

## تأثیر نوع و غلظت مواد دیواره بر ریزپوشانی ترکیبات رنگی عصاره زعفران با استفاده از خشک کن انجمادی

پروین شرایعی\*، سودابه عین افشار، آزاده کمالی و راضیه نیازمند\*\*

\* نگارنده مسئول: مشهد، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی، ص. پ. ۴۸۸، تلفن: ۰۵۱۱)۳۸۲۲۳۰۱-۴، پیام‌نگار: parvin\_sharayeri@yahoo.com

\*\* به ترتیب: استادیاران بخش تحقیقات فنی و مهندسی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی؛ دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد دامغان؛ و استادیار پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی  
تاریخ دریافت: ۹۱/۹/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۹/۹

### چکیده

زعفران، یکی از مهم‌ترین چاشنی‌های مورد مصرف در صنایع غذایی است که برای بهبود رنگ، عطر و طعم بسیاری از فراورده‌ها به کار می‌رود. معمولاً، بخش قابل توجهی از ترکیبات رنگی زعفران به لحاظ فرار بودن و حساس بودن به اکسایش، طی مدت زمان نگهداری و فراوری از بین می‌رود. پژوهش حاضر با هدف ریزپوشانی این ترکیبات به منظور محافظت در مقابل شرایط محیطی با استفاده از خشک کن انجمادی انجام گرفت. بدین منظور، ابتدا فرآیند استخراج ترکیبات رنگی زعفران (کروسین) به صورت خالص انجام گرفت و عصاره آبی حاصل با خشک کن انجمادی خشک شد. محلول‌های ۱۰، ۵ و ۱۵ درصد پلی‌وینیل‌پیرولیدون ۴۰ و مالتودکسترین (با درجه هیدرولیز ۱۶/۵ تا ۱۹/۵) حاوی ۲۵۰ میلی‌گرم عصاره آبی خشک شده انجمادی تهیه و با خشک کن انجمادی خشک شدند. خصوصیات ریزکپسول‌های حاصل نظیر راندمان ریزپوشانی ترکیبات رنگی، مقدار ترکیبات رنگی باقیمانده، چگالی توده‌ای، دمای انتقال شیشه‌ای، ریزساختار ریزکپسول‌ها و سرعت رهایش ترکیبات رنگی طی ۴۵ روز نگهداری در رطوبت نسبی ۷۵ درصد و دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) ارزیابی شدند. نتایج نشان می‌دهد که میزان کروسین ریزکپسول‌های تهیه شده با ماده دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون، در مقایسه با ماده دیواره مالتودکسترین، تا حدودی بیشتر است. با افزایش غلظت مواد دیواره از ۵ به ۱۵ درصد، میزان کروسین کاهش می‌یابد. دمای انتقال شیشه‌ای تمامی نمونه‌های مورد آزمون از دمای محیط بیشتر و دمای انتقال شیشه‌ای ریزکپسول‌های حاوی ماده پلی‌وینیل‌پیرولیدون بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای ریزکپسول‌های حاوی ماده دیواره مالتودکسترین است. ریزکپسول‌های تهیه شده ساختاری ورقه‌ای و پرکمانند دارند و مقدار کروسین ریزکپسول‌ها طی ۴۵ روز نگهداری کاهش می‌یابد اما ماده دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون با غلظت ۱۰ درصد، به میزان زیادی باعث حفاظت ترکیبات رنگی طی مدت نگهداری می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

پلی‌وینیل‌پیرولیدون، خشک کن انجمادی، رطوبت نسبی، ریزپوشانی، زعفران، مالتودکسترین

### مقدمه

صنعت مواد غذایی شامل رنگ‌های طبیعی، مشابه طبیعی و سنتزی (مصنوعی) هستند. نگرانی‌های ناشی از مصرف رنگ‌های سنتزی به لحاظ مسایل بهداشتی و ایمنی و نیز محدودیت در حدود مجاز مصرف، مصرف‌کنندگان مواد

ترکیبات رنگی یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های غذایی هستند که نقش تعیین‌کننده‌ای در پذیرش مواد غذایی از سوی مصرف‌کننده دارند. رنگ‌های مورد استفاده در

ریزپوشانی ترکیبات مؤثر در صنایع غذایی و داروسازی روشی است برای پوشاندن مواد رنگی، عطری و سایر مواد مؤثر. به دلیل ساده بودن حمل و نقل، بهبود ماندگاری محصول نهایی، پایین آمدن تبخیر، پایین آمدن تجزیه یا واکنش با سایر ترکیبات ماده غذایی حین فرآیند، بهبود ایمنی مواد غذایی و آزادسازی کنترل شده ترکیبات مؤثر در صنایع غذایی، این تکنیک کاربرد فراوان دارد (Desai & Park, 2005; Pu, 2010).

در فرآیند ریزپوشانی از سلولز و انواع مختلف کربوهیدرات‌ها، صمغ‌ها، چربی‌ها، پروتئین‌ها و پلیمرهایی با درجه غذایی غالباً به‌عنوان ماده دیواره یا حامل استفاده می‌شود. مالتودکسترین‌ها نیز ترکیباتی هستند که به دلیل توانایی تشکیل شبکه در روش‌های مختلف ریزپوشانی به‌عنوان دیواره مورد توجه‌اند (Schrooyen *et al.*, 2001; Kaushik & Roos, 2007). بالا بودن کارایی ریزپوشانی توسط مالتودکسترین‌ها، پایین بودن گرانی و محلول آنها حتی در غلظت‌های بالا، در دسترس بودن آنها در اوزان مولکولی مختلف و پایین بودن قیمت آنها، از عوامل مهم در استفاده از این ترکیبات در ریزپوشانی است (Apintanapong & Noomhorm, 2003). پلی‌وینیل‌پیرولیدون<sup>۱</sup> نیز به دلیل توانایی تشکیل فیلم، انحلال‌پذیر بودن خوب آن در آب، و توانایی ایجاد بی‌شکلی (آمورفیسیم) در مسیر آب‌زدایی و خشک کردن، می‌تواند به‌عنوان ماده دیواره برای ریزپوشانی انتخاب شود. همچنین، این ماده با آب‌زدایی و خشک شدن، کریستالیزه (متبلور) نمی‌شود و از این لحاظ می‌تواند ماده مناسب دیواره در نظر گرفته شود، زیرا در نتیجه کریستالیزاسیون ماتریس، ترکیبات ریزپوشانی شده ممکن است از بین بروند (Selim *et al.*, 2000). ایمنی و زیست‌سازگاری پلی‌وینیل‌پیرولیدون نیز در مطالعات زیستی عمومی گزارش شده است (Xu *et al.*, 2010).

غذایی را به استفاده از رنگ‌های طبیعی در مواد غذایی ترغیب کرده است (Selim *et al.*, 2000). بنابراین، استفاده از مواد مولد رنگ طبیعی مانند رنگ‌دانه‌های طبیعی موجود در گیاهان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده است.

زعفران (*Crocus sativus* L.) یکی از محصولاتی است که در چرخه توسعه صادرات غیر نفتی کشور ایران جایگاه ویژه‌ای دارد و از نظر ارزآوری، جلوگیری از مهاجرت و اشتغال‌زایی جزء گیاهان فوق استراتژیک محسوب می‌شود (Anon, 1997). زعفران یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین چاشنی‌های مورد مصرف در صنایع غذایی است که غالباً به‌صورت پودر برای بهبود رنگ، عطر و طعم بسیاری از فراورده‌ها به‌کار می‌رود و به‌رغم افزایش قیمت، میزان مصرف آن در صنایع دارویی و غذایی گسترش یافته‌است (Selim *et al.*, 2000).

عامل اصلی تولید رنگ زعفران، رنگ‌دانه‌های کاروتنوئیدی انحلال‌پذیر در آب هستند که به‌صورت گلیکوزیل استرهای کروسستین در زعفران وجود دارند. گلیکوزیل استرهای کروسستین از اتصال استری عامل حلقوی کروسستین با عامل هیدروکسیل کربن آنومر بخش قندی گلوکز، ژنتیوبیوز، ناپولیتانوزیل تشکیل شده‌اند. وجود بخش قندی در این ترکیبات عامل انحلال‌پذیر بودن آنها در آب است (Van Casteren *et al.*, 1997). کروسین ( $C_{44}H_{64}O_{24}$ )، عامل اصلی ایجاد رنگ زعفران است (Anon, 2006). مشخص شده که ترکیبات کاروتنوئیدی موجود در زعفران تحت تأثیر دما، رطوبت، نور و اکسیژن تخریب می‌شوند و آثاری منفی در رنگ، طعم و عطر محصول به‌جا می‌گذارند (Peter, 2006). به‌منظور پایدارسازی ترکیبات رنگی، روش‌های گوناگون پیشنهاد شده که از آن جمله می‌توان به‌روش ریزپوشانی اشاره کرد (Dzieza, 1998).

1- Polyvinylpyrrolidone (PVP)

خشک کردن پاششی به ترتیب با حفظ بیش از ۳۵ و ۲۰ درصد بتاکاروتن قرار دارند.

سلیم و همکاران (Selim *et al.*, 2000) مطالعات سینتیک تجزیه و تخریب کاروتنوئیدهای انحلال پذیر در آب زعفران (عمدتاً کروسین ها) ریزپوشانی شده با مواد دیواره پلی وینیل پیرولیدون ۴۰ و ۳۶۰ و پولولان را در شرایط مختلف فعالیت آبی (۰/۴۳، ۰/۵۳، ۰/۶۴ و ۰/۷۵)، در تاریکی و دمای ۳۵ درجه سلسیوس بررسی کردند. نتایج بررسی های این محققان نشان داد که پلی وینیل پیرولیدون ۴۰ به میزان زیادی اکسایش گلیکوزیدهای کروسین را کاهش می دهد و مؤثرترین حامل تحت شرایط مختلف نگهداری است. دمای انتقال شیشه ای پولولان، پلی وینیل پیرولیدون ۴۰ و ۳۶۰ به ترتیب ۱۵۱، ۱۲۷ و ۱۳۸ درجه سلسیوس گزارش شده است.

بررسی منابع نشان می دهد که در خصوص ریزپوشانی ترکیبات رنگی زعفران اطلاعات کافی در کشور ایران و سایر کشورها وجود ندارد. با رویکرد به این موضوع و با توجه به اهمیت و نقش زعفران در وضعیت اقتصادی، اجتماعی و در افزایش صادرات غیر نفتی کشور، ایجاد زمینه تحقیقات نوین برای فراوری آن امری ضروری به نظر می رسد. نظر به اهمیت موضوع، پژوهش حاضر با اهداف زیر صورت پذیرفت:

- ۱- بررسی تأثیر نوع ماده دیواره (مالتودکسترین و پلی وینیل پیرولیدون) بر پایداری ترکیبات رنگی ریزپوشانی شده زعفران با روش خشک کن انجمادی؛
- ۲- بررسی تأثیر غلظت ماده دیواره (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی/حجمی) بر پایداری ترکیبات رنگی ریزپوشانی شده زعفران با روش خشک کن انجمادی؛
- ۳- بررسی پایداری ترکیبات رنگی ریزپوشانی شده زعفران طی ۴۵ روز نگهداری در دمای محیط و رطوبت نسبی ۷۵ درصد.

خشک کردن انجمادی بهترین روش برای خشکاندن رنگدانه های طبیعی و ترکیبات حساس به حرارت است (Desai & Park, 2005). به طور کلی در این روش، مواد هسته در مواد دیواره هوموژن می شود و سپس بر اثر انجماد خشک خواهد شد. این عملیات، شکل های نامعلوم را ایجاد می کند (Fang & Bhandari, 2010).

بر اساس پژوهش های موجود، ریزپوشانی کاروتنوئیدها، حمل و نقل و پایداری اکسایشی آنها را بهبود می بخشد (Dzieza, 1998). واگنر و وارثسن (Wagner & Warthsen, 1995)، تأثیر مالتودکسترین نشاسته با درجه هیدرولیز متفاوت (۴، ۱۵، ۲۵ و ۳۶/۵) را بر پایداری اکسایشی آلفا و بتاکاروتن که با روش خشک کن پاششی تهیه شده بود بررسی و گزارش کردند که مالتودکسترین ۷۲ تا ۲۲۰ مرتبه، زمان ماندگاری کاروتن ها را افزایش می دهد و تأثیر مالتودکسترین با درجه هیدرولیز ۳۶/۵ در حفظ کاروتن ها از سایر مالتودکسترین ها بیشتر است. همچنین این محققان تأثیر غلظت ماده دیواره را در حفاظت کاروتن ها بررسی کرده و گزارش دادند که با افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۵ درصد، سرعت تخریب ترکیبات کاروتنوئیدی تقریباً ۷۵ درصد کاهش می یابد.

دزوبری و همکاران (Desobry *et al.*, 1997)، تأثیر سه روش خشک کردن پاششی، انجمادی و غلتکی را بر میزان ابقای بتاکاروتن ریزپوشانی شده (دیواره مالتودکسترین با درجه هیدرولیز ۵) مقایسه کردند. نتایج این محققان نشان داد که در روش خشک کردن غلتکی، ذرات ریزپوشانی شده سطح کمتر اما اندازه بزرگتری داشتند و در مقایسه با ذرات خشک شده با سایر روش ها، پایدارتر بودند. به طور کلی مشخص شد که خشک کن غلتکی بهترین روش خشک کردن (حفظ ۵۰ درصد بتاکاروتن) است و پس از آن خشک کن انجمادی و

## مواد و روش‌ها

### مواد اولیه

نمونه زعفران (*Crocus sativus*, L.) از شرکت سافرون سافرون (مشهد، ایران) تهیه شد. نمونه‌ها تا زمان آغاز آزمایش‌ها در بسته‌های نفوذناپذیر در برابر نور و در تاریکی و در دمای چهار درجه سلسیوس نگهداری شدند. پلی‌وینیل‌پیرولیدون ۴۰ (PVP)، وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ دالتون، مالتودکسترین با درجه هیدرولیز ۱۶/۵ تا ۱۹/۵ (MD, dextrose equivalent: 16.5- 19.5)، هگزان و دیگر مواد شیمیایی با درجه تجزیه‌ای از شرکت‌های سیگما و مرک خریداری شدند.

### فرآیند استخراج مواد مؤثر زعفران به صورت خالص (عصاره آبی خشک شده انجمادی)

قبل از آغاز آزمون، اطراف بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتری با آلومینیوم پوشانده شد تا از ورود نور و تخریب ترکیبات رنگی جلوگیری شود؛ ۱۲ گرم زعفران ساییده در هاون چینی، به این بالن منتقل شد. سپس ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده و به مدت ۱۶ ساعت با همزن مغناطیسی (مدل L.T.108، ساخت کشور ایران)، هم زده شد. محلول تحت خلأ صاف شد و با تبخیرکننده دوار تحت خلأ (مدل Laborota 4000 efficient، ساخت کشور آلمان) در دمای ۵۵ درجه سلسیوس تا حد آگیری کامل تغلیظ گردید. برای جلوگیری از کف کردن و همچنین جهت رسیدن به دمای مناسب برای وارد کردن به خشک‌کن انجمادی، محلول تغلیظ شده به مدت ۱۹ ساعت در فریزر با دمای ۷۰- درجه سلسیوس نگهداری و سپس به خشک‌کن انجمادی (مدل Operon FDB- 550، ساخت کشور کره) منتقل شد. نمونه‌ها (حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر) در خشک‌کن انجمادی در دمای ۵۵- درجه سلسیوس با فشار ۰/۱۵ میلی‌متر جیوه طی ۲۰ ساعت خشک شدند. نمونه‌های خشک شده تا آغاز آزمایش‌های بعدی، در

تاریکی و دمای ۱۸- درجه سلسیوس نگهداری شدند (Selim *et al.*, 2000).

### فرآیند تهیه ریزکپسول

ابتدا محلول‌های آبی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد پلی‌وینیل‌پیرولیدون و مالتودکسترین تهیه شدند. پس از افزودن ۲۵۰ میلی‌گرم از عصاره آبی خشک شده انجمادی به هر محلول، محلول‌ها به صورت جداگانه به مدت ۰/۵ ساعت با همزن مغناطیسی، هم زده شدند. pH محلول‌ها با هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال، حدود ۷ تنظیم شد تا تغییرات pH روی کروسین بی‌تأثیر شود (Selim *et al.*, 2000).

### بررسی پایداری ترکیبات رنگی

ابتدا ریزکپسول‌های تهیه شده و نمونه شاهد در فیلم‌های پلاستیکی از جنس پلی‌اتیلن با دانسیته پایین بسته‌بندی شدند. پس از آن به منظور بررسی پایداری دیواره‌ها، نمونه‌ها به مدت ۴۵ روز در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) و رطوبت نسبی  $75/29 \pm 0/12$  درصد نگهداری شدند. برای تهیه رطوبت نسبی مورد نظر از محلول اشباع کلرید سدیم استفاده شد (Greenspan, 1977). طی ۴۵ روز نگهداری در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس)، هر ۱۵ روز یک بار نمونه برداری انجام و مقدار ترکیبات رنگی (کروسین) اندازه‌گیری می‌شد (Anon, 2010).

تعیین میزان رطوبت: مقدار رطوبت تمامی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سنجش رطوبت به روش مادون قرمز (مدل MX-50، ساخت کشور ژاپن) در دمای  $1 \pm 10.5$  درجه سلسیوس تا رسیدن به وزن ثابت به دست آمد (Kaushik & Roos, 2007).

### تعیین مقدار ترکیبات مؤثر زعفران

مقدار کروسین، سافرانال و پیکروکروسین بر مبنای ثبت تغییرات حاصل از چگالی نوری در طول موج ۲۰۰ تا

۱ درصد در طول موج ۴۴۰ نانومتر بر اساس ماده خشک؛  
 $A_{1cm}^{1\%} = 330 \text{ nm}$  = جذب در حدود ۳۳۰ نانومتر  
 $(\lambda_{max} \text{ سافرانال})$ ، مقدار سافرانال محلول ۱ درصد در طول  
 موج ۳۳۰ نانومتر بر اساس ماده خشک؛ و  
 $A_{1cm}^{1\%} = 257 \text{ nm}$  = جذب در حدود ۲۵۷ نانومتر  
 $(\lambda_{max} \text{ پیکروکروسین})$ ، حداقل تلخی محلول ۱ درصد در طول  
 موج ۲۵۷ نانومتر بر اساس ماده خشک است  
 (Anon, 2010).

### تعیین چگالی توده‌ای<sup>۱</sup>

حدود ۲۰ گرم نمونه (مطابق استاندارد انگلستان) به  
 داخل استوانه مدرج منتقل و حجم مربوط از استوانه مدرج  
 قرائت شد. طبق رابطه ۲ و با سه تکرار محاسبه انجام شد:

$$\rho_b = \frac{m}{v_b} \quad (2)$$

که در آن،

$\rho_b$  = چگالی توده (ظاهری) بر حسب کیلوگرم بر متر  
 مکعب؛  $m$  = جرم توده بر حسب کیلوگرم؛ و  $v_b$  = حجم  
 مربوط به توده جرم ماده غذایی بر حسب متر مکعب است  
 (Razavi & Akbari, 2006).

راندمان ریزپوشانی ترکیبات رنگی (کروسین): برابر رابطه  
 ۳، راندمان ریزپوشانی کروسین، خارج قسمت مقدار  
 کروسین در ریزکپسول‌های تهیه شده به مقدار کروسین  
 در عصاره آبی خشک شده انجمادی، محاسبه شد  
 (Najaf-Najafi, 2010):

۷۰۰ نانومتر در دمای محیط تعیین شد. برای این منظور،  
 ابتدا اطراف بالن‌های ژوژه ۲۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتری ورق  
 آلومینیوم پوشانده شد تا از ورود نور و تخریب رنگ‌دانه‌ها  
 جلوگیری شود. ۵۰۰ میلی‌گرم نمونه ساییده شده که با  
 ترازوی با دقت ۰/۰۰۱ وزن شده بود در داخل بالن ۱۰۰۰  
 میلی‌لیتری قرار داده شد و حدود ۹۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر  
 به آن اضافه شد. محلول حدود ۱ ساعت با همزن  
 مغناطیسی (مدل L.T.108، ساخت کشور ایران) دور از نور  
 و با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. بعد از به  
 حجم رساندن و یکنواخت کردن، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول به  
 بالن ژوژه ۲۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده و با آب مقطر به  
 حجم رسانیده شد. محلول به وسیله پمپ خلأ و به دور از  
 نور و به سرعت صاف گردید تا محلول شفاف به دست آید.  
 طیف‌سنج (مدل Spectronic Unicam Genesysim 8،  
 ساخت کشور آمریکا) روی طول موج ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر  
 تنظیم و پس از آن تغییر جذب محلول صاف شده با  
 استفاده از آب مقطر به عنوان مایع شاهد ثبت شد. مقادیر  
 ترکیبات مؤثر از رابطه ۱ محاسبه شد:

$$A_{1cm}^{1\%}(\lambda_{max}) = \frac{A \times 10000}{0.5 \times (100 - H)} \quad (1)$$

که در آن،

$A$  = جذب خوانده شده؛ و  $H$  = رطوبت ۰/۵ گرم زعفران بر  
 اساس وزن خشک؛  $A_{1cm}^{1\%} = 440 \text{ nm}$  = جذب در حدود  
 ۴۴۰ نانومتر  $(\lambda_{max} \text{ کروسین})$ ، حداقل قدرت رنگی محلول

ریزکپسول‌های تهیه شده

$$\text{مقدار کروسین در عصاره آبی خشک شده انجمادی} = \frac{\text{راندمان ریزپوشانی (درصد)} \times 100}{\text{مقدار کروسین در عصاره آبی خشک شده انجمادی}} \quad (3)$$

## مشاهده ریزساختار ریزکپسول‌ها

سیستم خنک‌کننده نیتروژن مایع تعیین گردید (Najaf-Najafi, 2010).

**تجزیه و تحلیل آماری:** کلیه آزمایش‌ها با استفاده از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. میانگین‌ها با نرم‌افزار MStatC و بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد مقایسه شدند.

## نتایج و بحث

ویژگی‌های زعفران مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ نشان داده شده است. ارزیابی کیفیت زعفران مستلزم در اختیار داشتن مقادیر ترکیبات مؤثر آن است. مقادیر کروسین، سافرانال و پیکروکروسین به ترتیب نمادهای میزان کل ترکیبات رنگی، عطری و طعمی زعفران هستند و به منظور ارزیابی کیفیت به کار برده می‌شوند. مقادیر کروسین، سافرانال و پیکروکروسین برای نمونه‌های با کیفیت ممتاز به ترتیب بالاتر از ۲۰۰، ۲۰ و ۸۵ واحد تعیین شده است (Anon, 2006)؛ در جدول ۱، کیفیت ممتاز زعفران مورد مطالعه نشان داده شده است.

برای مشاهده ریزساختار ریزکپسول‌های از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (مدل LEO 1450، ساخت کشور آلمان) استفاده شد. بدین منظور، مقدار کمی از نمونه به طور کاملاً تصادفی روی صفحه‌ای از جنس استاب آلومینیومی قرار گرفت. پس از آن، نمونه‌ها با دستگاه پوشش‌دهنده با لایه‌ای نازک (به ضخامت نانومتری) از جنس طلا- پالادیوم، به مدت حدود ۲ دقیقه پوشش داده شدند. نمونه‌های آماده شده به درون دستگاه منتقل شدند. شعاعی از الکترون‌های پر شتاب با ولتاژ ۱۰ کیلوولت به نمونه‌ها تابیده شد و تصویر بر اساس شعاع الکترونی برگشتی از نمونه‌ها به دست آمد. سپس، از سطح خارجی نمونه‌های آماده‌سازی شده با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر تصویربرداری شد.

تعیین دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۲</sup>

هفت روز پس از سپری شدن دوره نگهداری در رطوبت نسبی  $75/29 \pm 0/12$  درصد، دمای انتقال شیشه‌ای تعیین شد (Cai & Corke, 2000). دمای انتقال شیشه‌ای با استفاده از دستگاه گرماسنج پویسی تفاضلی<sup>۳</sup> مجهز به

## جدول ۱- ویژگی‌های زعفران اولیه

مقدار*	جزء اندازه‌گیری شده
$6/53 \pm 0/03$	رطوبت (درصد بر اساس وزن مرطوب)
$226/31 \pm 1/15$	کروسین (حداقل قدرت رنگی محلول ۱ درصد در طول موج ۴۴۰ نانومتر بر اساس ماده خشک)
$54/13 \pm 0/87$	سافرانال (مقدار سافرانال محلول ۱ درصد در طول موج ۳۳۰ نانومتر بر اساس ماده خشک)
$117/26 \pm 0/93$	پیکروکروسین (حداقل تلخی محلول ۱ درصد در طول موج ۲۵۷ نانومتر بر اساس ماده خشک)
$393/00 \pm 2/41$	چگالی (دانسیته) توده‌ای (کیلوگرم/ مترمکعب)

\*اعداد ( $\pm$  انحراف استاندارد)، میانگین ۳ تکرار است.

نگهداری هرچه میزان رطوبت محصول پایین‌تر باشد قدرت رنگی، میزان سافرانال و تلخی زعفران بهتر حفظ می‌شود (Alonoso et al., 1990). همچنین، میزان رطوبت به علت

مقدار رطوبت زعفران اولیه  $6/53$  درصد و حداکثر رطوبت و مواد فرار (درصد جرمی) در زعفران ممتاز ۱۰ درصد گزارش شده است. مشخص شده که طی مدت

1- Scanning Electron Microscope (SEM)  
3- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

2- Glass Transition (Tg)

۳۹۰ کیلوگرم بر متر مکعب گزارش شده است (Razavi & Akbari, 2006).

ویژگی‌های عصاره آبی خشک شده انجمادی، در جدول ۲ نشان داده شده است. به‌طور کلی با تولید این عصاره، قسمت اعظم مواد مؤثر زعفران جداسازی و از پودر به‌دست آمده به‌عنوان هسته در تولید ریزکپسول استفاده شد. راندمان تولید عصاره آبی خشک شده انجمادی زعفران، حدود ۶۰ درصد بود که نشان‌دهنده میزان مواد مؤثر انحلال‌پذیر در آب است. بازیراجا (Budhiraja, 1942)، میزان مواد انحلال‌پذیر در آب زعفران را ۵۵ تا ۶۵ درصد گزارش داده است. اکثر ترکیبات مؤثر زعفران، به ویژه کروستین و پیکروکروسین، در آب انحلال‌پذیر هستند.

تأثیر در مقدار چگالی (دانسیته) ظاهری، اهمیت ویژه‌ای دارد. در هنگام مخلوط کردن، حمل و نقل، ذخیره‌سازی و بسته‌بندی موادی پودری، دانستن خواص چگالی توده‌ای آنها بسیار حائز اهمیت است. وقتی چنین موادی درون ظرف ریخته می‌شوند، حجم زیادی از فضای اشغال شده توسط ماده غذایی را هوا تشکیل می‌دهد. چگالی ظاهری (چگالی توده‌ای یا فله) به چگالی توده مواد غذایی، با احتساب فضاهای خالی بین ماده غذایی، اطلاق می‌شود. چگالی توده‌ای محاسبه شده در زعفران اولیه (۳۹۳ کیلوگرم بر مترمکعب)، تقریباً مشابه چگالی توده‌ای پودر شیر خشک شده به روش پاششی (با ۱۱ درصد ماده جامد) است. چگالی توده‌ای این نوع پودر شیر حدود

جدول ۲- ویژگی‌های عصاره آبی خشک شده انجمادی

مقدار*	جزء اندازه‌گیری شده
۵۹/۸۳ ± ۰/۶۷	راندمان تولید (درصد)
۶/۴۷ ± ۰/۰۴	رطوبت (درصد بر اساس وزن مرطوب)
۲۲۲/۰۳ ± ۰/۵۸	کروسین (حداقل قدرت رنگی محلول ۱ درصد در طول موج ۴۴۰ نانومتر بر اساس ماده خشک)
۷۰/۳۵ ± ۰/۳۶	سافرانال (مقدار سافرانال محلول ۱ درصد در طول موج ۳۳۰ نانومتر بر اساس ماده خشک)
۱۴۱/۹۹ ± ۰/۷۶	پیکروکروسین (حداقل تلخی محلول ۱ درصد در طول موج ۲۵۷ نانومتر بر اساس ماده خشک)

\* اعداد (±) انحراف استاندارد، میانگین ۳ تکرار است.

(Che Man et al., 1999; Kanakdande et al., 2007). مقدار کروستین ریزکپسول‌های تهیه شده با ماده دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون، در مقایسه با ماده دیواره مالتودکسترین تا حدودی بیشتر بود (۱۸۲/۳۷ در مقایسه با ۱۸۱/۷۱) که نشان‌دهنده اثر حفاظتی بهتر پلی‌وینیل‌پیرولیدون بر ماده مؤثر کروستین است. نتایج مشابهی در مورد راندمان ریزپوشانی کروستین نیز حاصل شد که با توجه به مقادیر کروستین موجود در ریزکپسول‌ها دور از انتظار نبود. چگالی توده‌ای ریزکپسول‌های حاوی ماده دیواره مالتودکسترین (۳۰۷/۸۳ کیلوگرم بر مترمکعب)، نسبت به چگالی توده‌ای ریزکپسول‌های دارای

اثر مستقل نوع ماده دیواره بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ریزکپسول‌های تولید شده در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که تأثیر نوع ماده دیواره بر میزان رطوبت، میزان کروستین، راندمان ریزپوشانی کروستین و چگالی توده‌ای ریزکپسول‌های تولید شده، معنی‌دار است ( $p < 0.05$ ). میزان رطوبت ریزکپسول‌های تهیه شده با مواد دیواره مالتودکسترین و پلی‌وینیل‌پیرولیدون به ترتیب ۵/۲۰ و ۶/۱۷ درصد بود. این تفاوت را می‌توان به اختلاف تعداد گروه‌های پیونددهنده با آب در مولکول‌های مالتودکسترین و پلی‌وینیل‌پیرولیدون نسبت داد

پلی‌وینیل‌پیرولیدون (۱۹۴/۳۳) کیلوگرم بر ریزکپسول‌های تهیه شده با پلی‌وینیل‌پیرولیدون، حجم مترمکعب) بیشتر بود. بنابراین، در جرم‌های مساوی، ریزکپسول‌های تشکیل شده با مالتودکسترین، نسبت به کمتری اشغال خواهند کرد که دلیل آن تخلخل کمتر است.

جدول ۳- اثر مستقل نوع ماده دیواره بر برخی از ویژگی‌های ریزکپسول‌ها

ویژگی	مالتودکسترین	پلی وینیل‌پیرولیدون
رطوبت (درصد بر اساس وزن مرطوب)	۵/۲۰ b	۶/۱۷ a
کروسین (حداقل قدرت رنگی محلول ۱ درصد در طول موج ۴۴۰ نانومتر بر اساس ماده خشک)	۱۸۱/۷۱ a	۱۸۲/۳۷ b
راندمان ریزپوشانی کروسین (درصد)	۷۸/۶۰ a	۷۸/۷۰ a
چگالی توده‌ای (کیلوگرم/مترمکعب)	۳۰۷/۸۳ a	۱۹۴/۳۳ b

در هر ردیف میانگین‌های دارای حروف مشترک در سطح احتمال ۵ درصد از نظر آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری ندارند.

این مواد مؤثر کاهش می‌یابند. با افزایش غلظت مواد دیواره از ۵ به ۱۵ درصد و کاهش مقادیر ماده مؤثر کروسین، راندمان ریزپوشانی ترکیبات رنگی نیز کاهش یافته و با افزایش غلظت مواد دیواره از ۵ به ۱۵ درصد، مقادیر چگالی توده‌ای افزایش یافت که این روند احتمالاً به علت تأثیر افزایش غلظت مواد دیواره در آگیری یکسان است.

در جدول ۴، اثر مستقل غلظت ماده دیواره بر برخی از ریزکپسول‌های تولید شده نشان داده شده است. با افزایش غلظت مواد دیواره از ۵ به ۱۵ درصد، مقدار کروسین کاهش یافته است که این کاهش دور از انتظار نبود؛ زیرا با افزایش غلظت مواد دیواره در مقادیر یکسان از عصاره آبی خشک شده انجمادی (۲۵۰ میلی‌گرم)، مقادیر

جدول ۴- اثر مستقل غلظت دیواره بر برخی از ویژگی‌های ریزکپسول‌ها

ویژگی	غلظت دیواره (درصد)		
	۱۵	۱۰	۵
رطوبت (درصد بر اساس وزن مرطوب)	۴/۱۸ a	۳/۷۰ b	۴/۹۱ a
کروسین (حداقل قدرت رنگی محلول ۱ درصد در طول موج ۴۴۰ نانومتر بر اساس ماده خشک)	۱۶۷/۹۴ c	۱۸۰/۱۶ b	۱۹۶/۰۲ a
راندمان ریزپوشانی کروسین (درصد)	۷۵/۳۰ c	۸۰/۷۸ b	۸۸/۷۹ a
دانسیته توده (کیلوگرم/مترمکعب)	۲۰۹/۵۰ a	۱۸۸/۰۰ b	۱۷۶/۰۰ c

در هر ردیف میانگین‌های دارای حروف مشترک در سطح احتمال ۵ درصد از نظر آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری ندارند.

حالت لاستیکی و نرم نخواهند گرفت. برای همه پلیمرها دمایی به نام دمای انتقال شیشه‌ای تعریف می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای، دمای آغاز حرکت‌های مولکولی در پلیمر است به این معنا که پایین‌تر از این دما مولکول‌های ماده قابلیت تحرک ندارند و بنابراین ماده شیشه مانند و سخت

جدول ۵، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای ریزکپسول‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. دمای انتقال شیشه‌ای تمامی نمونه‌ها از دمای محیط بیشتر است که حاکی از آن است که تمامی ریزکپسول‌های تهیه شده در دمای محیط به دمای انتقال شیشه‌ای نمی‌رسند و



خارج شدن ماده هسته از ریزکپسول‌هاست (Biliaderis *et al.*, 1999). دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌وینیل‌پیرولیدون از دمای انتقال شیشه‌ای مالتودکسترین بیشتر و در نتیجه ویژگی حفاظت‌کنندگی آن نیز بیشتر است. در مورد اثر غلظت دیواره بر دمای انتقال شیشه‌ای، روند منظمی یافت نشد (جدول ۵)؛ اما معلوم شد که نمونه‌های دارای مقدار رطوبت بالا، دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تری دارند. سلیم و همکاران (Selim *et al.*, 2000) نیز گزارش داده‌اند که با افزایش مقدار رطوبت، دمای انتقال شیشه‌ای سیستم ماتریکس- کاروتنوئید (ریزکپسول) کاهش می‌یابد.

است. پلیمر در بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای حالت لاستیکی و نرم دارد (آغاز حرکت‌های مولکولی در پلیمر). در حالت لاستیکی و نرم پلیمر (دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای)، امکان رهایش و انتقال مواد هسته به خارج از مواد دیواره وجود دارد. معمولاً در بعضی از پلیمرها بعد از دمای انتقال شیشه‌ای و پس از فروپاشی بافت، احتمال قرارگیری مولکول‌ها در کنار یکدیگر و ایجاد نواحی کریستالی موضعی زیاد می‌شود. در این شرایط، مولکول‌های ماده ریزپوشانی شده به قسمت‌های بی‌شکل و در نهایت به سطح پلیمر رانده می‌شوند که نتیجه آن

جدول ۵ - اثر نوع و غلظت دیواره بر مقدار دمای انتقال شیشه‌ای و رطوبت ریزکپسول‌ها

رطوبت (درصد)	دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سلسیوس)	غلظت دیواره (درصد)	نوع ماده دیواره
۵/۳۲a	۱۰۶/۰۸f	۵	مالتودکسترین
۵/۱۷b	۱۲۶/۸۵e	۱۰	
۵/۰۹d	۱۳۲/۸۰d	۱۵	
۵/۴۷c	۱۳۸/۰۴c	۵	پلی‌وینیل‌پیرولیدون
۴/۱۳e	۱۵۵/۶۳a	۱۰	
۴/۰۲f	۱۴۳/۱۶b	۱۵	

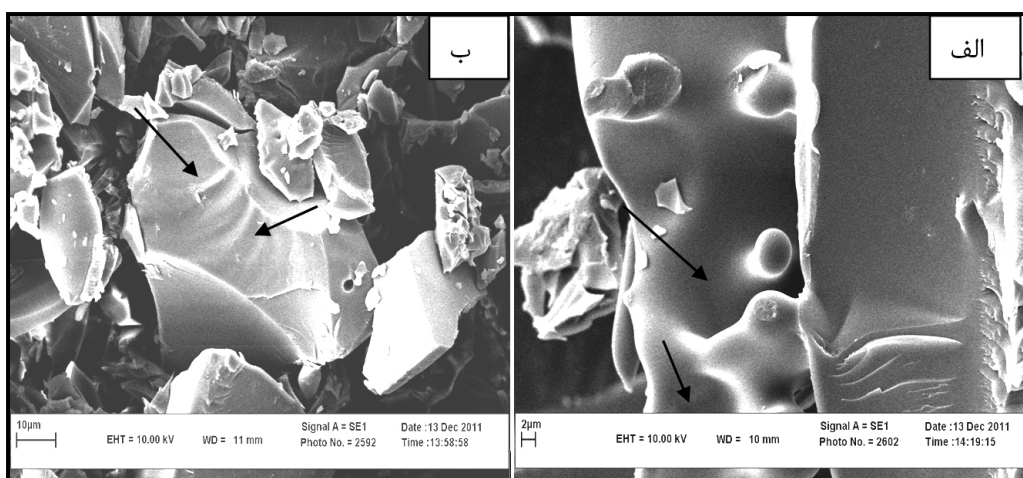
در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشترک برای هر یک از دو ماده دیواره، در سطح احتمال ۵ درصد از نظر آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری ندارند.

جامد به صورت توده‌ای اسفنجی، متخلخل و پرکمانند است. این نوع ساختار عمدتاً در مرحله انجماد شکل می‌گیرد. بعد از تصعید یخ، مواد جامد لایه‌ای شکل و متورق مشاهده می‌شوند (Fang & Bhandari, 2010). همچنین، مقایسه تصاویرهای الکترونی نشان می‌دهد که نوع ماده دیواره نیز بر ساختار فیزیکی ریزکپسول‌ها مؤثر است. در این جا نیز دیده می‌شود که ریزکپسول‌های حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون سطح صاف‌تر و چین و چروک‌های کمتری، نسبت به ریزکپسول‌های تهیه شده با مالتودکسترین، دارند در حالی که سطح ریزکپسول‌های حاوی مالتودکسترین دارای چین و چروک بیشتر و حفره‌های عمیق هستند. این اختلافات در شکل ظاهری و

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ (×۵۰۰۰) برای ریزکپسول‌های حاوی ۱۵ درصد مالتودکسترین و پلی‌وینیل‌پیرولیدون در شکل ۱ آورده شده است. ترکیب دیواره، روش خشک کردن و سرعت خشک شدن به‌ویژه در مراحل اولیه می‌توانند بر ویژگی‌های سطحی ریزساختار مواد ریزپوشانی شده تأثیر بگذارند (Lee & Rosenberg, 2000). آن‌طور که در شکل مشخص است، ریزکپسول‌های حاصل دارای شکل هندسی مشخصی نیستند و ساختاری متورق و پرکمانند دارند. در خشک کردن انجمادی، ترکیب فشار و دما به گونه‌ای است که سبب می‌شود بلورهای یخ بدون تغییر فاز مستقیماً تصعید شوند که نتیجه آن بر جای ماندن مواد

نیست که همین امر باعث ایجاد حفره می‌شود. این احتمال نیز وجود دارد که ایجاد چین و چروک‌های سطحی و حفره در سطح ریزکپسول در اثر تنش‌های مکانیکی ناشی از شرایط خشک کردن بر مواد دیوار باشد (Kaushik & Roos, 2007). با این حال، تشخیص مکانیسم دقیق و علت اصلی بروز این تغییرات در شکل ظاهری و ویژگی‌های سطحی ریزکپسول‌ها نیاز به بررسی‌های گسترده‌تری دارد.

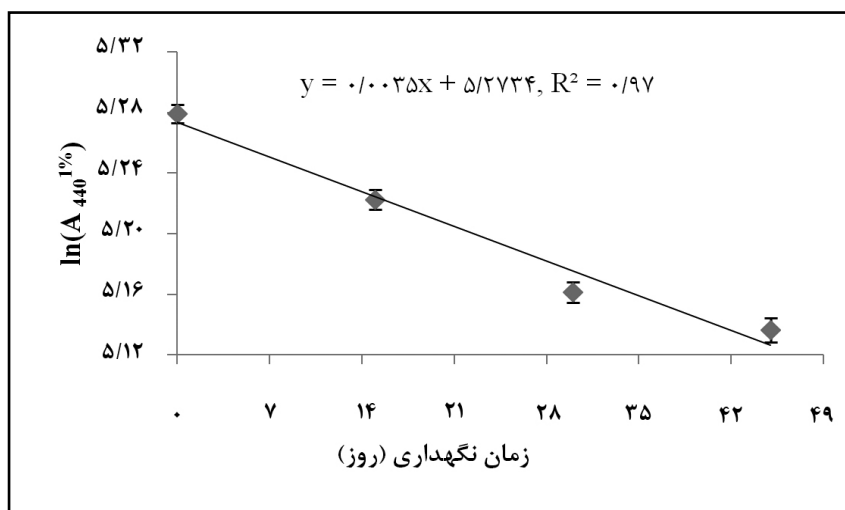
کیفیت سطحی ریزکپسول‌ها می‌تواند ناشی از تفاوت بین قدرت پوشاندگی و ساختار فضایی مالتودکسترین و پلی‌وینیل‌پیرولیدون باشد. وجود فرورفتگی و ایجاد حفره‌های عمیق در سطح ریزکپسول‌های دارای مالتودکسترین احتمالاً مربوط به پایین‌تر بودن خاصیت ویسکوالاستیک این ترکیب، در مقایسه با پلی‌وینیل‌پیرولیدون، است که قادر به تحمل تنش‌های ناشی از خروج سریع آب در مراحل اولیه خشک کردن



شکل ۱- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ (×۵۰۰۰) ریزکپسول‌های به‌دست آمده از خشک کردن انجمادی حاوی الف) ۱۵ درصد مالتودکسترین و ب) ۱۵ درصد پلی‌وینیل‌پیرولیدون

ریزپوشانی) مشاهده گردید (خطی و نزولی با ضریب تبیین بیش از ۰/۹۲). بنابراین، سینتیک کاهش ترکیبات رنگی زعفران ( $A_{1cm}^{1\%}$ ) از واکنش درجه اول پیروی می‌کند. واکنش‌های سینتیکی مشابهی در مورد میزان کروسین موجود در زعفران پودری نگهداری شده در ۴۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی بالا ( $a_w=0/75$ ) (Alonoso et al., 1990)، عصاره آبی زعفران نگهداری شده در pH بین ۳ تا ۷ (Tsimidou & Tsatsaroni, 1993)، عصاره آبی زعفران نگهداری شده در فعالیت آبی بین ۰/۱۱ تا ۰/۷۵ و دمای ۲۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس (Venkata Naga Jyothi et al., 2009) گزارش شده است.

در شکل ۲، تأثیر مدت زمان نگهداری بر مقدار کروسین موجود در ریزکپسول‌های حاوی ماده دیواره مالتودکسترین ۵ درصد در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۷۵ درصد نشان داده شده است. میزان کروسین با افزایش مدت زمان نگهداری، کاهش می‌یابد. با گذشت زمان و افزایش مدت زمان نگهداری زعفران، به‌ویژه تحت شرایط نامناسب، به‌تدریج میزان دی‌استرهای کروسین کاهش و میزان مونواسترها و کروسین آزاد افزایش می‌یابد. این امر موجب کاهش شدت قدرت رنگی می‌شود. روند کاهش‌ی مشابهی در میزان کروسین سایر ریزکپسول‌های تهیه شده و نمونه شاهد (زعفران پودری بدون



شکل ۲- تأثیر مدت زمان نگهداری بر مقدار کروسین موجود در ریزکپسول‌های تهیه شده با مالتودکسترین ۵ درصد در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۷۵ درصد  
تیرک‌های رسم شده روی نقاط، نشان‌دهنده انحراف استاندارد داده‌های اندازه‌گیری شده است.

در جدول ۶، پارامترهای سینتیکی کاهش میزان ترکیبات رنگی بر طبق مکانیسم واکنش درجه اول (ثابت سرعت واکنش،  $K$ ، و نیمه عمر کروسین،  $T_{1/2}$ ) تمامی نمونه‌ها نشان داده شده است. پارامتر  $k$  شیب معادله

در جدول ۶، پارامترهای سینتیکی کاهش میزان ترکیبات رنگی بر طبق مکانیسم واکنش درجه اول (ثابت سرعت واکنش،  $K$ ، و نیمه عمر کروسین،  $T_{1/2}$ ) تمامی نمونه‌ها نشان داده شده است. پارامتر  $k$  شیب معادله

$$T_{1/2} = \ln(0.5)/k = 0.693/K \quad (۴)$$

جدول ۶- اثر نوع و غلظت دیواره بر ثابت سرعت واکنش، ضریب تبیین و عدد نیمه عمر برای مقدار کروسین باقیمانده در ریزکپسول‌ها

ماده دیواره	غلظت دیواره (درصد)	$K \times 10^{-3} \pm SE^*$	ضریب تبیین	نیمه عمر (روز)
مالتودکسترین	۵	$3/48 \pm 0/38$	۰/۹۷	۱۹۹/۱۴ d
	۱۰	$3/32 \pm 0/18$	۰/۹۹	۲۰۸/۷۳ c
	۱۵	$2/85 \pm 0/40$	۰/۹۳	۲۴۳/۱۶ b
	۵	$2/82 \pm 0/05$	۰/۹۸	۲۴۵/۷۴ b
پلی‌وینیل‌پیرولیدون	۱۰	$2/32 \pm 0/27$	۰/۹۳	۲۹۸/۷۱ a
	۱۵	$2/38 \pm 0/77$	۰/۹۷	۲۹۱/۷۶ a
شاهد		$5/66 \pm 0/34$	۰/۹۳	۱۲۲/۴۴ e

\* SE، خطای استاندارد،

در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشترک برای هر یک از دو ماده دیواره، در سطح احتمال ۵ درصد از نظر آزمون دانکن اختلاف معنی‌داری ندارند.

در جدول ۶ مشاهده می‌شود که میزان از دست رفتن کروسین به شکلی چشمگیر به نوع و غلظت مواد دیواره بستگی دارد. به‌طوری‌که دیواره تهیه شده از پلی‌وینیل‌پیرولیدون در حفظ ویژگی‌های ساختاری و کاهش میزان کروسین ممانعت‌کنندگی بالاتری دارد تا مالتودکسترین. استفاده از غلظت‌های بالاتر ماده دیواره مالتودکسترین باعث حفظ بیشتر کروسین می‌شود، اما این روند در مورد ماده دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون منظم نیست بدین معنا که با افزایش غلظت از ۵ به ۱۰ درصد، میزان حفاظت کروسین به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، در

همچنین، تأثیر فرآیند ریزپوشانی بر میزان رهایش ترکیبات رنگی زعفران (کروسین) طی ۴۵ روز نگهداری در رطوبت نسبی ۷۵ درصد بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که میزان از دست رفتن کروسین به‌طور قابل توجهی به نوع و غلظت مواد دیواره بستگی دارد، به‌طوری‌که دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون، در مقایسه با ماده دیواره مالتودکسترین، ویژگی‌های ساختاری و مانع‌کنندگی مناسب‌تری برای حفظ کروسین در داخل ریزکپسول‌ها دارد. با افزایش غلظت مواد دیواره از ۵ به ۱۵ درصد، میزان کروسین داخل ریزکپسول‌ها کاهش می‌یابد، اما استفاده از غلظت‌های بالاتر مواد دیواره، موجب ابقای بیشتر کروسین و کاهش روند خروج آن از ریزکپسول‌ها گردید، هر چند نتیجه این تأثیر در مورد دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون (به‌ویژه با غلظت ۱۰ درصد) محسوس‌تر است تا در مورد ماده دیواره مالتودکسترین. مشخص شد که دمای انتقال شیشه‌ای تمامی نمونه‌های مورد آزمون از دمای محیط بیشتر است و بنابراین، تمامی ریزکپسول‌های تهیه شده در دمای محیط به دمای انتقال شیشه‌ای نرسیدند و حالت لاستیکی و نرم پیدا نکردند.

حالی‌که با افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۵ درصد میزان حفاظت‌کنندگی دیواره نسبت به هسته تا حدودی کاهش پیدا می‌کند. دلیل کاهش حفاظت‌کنندگی پلی‌وینیل‌پیرولیدون در غلظت ۱۵ درصد نسبت به ۱۰ درصد، احتمالاً دمای انتقال شیشه‌ای آنهاست. روند مشابهی در مورد دمای انتقال شیشه‌ای مواد دیواره نیز مشاهده می‌شود (جدول ۵). کمتر بودن میزان کاهش کروسین طی مدت زمان نگهداری در ریزکپسول‌های حاوی ماده دیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون در غلظت ۱۰ و ۱۵ درصد، در مقایسه با سایر ریزکپسول‌ها و شاهد (زعفران اولیه)، نشان‌دهنده حفاظت‌کنندگی بیشتر این نوع ریزکپسول‌ها در برابر سایر ریزکپسول‌ها و شاهد است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر نوع ماده دیواره (پلی‌وینیل‌پیرولیدون ۴۰ و مالتودکسترین) و غلظت‌های مختلف آن (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد) بر برخی از ویژگی‌ها و ریزساختار ریزکپسول‌های تولید شده بررسی شد.

### قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی طرح تحقیقاتی بخش تحقیقات فنی و مهندسی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی و شرکت اکسیر گل‌سرخ، اجرا شد. پژوهشکده علوم و صنایع غذایی و دانشگاه فردوسی مشهد گروه مهندسی شیمی نیز همکاری‌های لازم را برای اجرای آزمایش‌های این طرح تحقیقاتی و بهره‌گیری از امکانات آزمایشگاهی داشته‌اند که بدین‌وسیله قدردانی می‌شود.

### مراجع

- Alonoso, G. I., Varon, R., Navaroo, F. and Salinas, M. R. 1990. Auto-oxidation in saffron at 40°C and 75% relative humidity. *Food Sci.* 55, 595-596.
- Anon. 1997. Eighteen projects in Saffron industry. *J. Innovative.* 92, 18-22. (in Farsi)
- Anon. 2006. Saffron-Specifics. Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI). (in Farsi)
- Anon. 2010. Spices-Saffron (*Crocus sativus* L.). ISO 3632-2. Part2: Test Methods, International Standard.
- Apintanapong, M. and Noomhorm, A. 2003. The use of spray-drying to microencapsulated 2-acetyl-1-pyrroline, a major flavor component of aromatic rice. *Food Sci. Technol.* 38, 95-102.
- Biliaderis, C. G., Lazaridou, A. and Arvanitoyannis, I. 1999. Glass transition and physical properties of polyol-plasticized pullulan-starch blends at low moisture. *Carbohydr. Polym.* 40, 29-47.

- Budhiraja, K. L. 1942. Kashmir saffron with methods for testing its purity. J. Indian Chem. Soc. Ind. 5, 135-138.
- Cai, Y. Z. and Corke, H. 2000. Production and properties of spray-dried *Amaranthus Betacyanin* pigments. J. Food Sci. 65(7): 1248-1252.
- Che Man, Y. B., Irwandi, J. and Abdullah, W. J. W. 1999. Effect of different types of maltodextrin and drying methods on physico-chemical and sensory properties of encapsulated durian flavor. Sci. Food Agric. 79, 1075-1080.
- Desai, K. G. H. and Park, H. J. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. Dry. Technol. 23, 1361-1394.
- Desobry, S. A., Netto, F. M. and Labuza, T. P. 1997. Comparison of Spray-drying, drum drying and freeze-drying for  $\beta$ -carotene encapsulation and preservation. Food Sci. 6, 1158-1162.
- Dzieza, J. D. 1998. Microencapsulation and encapsulated ingredients. Food Technol. 42, 136-151.
- Fang, Z. and Bhandari, B. 2010. Encapsulation of polyphenols, a review. Trends Food Sci. Technol. 21, 510-523.
- Greenspan, L. 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. J. Res. Natl. Bur. Stand. 81A, 89-96.
- Kanakdande, D., Bhosale, R. S. and Singhal, R. 2007. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum Arabic, maltodextrin and modified starch. Carbohydr. Polym. 67, 536-541.
- Kaushik, V. and Roos, Y. H. 2007. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic-sucrose-gelatin systems. Lebensm. Wiss. Technol. 40, 1381-1391.
- Lee, S. J. and Rosenberg, M. 2000. Preparation and some properties of water-insoluble, whey protein-based microcapsules. J. Microencapsul. 17, 29- 44.
- Najaf-Najafi, M. 2010. Usage of ultrasonic waves in the production of emulsion and microencapsulation of effective compounds of Cardamom oil. Ph. D. Thesis. Ferdowsi University of Mashhad. Mashhad. Iran. (in Farsi)
- Peter, K. V. 2006. Handbook of Herbs and Spices. Woodhead Pub.
- Pu, J. 2010. Development of stable microencapsulated astaxanthin powders using extracted astaxanthin from crawfish and shrimp byproducts. M. Sc. Thesis. Louisiana State University.
- Razavi, M. and Akbari, A. 2006. Biophysical Properties of Agricultural Products and Foods. Ferdowsi University of Mashhad Press. (in Farsi)
- Schrooyen, P. M. M., Van Deer Meer, R. and De Kruif, C. G. 2001. Microencapsulation: its application in nutrition. Proceedings of the Nutrition Society. 60(4): 475-479.
- Selim, K., Tsimidou, M. and Biliaderis, C. G. 2000. Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated amorphous polymer matrices. Food Chem. 71, 199-206.
- Tsimidou, M. and Tsatsaroni, E. 1993. Stability of saffron pigments in aqueous extracts. J. Food Sci. 58, 1073-1075.
- Van Casteren, M. R., Bissonnette, M. C., Comier, F., Dufresne, C., Ichi, T., Leblanc, J. C., Perreault, D. and Roewer, I. 1997. Spectroscopic characterization of crocetin derivatives from *Crocus sativus* L. and *Gardenia jasminoides*. Agric. Food Chem. 45, 1055-1061.
- Venkata Naga Jyothi, N., Prasanna, M., Prabha, S., Seetha Ramaiah, P., Srawan, G. and Sakarkar, S. N. 2009. Microencapsulation Techniques, factors influencing encapsulation efficiency, a review. Internet J. Nanotechnol. 3, 1-35.
- Wagner, L. A. and Warthsen, J. J. 1995. Stability of spray- dried encapsulated carrot carotenes. Food Sci. 60, 1048-1052.
- Xu, X., Wang, Q., Choi, H. C. and Kim, Y. H. 2010. Encapsulation of iron nanoparticles with pvp nanofibrous membranes to maintain their catalytic activity. Membrane Sci. 348, 231-237.

## **Effect of Type and Concentration of Wall Material on Microencapsulated Saffron Color Compounds by Freeze Drying**

**P. Sharayei<sup>\*</sup>, S. Eynafshar, A. Kamali and R. Nyazmand**

\* Corresponding Author: Researcher Assistant Professor, Agricultural Engineering Research Department, Khorasan Agriculture and Natural Resources Research Center, P. O. Box: 91735-488, Mashhad, Iran.  
E-mail: parvin\_sharayei@yahoo.com

Received: 8 December 2012, Accepted: 30 November 2013

Saffron is an important spice values for its color, aroma and flavor in the food industry. A significant proportion of saffron compound is lost during processing and storage because of its volatility and sensitivity to oxidation. The present research microencapsulated saffron color compounds (crocin) by freeze drying. The freeze-dried aqueous saffron effective compound extract was first prepared and then solutions of 5%, 10% and 15% polyvinylpyrrolidone (PVP40) and maltodextrin (MDX, dextrose equivalent: 16.5-19.5) containing 250 mg of the freeze-dried aqueous saffron extract were prepared. The solutions were dried in a freeze dryer. The characteristics of the microcapsules (yield of microencapsulation, color remaining, bulk density, glass transition, microstructure, release speed of color compound) were evaluated at 75% humidity at room temperature (25°C) after 45 d of storage. The results showed that the crocin content of microcapsules prepared with PVP40 were higher than for those prepared with MDX. The color of the saffron compounds decreased as the wall concentrations increased from 5% to 15%. The glass transition for all samples was greater than ambient temperature. The glass transition of PVP40 was greater than that of MDX. The structure of the microcapsules was laminated and flaked. After 45 d of storage, the crocin content decreased, but the microcapsules with PVP40 had 10% higher preserved color than the other samples.

**Keywords:** Freeze dryer, Maltodextrin, Microencapsulation, Polyvinylpyrrolidone, Relative humidity, Saffron