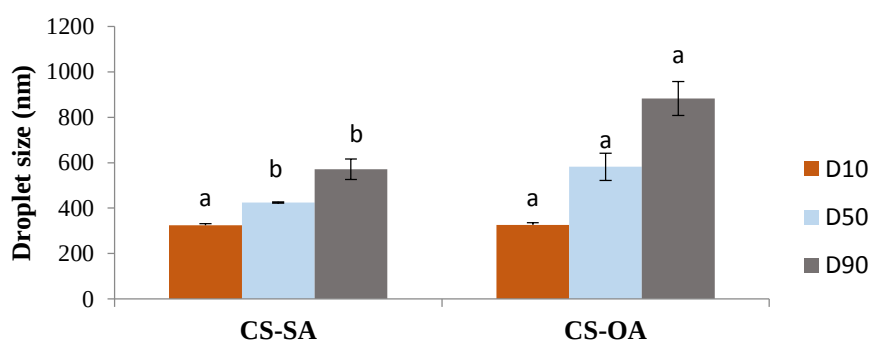
ویسکوزیته مربوط می‌شود؛ اما در مورد امولسیون‌های پایدار شده با نانوذله کیتوزان-اسید استتاریک پایداری، بیشتر براساس جذب ذرات روی سطح قطرات امولسیون است.

۳.۲. انحلال مجدد پودر امولسیون‌ها

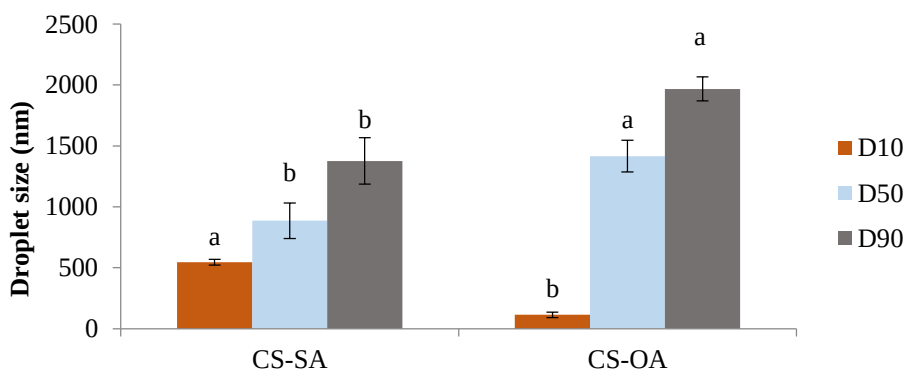
در ادامه تحقیق، امولسیون‌های روغن شاهدانه در آب به‌وسیله نانوذله‌های کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین و کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین پایدار شدند و سپس با استفاده از یک دستگاه خشک‌کن پاششی مجهز به جمع‌کننده الکترواستاتیک خشک شدند. اندازه قطرات امولسیون‌های اولیه و همچنین پس از انحلال مجدد پودرها در آب اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است.

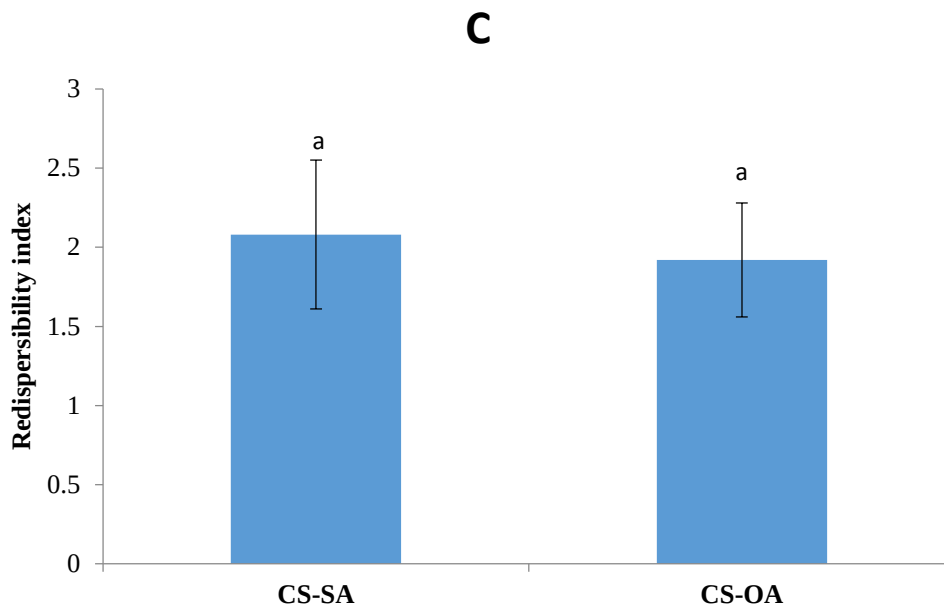
لازم به ذکر است که مطالعات قبلی دو مکانیسم اصلی را برای پایداری امولسیون‌های پیکرینگ با ذرات جامد شناسایی کرده‌اند: مکانیسم اول شامل جذب ذرات جامد به سطح مشترک قطرات امولسیون و تشکیل یک‌لایه ضخیم است که از انعقاد قطرات با ایجاد یک فضای ممانعت‌کننده جلوگیری می‌کند. مکانیسم دوم از طریق تعامل ذره-ذره است که امولسیون‌های پیکرینگ را پایدار می‌کند. به عبارت دیگر، با برهمکنش بین ذرات، یک شبکه سه‌بعدی در یک‌فاز پیوسته تشکیل می‌شود که باعث افزایش ویسکوزیته و پایداری قطرات امولسیون می‌شود [۲۶]. بر اساس این نتایج می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که در مورد امولسیون‌هایی که توسط نانوذله کیتوزان-اسید اولئیک پایدار می‌شوند، احتمالاً پایداری امولسیون، بیشتر به افزایش

A



B





شکل (۵) اندازه قطرات امولسیون‌های اولیه روغن شاهدانه در آب (A) و امولسیون‌های پودر شده مجدداً انحلال یافته (B) و همچنین شاخص انحلال‌پذیری مجدد (C). حروف a-c نشان‌دهنده اهمیت تفاوت توزیع‌ها است ($p \leq 0.05$).

Fig 5. Droplet size of initial hempseed oil-in-water emulsions (A) and re-dispersed powdered emulsions (B) as well as re-dispersibility index (C). The letters a-c indicate significantly different distributions ($P \leq 0.05$)

(۵-B) نشان می‌دهد که برای هر دو نمونه اندازه قطرات در حالت پراکندگی مجدد از امولسیون‌های اولیه بزرگ‌تر بود. به‌منظور بررسی بهتر تفاوت در قابلیت پخش مجدد پودرهای به‌دست‌آمده از امولسیون‌های مختلف، RDI محاسبه شد که نتایج آن در شکل (۵-C) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۵-C) مشاهده می‌شود که تفاوت معنی‌داری ($p > 0.05$) بین نمونه‌ها وجود ندارد. علاوه‌براین، برای هر دو نمونه، RDI بیشتر از ۱/۵ بود که نشان می‌دهد پودرها به‌طور کامل به امولسیون اولیه تبدیل نمی‌شوند. RDI نزدیک به ۱ نشان می‌دهد که امولسیون تبدیل به پودر شده می‌تواند به‌طور کامل پس از اضافه کردن مجدد آب به امولسیون اولیه بازیابی شود و RDI بیشتر از ۱/۵ نشان می‌دهد که پودر نمی‌تواند به‌طور کامل به امولسیون اولیه بازیابی شود. همچنین، RDI بالاتر از ۱/۵ به این معنی است که ادغام قطرات امولسیون در طول خشک‌کردن پاششی رخ داده است [۲۷، ۱۹].

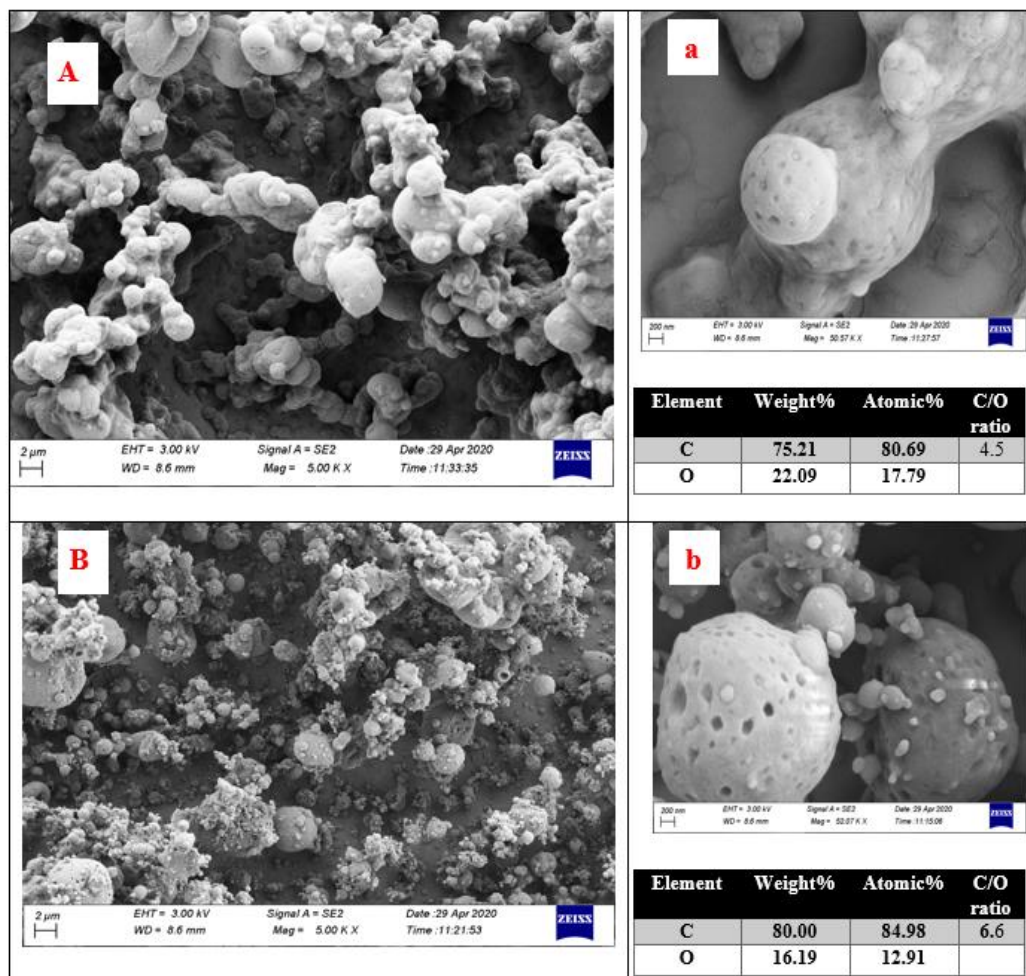
همان‌طور که در شکل (۵-A) نشان داده شده است، D_{50} امولسیون پیکرینگ اولیه پایدار شده توسط کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین بیشتر از امولسیون پیکرینگ پایدار شده توسط کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین است. تفاوت در اندازه قطرات امولسیون‌های اولیه را می‌توان با نوع مکانیسم پایداری توضیح داد. همان‌طور که در نتایج شکل (۴) نشان داده شده است، مکانیسم اصلی پایداری امولسیون پایدار شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین احتمالاً از طریق افزایش ویسکوزیته بوده است؛ اما در امولسیون تثبیت‌شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین جذب نانو ذرات بر روی سطح قطرات روغن، غالب بوده است. همچنین مطابق شکل (۴) مشاهده می‌شود که ویسکوزیته کیتوزان-اسید اولئیک بیشتر از کیتوزان-اسید استتاریک بوده است. ویسکوزیته بالاتر محلول کیتوزان-اسید اولئیک احتمالاً از ریزتر شدن قطرات روغن توسط نیروی برشی همزن جلوگیری کرده است؛ که با نتایج مطالعات قبلی مطابقت داشت [۴، ۳]. علاوه بر این، نتایج شکل‌های (۵-A) و

۳.۳. مشخصات امولسیون‌های پودر شده

۱.۳.۳. مورفولوژی پودر

از آنجایی که SEM اطلاعات مهمی در مورد مورفولوژی ذرات ارائه می‌دهد، این روش معمولاً برای بررسی پودرها استفاده

می‌شود. مورفولوژی ذرات تهیه‌شده توسط خشک‌کردن پاششی به شرایط خشک‌کردن و ویژگی‌های خوراک ورودی بستگی دارد [۱۴].



شکل (۶) تصاویر امولسیون‌های پودر شده با مواد دیواره مختلف و آنالیز عنصری سطح ذرات: کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین (A,a)، کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکسترین (B,b)

Fig 6. SEM images of powdered emulsions with different wall materials: CS-OA/MD (A, a) CS-SA/MD (B, b) and elemental analysis on the surface of particles

داده‌شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین احتمالاً به نوع مکانیسم پایداری در امولسیون‌های اولیه مربوط می‌شود. با توجه به نتایج ویسکوزیته نانوذرها می‌توان گفت که مکانیسم غالب در پایداری امولسیون‌های پایدار شده با کیتوزان-اسید اولئیک به دلیل افزایش ویسکوزیته است. با توجه به این نکته، این امکان وجود دارد که در فرآیند

مطابق شکل (۶)، همجوشی ذرات در هر دو نمونه مشهود است، اما این همجوشی بیشتر در روغن‌های شاهدانه با پوشش کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین است. علاوه بر این، ساختارهای کروی در مورد دیواره کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین به خوبی شکل نگرفته است. دلیل عدم وجود ساختارهای کروی خوب در روغن شاهدانه پوشش

اتمایزر اولتراسونیک و هیتر مخصوص، تجاری سازی بالقوه آن امکان پذیر است.

نتایج شکل (۶) همچنین نشان می دهد که روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین تخلخل بیشتری نسبت به روغن های پوشش داده شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین دارد. وجود منافذ در ساختار ذرات می تواند باعث تبادل گازها و نشت روغن به سطح شود که می تواند باعث ناپایداری ترکیبات حساس به اکسیژن شود. وجود منافذ در سطح ذرات می تواند یک ویژگی منفی برای پودرهای حاوی ترکیبات حساس به اکسیداسیون باشد. به طور کلی، نتایج بخش مورفولوژی نشان داد که اگرچه با استفاده از اسیدهای چرب اشباع شده مانند اسید استتاریک در ساختار کیتوزان، می توان به ذرات کوچک تر و کروی تر دست یافت، اما با این وجود می تواند سبب ناپایداری ترکیبات حساس به اکسیژن شود.

نتایج آنالیز عنصری سطح پودرهای مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۶) مشاهده می شود که نسبت C/O بر روی سطح ذرات تهیه شده با پوشش کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین (۶,۶) بیشتر از آن که از پوشش کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین (۴,۵) است. لازم به ذکر است که با توجه به فرمول شیمیایی تری گلیسیریدها (جزء اصلی روغن ها)، کیتوزان و مالتودکسترین می توان گفت که نسبت C/O در روغن ها بیشتر از کیتوزان و مالتودکسترین است؛ بنابراین، نسبت بالاتر C/O در سطح پودرهای مربوط به روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین در مقایسه با روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین احتمالاً به دلیل وجود روغن بیشتر در سطح آن است. این نتیجه با ساختار متخلخل تر روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین در مقایسه با نمونه دیگر مطابقت دارد؛ بنابراین، نتایج آنالیز عنصری نشان می دهد که احتمالاً در مورد پودرهای حاوی کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین نشت روغن بیشتری وجود دارد.

خشک کردن امولسیون های پایدار شده با کیتوزان-اسید اولئیک، زنجیره های کیتوزان با یکدیگر برخورد داشته و باعث همجوشی بیشتر قطرات شده اند.

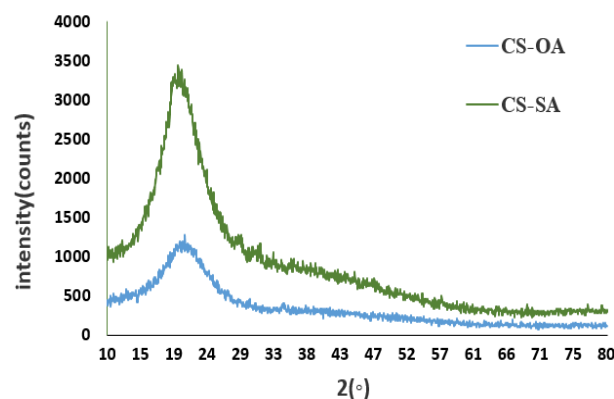
با توجه به شکل (۶) مشاهده می شود که روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین در مقایسه با روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین دارای ساختار کروی تر و با اندازه کوچک تر می باشد. همچنین، در مورد پوشش کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین ذرات با اندازه کوچک تر از میکرون بیشتری در مقایسه با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین مشاهده می شود. این تفاوت احتمالاً مربوط به تفاوت در مکانیسم پایداری امولسیون های اولیه است. در فرآیند خشک کردن پاششی، دستیابی به ساختارهای کروی از مزایای بیشتری نسبت به سایر اشکال ساختاری برخوردار است. مزیت شکل ذرات کروی نسبت به سایر اشکال به دلیل حداقل مساحت سطح است، به این معنی که مواد دیواره کمتری برای پوشش مورد نیاز است [۲۸]. این نتایج نشان می دهد که پوشش حاوی کیتوزان-اسید استتاریک موفق تر از کیتوزان-اسید اولئیک در دستیابی به ذرات کوچک تر و کروی تر است؛ بنابراین می توان بیان کرد که اصلاح ساختار کیتوزان با اسیدهای چرب اشباع و استفاده از آن به عنوان پوشش می تواند باعث ایجاد ساختارهای کروی تر و کوچک تر شود.

پژوهش های قبلی نشان داده است که خشک کن های پاششی مرسوم نمی توانند ذرات با اندازه کوچک تر از $2 \mu m$ تولید کنند. نبود ذرات با اندازه کوچک تر از $2 \mu m$ به دلیل جمع کننده سیکلون مورد استفاده در خشک کن های پاششی مرسوم است. یک جمع کننده سیکلونی نمی تواند ذرات زیر $2 \mu m$ را جمع آوری کند. از سوی دیگر، اگرچه نانو خشک کن های پاششی اندازه ذرات را به حدود $0.5 \mu m$ کاهش داده اند اما اندازه ذرات بزرگ تر از $1 \mu m$ نیز در برخی پژوهش ها گزارش شده است [۱۶، ۱۴]. نتایج پژوهش حاضر به خوبی نشان داد که اندازه ذرات کمتر از میکرون با استفاده از خشک کن پاششی مجهز به جمع کننده الکترواستاتیک امکان پذیر است که به دلیل پیچیدگی کمتر این نوع خشک کن نسبت به نانو خشک کن های پاششی مجهز به

۲.۳.۳. آنالیز XRD

نشان داده شده است. به عنوان یک قاعده کلی، مواد کریستالی به دلیل شکل منظم آنها، پیک‌های تند و نوک‌تیز را نشان می‌دهند، در حالی که مواد آمورف به دلیل شکل نامنظم خود، پیک‌های پهن‌تری را نشان می‌دهند [۲۹].

آنالیز پراکنش اشعه ایکس برای پودرهای مختلف برای تعیین خواص کریستالی پودرها انجام شد. تعیین خواص ساختاری نمونه‌ها از طریق آنالیز XRD برای ارزیابی پایداری ذرات مهم است. نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها در شکل (۷)



شکل (۷) الگوی XRD پودرهای خشک‌شده پاششی با مواد دیواره مختلف: (کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین و کیتوزان-استتاریک اسید/مالتودکسترین)

Fig 7. XRD pattern of spray-dried powders with different wall materials: (CS-OA/MD and CS-SA/MD).

همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است، شدت پیک در ۲۲ درجه برای روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک بیشتر از شدت پیک نمونه دیگر است. این نتیجه نشان می‌دهد که روغن شاهدانه درون پوشانی شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین کریستالیزه بیشتری نسبت به پودر دیگر دارد. کاهش در کریستالیزه نشان‌دهنده کاهش برهمکنش‌های بین‌مولکولی است [۳۰]؛ بنابراین می‌توان گفت که اصلاح ساختار کیتوزان با اسیدهای چرب اشباع در مقایسه با اسیدهای چرب غیراشباع باعث برهمکنش بیشتر مواد دیواره با روغن می‌شود.

منحنی‌های DSC روغن شاهدانه درون پوشانی شده با پوشش‌های مختلف در شکل (۸) نشان داده شده است. T_{on} برای روغن شاهدانه درون پوشانی با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین و کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین به ترتیب $182/9^{\circ}\text{C}$ و $172/9^{\circ}\text{C}$ محاسبه شد. پایداری اکسیداتیو روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین کمتر از کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین بود. این نتیجه را می‌توان با مورفولوژی سطح ذرات توجیه کرد. شکل (۶) نتایج تصاویر SEM نشان داد که ذرات مربوط به روغن شاهدانه پوشش

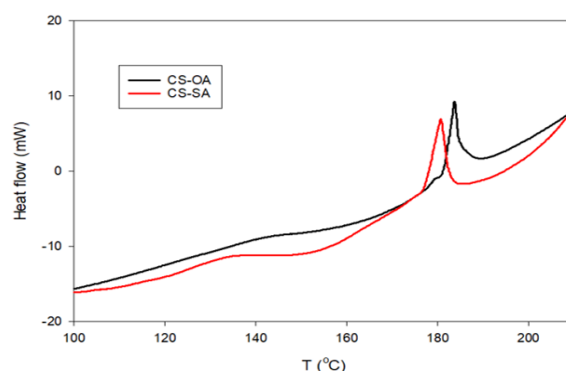
همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است، شدت پیک در ۲۲ درجه برای روغن شاهدانه پوشش داده شده با کیتوزان-اسید استتاریک بیشتر از شدت پیک نمونه دیگر است. این نتیجه نشان می‌دهد که روغن شاهدانه درون پوشانی شده با کیتوزان-اسید استتاریک/مالتودکسترین کریستالیزه بیشتری نسبت به پودر دیگر دارد. کاهش در کریستالیزه نشان‌دهنده کاهش برهمکنش‌های بین‌مولکولی است [۳۰]؛ بنابراین می‌توان گفت که اصلاح ساختار کیتوزان با اسیدهای چرب اشباع در مقایسه با اسیدهای چرب غیراشباع باعث برهمکنش بیشتر مواد دیواره با روغن می‌شود.

۳.۳.۳. پایداری اکسیداتیو

Martinez-Monteagudo و همکاران، Ulkowski و همکاران [۳۲،۳۱] نشان دادند که سیگنال DSC در محدوده دمایی 100°C تا 250°C اساساً مربوط به اکسیداسیون است. در حالی که تغییرات بالاتر از این محدوده دما به تجزیه

داده شده با کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکسترین تخلخل بیشتری دارند. تخلخل بیشتر احتمال بیشتری برای افزایش

نشت روغن و در نتیجه کاهش پایداری اکسیداتیو روغن شاهدانه دارد.



شکل (۸) منحنی های DSC روغن شاهدانه درون پوشانی شده با مواد دیواره مختلف: کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین و کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکسترین

Figure 8. DSC curves of hempseed oil encapsulated with different wall materials: (CS-SA/MD and CS-OA/MD).

خشک است زیرا بر پذیرش مشتری و ارزش تجاری محصولات تأثیرگذار می باشد. علاوه بر این، فرایند خشک کردن می تواند بر رنگ محصول نهایی تأثیر بگذارد، بنابراین تعیین این پارامتر برای محصولات خشک بسیار مهم است. جدول (۲) نتایج اندازه گیری شاخص های رنگی پودرهای به دست آمده را با مقادیر پارامترهای رنگ سنجی L^* , a^* , b^* نشان می دهد. در سیستم رنگی CIELab، مقادیر a^* نشان دهنده رنگ از قرمز (+) تا سبز (-)، مقادیر b^* نشان دهنده تغییر رنگ از زرد (+) تا آبی (-) است و مقادیر L^* نشان دهنده میزان روشنایی است.

علاوه بر این، یافته های کارهای قبلی نشان داده است که در خشک کن های پاششی مرسوم، دمای ورودی از 120°C تا 220°C متغیر است. دماهای بالاتر می تواند اثرات مضر بر روی ترکیبات حساس به حرارت مانند اسیدهای چند غیراشباع داشته باشد. دمای ورودی خشک کن پاششی مورد استفاده در کار حاضر 70°C بود که تقریباً مشابه دمای ورودی استفاده شده در نانو خشک کن پاششی است [۳۵، ۱۶، ۱۴]. دمای پایین استفاده شده در خشک کن مورد استفاده در کار حاضر می تواند یک مزیت در حفظ ترکیبات حساس به حرارت باشد.

۴.۳.۳. ارزیابی رنگ

رنگ یکی از مهم ترین شاخص های کیفیت محصولات

جدول (۲) آنالیز رنگ روغن شاهدانه درون پوشانی شده با مواد دیواره مختلف

Table 2. Color analysis of hempseed oil encapsulated with different wall materials

پوشش Coating	L^*	a^*	b^*
CS-SA	67.52 ± 6.45^a	-2.26 ± 0.62^a	6.5 ± 0.66^a
CS-OA	71.46 ± 11.57^a	0.08 ± 0.67^b	3.05 ± 0.65^b

حروف a-b معنی داری در سطح ۵٪ را نشان می دهد

The Letters a-b indicate significance at the 5% level

۴. نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که اصلاح کیتوزان با اسیدهای چرب با اشباعیت مختلف می‌تواند بر تشکیل نانو ذرات کیتوزان تأثیر بگذارد. اصلاح کیتوزان با اسید چرب اشباع (اسید استئاریک) منجر به تشکیل ذرات کوچک‌تر و همچنین کاهش ویسکوزیته در مقایسه با کیتوزان اصلاح‌شده با اسید چرب غیراشباع (اسید اولئیک) شد. همچنین، نوع اسید چرب متصل به کیتوزان از نظر اشباعیت می‌تواند بر خواص پوششی کیتوزان برای درون‌پوشانی روغن شاهدانه تأثیر بگذارد. یافته‌ها نشان داد که روغن شاهدانه درون‌پوشانی شده با کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین، اگرچه از نظر اندازه کوچک‌تر بود اما تخلخل بیشتری نسبت به روغن درون‌پوشانی شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکستترین داشت. همچنین، روغن شاهدانه درون‌پوشانی شده با کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین در مقایسه با روغن درون‌پوشانی شده با کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکستترین، کریستالیت‌ها بیشتر اما پایداری اکسیداتیو کمتری داشت. این نتایج نشان داد که نوع اسید چرب متصل به زنجیره‌های کیتوزان از نظر اشباعیت می‌تواند بر ویژگی‌های کیتوزان برای درون‌پوشانی تأثیر بگذارد و اندازه ذرات کوچک‌تر از میکرون با استفاده از خشک‌کن پاششی مجهز به جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک امکان‌پذیر است. با این حال، در تحقیقات آینده اندازه کوچک‌تر ذرات و نشت روغن کمتر را می‌توان با بهینه‌سازی فرمولاسیون دیواره و شرایط فرآیند به دست آورد.

تفاوت معنی‌داری ($p > 0.05$) بین پودرها از نظر L^* وجود ندارد جدول (۱) اما باین وجود، از نظر a^* و b^* بین پودر حاوی کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین و کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکستترین تفاوت معنی‌داری ($p \leq 0.05$) وجود دارد. مقدار منفی بزرگ‌تر a^* برای پودر تهیه‌شده با کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین نشان‌دهنده سبزرتر بودن سطح این پودرها نسبت به پودر دیگر است. همچنین مقدار b^* نشان می‌دهد که زردی پودرهای حاوی کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین کمتر از پودرهای دیگر است. لازم به ذکر است که رنگ روغن شاهدانه مورد استفاده در این تحقیق به دلیل روش تولید (پرس سرد) سبز بود. این تفاوت رنگ بین پودر حاوی کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین و کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکستترین احتمالاً به دلیل وجود روغن شاهدانه بیشتر در سطح پودرهای حاوی کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین نسبت به پودر حاوی پوشش کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکستترین است. این نتیجه با تصاویر SEM و آنالیز عنصری پودرها مطابقت دارد که وجود منافذ و نسبت C/O بالاتر روی سطح پودرهای حاوی کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین را نشان می‌دهد. وجود منافذ بیشتر روی سطح پودرهای تهیه‌شده با کیتوزان-اسید استئاریک/مالتودکستترین نسبت به کیتوزان-اسید اولئیک/مالتودکستترین احتمالاً باعث نشت بیشتر روغن شاهدانه شده و رنگ پودرها را به حالت سبزرتر تغییر داده است.

منابع

- [1] Hadian, M., Rajaei, A., Mohsenifar, A., & Tabatabaei, M. (2017). Encapsulation of Rosmarinus officinalis essential oils in chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antibacterial activity in beef cutlet against Salmonella typhimurium during refrigerated storage. *LWT*, 84, 394-401.
- [2] Rajaei, A., Hadian, M., Mohsenifar, A., Rahmani-Cherati, T., & Tabatabaei, M. (2017). A coating based on clove essential oils encapsulated by chitosan-myristic acid nanogel efficiently enhanced the shelf-life of beef cutlets. *Food Packag. Shelf Life*, 14, 137-145.
- [3] Atarian, M., Rajaei, A., Tabatabaei, M., Mohsenifar, A., & Bodaghi, H. (2019). Formulation of Pickering sunflower oil-in-water emulsion stabilized by chitosan-stearic acid nanogel and studying its oxidative stability. *Carbohydr. Polym.*, 210, 47-55.
- [4] Hosseini, E., Rajaei, A., Tabatabaei, M., Mohsenifar, A., & Jahanbin, K. (2020). Preparation of Pickering flaxseed oil-in-water emulsion stabilized by chitosan-myristic acid nanogels and investigation of its oxidative stability in presence of clove essential oil as antioxidant. *Food Biophysics*, 15(2), 216-228.



- [5] Hosseini, R. S., & Rajaei, A. (2020). Potential Pickering emulsion stabilized with chitosan-stearic acid nanogels incorporating clove essential oil to produce fish-oil-enriched mayonnaise. *Carbohydr. Polym.*, 241, 116340.
- [6] Rajaei, A., Shahbazi, N., Tabatabaei, M., Mohsenifar, A., & Bodaghi, H. (2020). Impact of chitosan-capric acid nanogels incorporating thyme essential oil on stability of pomegranate seed oil-in-water Pickering emulsion. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*.
- [7] Yusuf, K. A., Olaniyan, A. M., Atanda, E. O., & Sulieman, I. A. (2014). Effects of heating temperature and seed condition on the yield and quality of mechanically expressed groundnut Oil. *Int. J. Eng. Technol.*, 2(7), 73-78.
- [8] Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 5(4), 169-186.
- [9] Dijkstra, A. J., & Segers, J. C. (2007). Production and refining of oils and fats. *The Lipid Handbook with CD-ROM*, 143-262.
- [10] Zhang, X., Li, Y., Li, J., Liang, H., Chen, Y., Li, B. ... & Liu, S. (2022). Edible oil powders based on spray-dried Pickering emulsion stabilized by soy protein/cellulose nanofibrils. *LWT*, 154, 112605.
- [11] Esparza, Y., Ngo, T. D., & Boluk, Y. (2020). Preparation of powdered oil particles by spray drying of cellulose nanocrystals stabilized Pickering hempseed oil emulsions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 598, 124823.
- [12] Singh, C. K. S., Lim, H. P., Tey, B. T., & Chan, E. S. (2021). Spray-dried alginate-coated Pickering emulsion stabilized by chitosan for improved oxidative stability and in vitro release profile. *Carbohydr. Polym.*, 251, 117110.
- [13] Jafari, S. M., Assadpoor, E., Bhandari, B., & He, Y. (2008). Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Int. Food Res. J.*, 41(2), 172-183.
- [14] Arpagaus, C., Collenberg, A., Rütli, D., Assadpour, E., & Jafari, S. M. (2018). Nano spray drying for encapsulation of pharmaceuticals. *Int. J. Pharm.*, 546(1-2), 194-214.
- [15] Chopde, S., Datir, R., Deshmukh, G., Dhotre, A., & Patil, M. (2020). Nanoparticle formation by nanospray drying & its application in nanoencapsulation of food bioactive ingredients. *J. Agric. Food Res.*, 2, 100085.
- [16] Jafari, S. M., Arpagaus, C., Cerqueira, M. A., & Samborska, K. (2021). Nano spray drying of food ingredients; materials, processing and applications. *Trends Food Sci. Technol.*, 109, 632-646.
- [17] Sabnis, S., & Block, L. H. (1997). Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan. *Polymer bull.*, 39(1), 67-71.
- [18] Robert, P., García, P., Reyes, N., Chávez, J., & Santos, J. (2012). Acetylated starch and inulin as encapsulating agents of gallic acid and their release behaviour in a hydrophilic system. *Food chem.*, 134(1), 1-8.
- [19] Xie, J., Luo, Y., Chen, Y., Liu, Y., Ma, Y., Zheng, Q., Yue P. & Yang, M. (2019). Redispersible Pickering emulsion powder stabilized by nanocrystalline cellulose combining with cellulosic derivatives. *Carbohydr. Polym.*, 213, 128-137.
- [20] Shukla, N., Liu, C., Jones, P. M., & Weller, D. (2003). FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 266(1-2), 178-184.
- [21] Rao, K. K., Reddy, P. R., Lee, Y. I., & Kim, C. (2012). Synthesis and characterization of chitosan-PEG-Ag nanocomposites for antimicrobial application. *Carbohydr. Polym.*, 87(1), 920-925.
- [22] Shahidi, F. (Ed.). (2005). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats* (Vol. 6). John Wiley & Sons.
- [23] Shahparast, Y., Eskandani, M., Rajaei, A., & Khosroushahi, A. Y. (2019). Preparation, physicochemical characterization and oxidative stability of omega-3 fish oil/ α -tocopherol-co-loaded nanostructured lipidic carriers. *Adv. Pharm. Bull.*, 9(3), 393.
- [24] Harrison, G., Franks, G. V., Tirtaatmadja, V., & Boger, D. V. (1999). Suspensions and polymers-Common links in rheology. *Korea Aust. Rheol. J.*, 11(3), 197-218.
- [25] Song, X., Pei, Y., Qiao, M., Ma, F., Ren, H., & Zhao, Q. (2015). Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles. *Food Hydrocoll.*, 45, 256-263.
- [26] Kpogbemabou, D., Lecomte-Nana, G., Aimable, A., Bienia, M., Niknam, V., & Carrion, C. (2014). Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 463, 85-92.
- [27] Zhang, X., Guan, J., Ni, R., Li, L. C., & Mao, S. (2014). Preparation and solidification of redispersible nanosuspensions. *J. Pharm. Sci. Res.*, 103(7), 2166-2176.
- [28] Bunjes, H. (2005). *Characterization of solid lipid nano-and microparticles*. CRC Press: Boca Raton, FL, (pp. 41-66)
- [29] Caparino, O. A., Tang, J., Nindo, C. I., Sablani, S. S., Powers, J. R., & Fellman, J. K. (2012). Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. *J. Food Eng.*, 111(1), 135-148.



- [30] Ravi, M., Song, S., Wang, J., Nadimicherla, R., & Zhang, Z. (2016). Preparation and characterization of biodegradable poly (ϵ -caprolactone)-based gel polymer electrolyte films. *Ionics*, 22(5), 661-670.
- [31] Martínez-Monteagudo, S. I., Saldana, M. D., & Kennelly, J. J. (2012). Kinetics of non-isothermal oxidation of anhydrous milk fat rich in conjugated linoleic acid using differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 107(3), 973-981.
- [32] Ulkowski, M., Musialik, M., & Litwinienko, G. (2005). Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin and linolenic acid. *J. Agric. Food Chem.*, 53(23), 9073-9077.
- [33] Kowalski, B. (1991). Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats. DSC studies. *Thermochim. acta*, 184(1), 49-57.
- [34] Pereira, T. A., & Das, N. P. (1990). The effects of flavonoids on the thermal autoxidation of palm oil and other vegetable oils determined by differential scanning calorimetry. *Thermochim. acta*, 165(1), 129-137.
- [35] Büchi Labortechnik, A. G. (2017). *PLGA sub-micron particles by Nano Spray Drying* (No. 273). Application Note.