

بررسی تأثیر شرایط خشک‌کن خلأیی پاششی با ریز ذره ساز آلتراسونیک روی خواص کاربردی، بازسازی و شیمیایی پودر عصاره برگ کنگر فرنگی

سمانه صادق زاده نامور^۱، رضا امیری چایجان^{۲*}، جعفر امیری پریان^۳، محمدعلی زلفی گل^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲- دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲- استادیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲- استاد گروه شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۱۳)

چکیده

در این پژوهش از خشک‌کن خلأیی پاششی با ریز ذره ساز آلتراسونیک به منظور تولید پودر خشک از عصاره‌ی برگ کنگر فرنگی استفاده شد. روند خشک کردن در یک محفظه خشک‌کن خلأ و در دمایی پایین‌تر از دمای خشک‌کن‌های پاششی معمولی انجام شد. اثرهای متغیرهای مستقل (دمای داخلی ۵۵-۷۵ درجه سلسیوس، فشار خلأ درون محفظه ۲۰-۴۰ کیلو پاسکال و غلظت محلول ۲-۳ درصد) روی خواص کاربردی (محتوای رطوبت، اندازه ذره، چگالی توده و چگالی حاصل از ضربه، جریان پذیری و چسبندگی)، خواص بازسازی (تر شونددگی، پراکندگی و حلالیت) و خواص شیمیایی (محتوای فنل کل و فعالیت مهار DPPH) پودر عصاره برگ کنگر فرنگی با لاکتوز تک آبه به عنوان یک حامل به منظور دستیابی به عملکرد فرآیند بالا و خواص مطلوب بررسی شد. پودرهای تولیدشده در شرایطی با غلظت محلول ۳ درصد، بالاترین میانگین قطر ذرات، چگالی توده و چگالی حاصل از ضربه، زاویه‌ی تر کننده (کاهش ترشوندگی) و محتوای فنل کل (TPC) را نشان دادند، درحالی‌که فاکتورهای پراکندگی و حلالیت در این شرایط پایین‌ترین مقدار بودند. تحت شرایط دمای ورودی بالا و فشار خلأ پایین، محتوای رطوبت، چگالی توده و چگالی حاصل از ضربه‌ی ذرات پایین‌تر و پراکندگی و حلالیت بالاتری حاصل شد. خواص شیمیایی نیز تحت تأثیر متغیرهای فشار خلأ و دمای ورودی، هر دو به شیوه‌ای معکوس قرار گرفتند. نتایج نشان داد که غلظت محلول ۳ درصد، دمای ورودی ۷۵ درجه سلسیوس و فشار خلأ ۲۰ کیلو پاسکال، بهترین شرایط برای خشک کردن عصاره برگ کنگر فرنگی در شرایط خلأیی پاششی بود.

کلید واژگان: خشک‌کن خلأیی پاششی با ریز ذره ساز آلتراسونیک، پودر عصاره، خواص کاربردی، خواص بازسازی، خواص شیمیایی.

* مسئول مکاتبات: amirireza@basu.ac.ir

۱- مقدمه

کنگر فرنگی (*Cynara scolymus*) یک گونه از خانواده Asteraceae، که به‌عنوان غذا و دارو (به خاطر اثرات مفید آن در برابر بیماری‌های صفراوی- کبدی و به عنوان کمک گوارش) توسط مصریان باستان، یونانی‌ها و رومی‌ها به رسمیت شناخته شده است [۲۰۱]. این گیاه در منطقه‌ی مدیترانه به خاطر طعم تلخ دل‌پذیر آن نه تنها به عنوان یک غذای سالم در تغذیه انسان مهم است، بلکه به عنوان یک داروی گیاهی نیز مورد توجه است. عصاره‌ی برگ کنگر فرنگی (ALE) به‌تنهایی و یا همراه با گیاهان دیگر در نوشیدنی‌های غیر الکلی و همچنین برای آماده‌سازی چای گیاهی و یا فرآورده‌های داروی گیاهی استفاده می‌شود [۳]. خواص تغذیه‌ای و دارویی برگ کنگر فرنگی به ترکیب شیمیایی خاص آن که شامل سطح بالایی از ترکیبات پلی فنولیک است مرتبط می‌شود. مشتقات کافنیک اسید، ترکیبات فنلی اصلی در برگ کنگر فرنگی هستند، که مهم‌ترین این مشتقات، مشتقات کافنولکوئینیک اسید و اسید کلروژنیک هستند. یک روش مهم برای افزایش مصرف این ترکیبات در رژیم غذایی اضافه کردن عناصر فعال، نظیر پلی فنل‌ها می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده عصاره‌ی آبی کنگر فرنگی دارای سطوح بالایی از پلی فنول‌ها (به‌طور عمده، مشتقات اسید کافنیک) می‌باشد [۴]. بر این اساس پیشنهاد محققان "عامل دار کردن" مواد غذایی با عصاره‌ی کنگر فرنگی است [۵].

در چند دهه گذشته، تقاضای جهانی برای محصولات مشتق شده از گیاهان و نباتات به‌طور قابل توجهی گسترش یافته است. امروزه گرایش بخش‌های پردازش گیاهی و مواد افزودنی بیولوژیکی فعال به سمت تجاری‌سازی عصاره‌ی استاندارد شده و یا عصاره‌ی خشک با غلظت فیتوشیمیایی مشخص به دلیل سهولت حمل و نقل و ذخیره‌سازی و کاربرد در صنایع غذایی و مکمل‌ها افزایش یافته است. عصاره‌ی خشک با حذف آب از یک محلول عصاره‌ی تغلیظ شده‌ی مواد گیاهی، به‌دست آمده و در نهایت پودر خشک تهیه می‌شود [۶]. با این وجود، فرآیند خشک کردن ممکن است اثر قابل توجهی روی محتوای فیتوشیمیایی و فعالیت مهار رادیکال

محصولات زیستی مانند عصاره‌های خشک گیاهی و مواد افزودنی بیولوژیکی فعال داشته باشد، بنابراین، به منظور حفظ و یا افزایش فعالیت مهار رادیکال و محتوای فیتوشیمیایی و ثبات مواد فعال بیشتر، ارائه‌ی بهترین روش خشک کردن ضروری است [۷-۱۰]. خشک‌کن‌های انجمادی و پاششی به‌طور مرسوم در صنایع گیاهی استفاده می‌شوند. در خشک‌کن انجمادی، محفظه خشک‌کن در شرایط خلأ بوده که این سبب می‌شود رطوبت مواد غذایی پس از انجماد سریع، از مواد تصعید شود. خشک‌کن پاششی یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای به دست آوردن پودر است. در خشک‌کن‌های پاششی، پودر مواد غذایی به‌طور مستقیم توسط اتمیزه کردن مواد در یک محفظه‌ی خشک‌کن تحت هوای گرم در محدوده دمایی ۱۲۰ تا ۱۸۰ درجه سلسیوس به دست می‌آید [۱۱-۱۳]. خشک‌کن خلأیی پاششی آزمایشی با ریز ذره ساز آلتراسونیک (UVSD)^۳ یک سیستم خشک‌کن جدید است که ترکیبی از نقاط قوت دو روش خشک کردن پاششی و انجمادی را داراست. ایجاد خلأ در محفظه خشک‌کن UVSD منجر به خشک کردن در درجه حرارت پایین‌تر و در نتیجه تولید پودر عصاره‌ای سرشار از مواد حساس به حرارت می‌شود [۱۴]. [برخی از تحقیقات نیز روی خشک‌کن‌های خلأیی پاششی برای خشک کردن غذاهای پروبیوتیک [۱۵ و ۱۶] و عصاره پرتغال [۱۴] و خشک‌کن‌های انجمادی پاششی برای غذاهای معطر [۱۳] مورد استفاده قرار گرفت. با این وجود، هیچ گزارشی درباره‌ی تکنولوژی خشک‌کن پاششی خلأیی بدون انجماد به ویژه برای غذاهای کاربردی و مواد افزودنی بیولوژیکی فعال، از جمله عصاره‌ی خشک گیاهی که منجر به هزینه‌های پایین‌تر از روش انجمادی می‌شود وجود ندارد.

مسئله چسبندگی (هم‌چسبی یا دگر چسبی) یک پدیده‌ی ذاتی است که در طول فرآیند خشک شدن عصاره‌های گیاهی اتفاق می‌افتد. این موضوع به‌طور گسترده‌ای برای مواد غذایی با غلظت بالایی از قند مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. به‌طور کلی عصاره‌های گیاهان دارویی حاوی مقادیر بالاتری از قند، کربوهیدرات و اسیدهای آلی هستند [۱۸]. بنابراین، اضافه کردن حامل (افزودنی) به دلیل دارا بودن میزان قابل توجهی از قندهای کاهش‌دهنده به

1. Artichoke leaves extract
2. Functionalization

3. Ultrasonic vacuum spray dryer

۲- مواد و روش‌ها

برگ‌های تازه کنگر فرنگی از مرکز تحقیقات کشاورزی در همدان، ایران تهیه شد. متانول و معرف فولین- سیوکتال^۲ از شرکت مرک، آلمان تهیه شد. کربنات سدیم، ۲ و ۲-دی فنیل هیدرازیل پیکریل (DPPH)^۳ و لاکتوز تک آبه^۴ از سیگما- آلدریج آلمان خریداری شد. آب مقطر نیز به‌عنوان حلال در کل آزمایش‌ها استفاده شد.

۲-۱- عصاره آبی برگ کنگر فرنگی

برگ‌های تازه کنگر فرنگی پس از شستشو با آب در سایه خشک شده و با یک آسیاب آزمایشگاهی مدل (Artisan M.D 5000, Iran) پودر شد. برگ کنگر فرنگی پودر شده، با آب مقطر در حال جوش از طریق تکان‌دهنده در سرعت ۹۰۰ دور بر دقیقه به مدت سه ساعت، عصاره‌گیری شد. سپس عصاره‌ی به‌دست‌آمده سانتریفیوژ و توسط کاغذ صافی واتمن NO.4 فیلتر شد. این روش در سه تکرار انجام شد و ترکیب فیلتر شده در یک روتاری مدل (IKA- RV 10, Germany) تحت فشار خلأ به‌منظور خشک شدن تبخیر شد. سپس غلظت موردنظر محلول با اضافه کردن آب مقطر به عصاره حاصل شد. غلظت عصاره توسط رفاکومتر مدل (-Krusz Optronic DR 101, Germany, 60) با داشتن محدوده متغیر ۰-۶۰ درصد و دقت ۰/۱ درصد تعیین شد. پس‌از آن لاکتوز تک آبه به‌عنوان یک افزودنی با عصاره برگ کنگر فرنگی با نسبت حجمی مشخص (۲:۱) مخلوط شد و سپس به‌منظور تشکیل یک محلول آبی تکان داده شد. درنهایت این مخلوط با استفاده از خشک‌کن خلأیی پاششی با ریزدره‌ساز آلتراسونیک ساخته شده در آزمایشگاه پس از برداشت (دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران) خشک شد.

۲-۲- خشک‌کن پاششی و طرح آزمایشی

در تحقیق حاضر، از روش جدید خشک‌کن پاششی استفاده شد که در آن یک خشک‌کن خلأیی پاششی با ریزدره‌ساز آلتراسونیک بکار گرفته شد (شکل ۱). بخش اصلی این دستگاه شامل سیستم تغذیه عصاره برگ کنگر فرنگی است که اجزای آن عبارتند از: یک پمپ پریستالتیک و یک سیستم اتمیزه‌کننده‌ی مایع با طراحی خاص نازل آلتراسونیک که می‌تواند در یک خلأ پیوسته با

محلول عصاره قبل از فرآیند خشک کردن، ویژگی‌های محصول و عملکرد خشک کردن را بهبود می‌بخشد. با توجه به گزارش‌های ارائه شده برای خشک کردن عصاره‌ی ساقه آناناس [۱۹]، عصاره‌ی سویا [۲۰]، عصاره‌ی چای سبز [۲۱] و عصاره هیدرو الکلی برگ کنگر فرنگی [۲۲ و ۲۳] با خشک‌کن پاششی، از افزودنی‌های متفاوتی استفاده شد. اگرچه انواع مختلفی از حامل‌ها در رابطه با تولید پودر عصاره مورد مطالعه قرار گرفته است، لاکتوز تک آبه به دلیل هزینه‌ی پایین و خواص بازسازی خوب آن، یک حامل مطلوب است.

یکی از ویژگی‌های مهم هرگونه پودر مواد غذایی و عصاره، توانایی آن به بازسازی^۱ در محلول آبی است. مطلوبیت پودر برای فرمولاسیون‌های مختلف در مواد غذایی و دارویی به خصوصیت بازسازی آن‌ها بستگی دارد. پدیده‌ی بازسازی، عمل خیس شدن و حل شدن یکنواخت ذرات پودر حل شده است. ترشوندگی، توانایی پودر به جذب آب بر روی سطح است. پراکندگی، خارج ساختن و جداسازی ذرات باکمی تکان دادن و حلالیت، انحلال ذرات محلول در آب است [۲۴]. تحقیقات متعددی در زمینه‌ی اثر شرایط خشک‌کن پاششی بر خواص بازسازی پودر انبه [۲۵]، پودر عصاره گل‌ابی کاکتوسی [۲۶]، پودر شیر [۲۷] و پودر عصاره خمیر تمر هندی [۲۸] ارائه شده است.

اثر شرایط خشک‌کن پاششی روی برخی از خواص فیزیکی- شیمیایی پودر عصاره‌ی هیدروالکلی برگ کنگر فرنگی توسط بسیاری از محققان مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۲ و ۲۳]. با این حال، هیچ مطالعه‌ای به‌منظور بررسی اثر شرایط خشک‌کن خلأیی پاششی با ریز ذره ساز آلتراسونیک در پودر عصاره‌ی آبی برگ کنگر فرنگی از نظر اندازه ذرات و توزیع اندازه، چگالی توده، ترشوندگی، پراکندگی، حلالیت، محتوای فنل کل و ظرفیت آنتی‌اکسیدانی گزارش نشده است. بر این اساس، هدف از مطالعه حاضر، بررسی اثر شرایط خشک‌کن خلأیی پاششی با ریز ذره ساز آلتراسونیک (دمای ورودی، فشار خلأ درون محفظه و غلظت محلول) در خواص کاربردی، بازسازی و شیمیایی پودر عصاره برگ کنگر فرنگی با لاکتوز تک آبه به‌عنوان یک حامل به منظور دستیابی به عملکرد فرآیند بالا و خواص مطلوب در طول حمل و نقل و ذخیره‌سازی است.

2. Folin- Ciocalteu
3. 2,2 diphenyl hydrazyl picryl
4. Monohydrate lactose

1. Reconstitution

۲-۳- تحلیل خواص کاربردی

رطوبت: رطوبت باقی مانده‌ی پودر خشک که مقدار آب در مواد را تعیین می‌کند، جزء بحرانی از کیفیت مواد و اساساً تابعی از کنترل کیفیت در بسیاری از تسهیلات تولید و آزمایشگاهی است. رطوبت پودر عصاره آبی برگ کنگر فرنگی به‌عنوان یک خصوصیت فیزیکی با توجه به AOAC [۲۹] تحلیل شد. نمونه‌های نانو ذرات با جرم از پیش تعیین‌شده در یک آن (Memmert UNE-500, Germany) قرار داده شد و تا دمای ۱۰۲ درجه سلسیوس گرم شد و روی یک ترازوی دیجیتال (AND GF-600, Japan) با دقت ± 0.0001 گرم وزن شد تا اینکه یک جرم ثابت مشاهده شد و رطوبت پودر بر اساس درصد ماده خشک بیان شد.

اندازه‌ی ذرات: اندازه ذرات یکی از مهم‌ترین پارامترهای فیزیکی پودر در عملیات حمل و نقل است. اندازه ذرات می‌تواند روی جریان مداوم از صندوق‌های ذخیره، ترکیب اجزای مختلف، تراکم و تفکیک یک مخلوط تأثیرگذار باشد، به طوری که ذرات کوچکتر در پایین و ذرات بزرگتر در بالا توزیع می‌شوند. توزیع اندازه ذرات پودر عصاره با استفاده از تحلیل‌گر اندازه ذرات مدل MasterSizer model S 2000, Malvern (Instruments Ltd., Worcestershire, U.K) با پراش نور لیزر اندازه‌گیری شد. اندازه ذرات به‌صورت اندازه حجمی میانگین $D_{4.3}$ (قطر متوسط دی‌بروکر) بیان شد، و به نمونه‌هایی مربوط می‌شود که منعکس‌کننده‌ی اندازه‌ی این ذرات بوده و بخش عمده‌ای از حجم نمونه را تشکیل می‌دهند. $D_{4.3}$ قطر یک کره با همان حجم را نشان می‌دهد و به شرح زیر محاسبه می‌شود:

$$D_{4.3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (1)$$

که در آن n_i تعداد ذرات با قطر d_i است.

خواص توده

چگالی توده و چگالی حاصل از ضربه: دانش چگالی پودر به منظور مطالعه‌ی خواص مواد و فرایندهای صنعتی در انتخاب شرایط ذخیره سازی، بسته بندی، فرآیند و توزیع دارای

پراکنده‌کردن محلول به‌طور یکنواخت در محفظه خشک‌کن خلأ عمل کند. این خشک‌کن شامل یک محفظه استوانه‌ای خلأ (با قطر ۱۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۸۰ سانتی‌متر) و یک گرم‌کن الکتریکی هم است که دمای محفظه خشک‌کن را کنترل می‌کند. گرم‌کن سیم‌پیچی (۱۳۰۰ وات) در اطراف محفظه استوانه پیچیده شده و به‌منظور گرم‌کردن محفظه خلأ استفاده شد. درجه حرارت داخلی محفظه از طریق یک واحد کنترل دما (Lutron TM-903, Taiwan) با سنسور نوع k و دقت ± 0.1 درجه سلسیوس کنترل شد. شرایط خلأ نیز توسط یک پمپ خلأ (DV-285N-250- USA PLATINUM Sensys PSCH0001) طول آزمایش، از یک کنترلر فشار مدل (BCIJ, Korea) با دقت 0.001 بار استفاده شد. قطرات اتمیزه شده توسط شیلنگ سیلیکونی از نازل آلتراسونیک به درون محفظه خلأ، هدایت شد. در نهایت، یک سیستم جمع‌آوری محصول (سیکلون) و کاغذ فیلتر قبل از پمپ خلأ استفاده شد. گرم‌کردن قطره در حال سقوط به داخل محفظه خشک‌کن از طریق انتقال حرارت دیوار محفظه به سمت قطره اتمیزه صورت پذیرفت. سرعت تغذیه محلول در $1-0.5$ میلی‌لیتر بر دقیقه حفظ شد. متغیرهای مورد مطالعه عبارت بودند از: دمای ورودی در ۵۵، ۶۵ و ۷۵ درجه سلسیوس، فشار خلأ در ۲۰، ۳۰ و ۴۰ کیلو پاسکال، و غلظت محلول عصاره ۲، $2/5$ و ۳ درصد. در نهایت پودر خشک‌شده نیز از فیلتر جمع‌آوری شد.

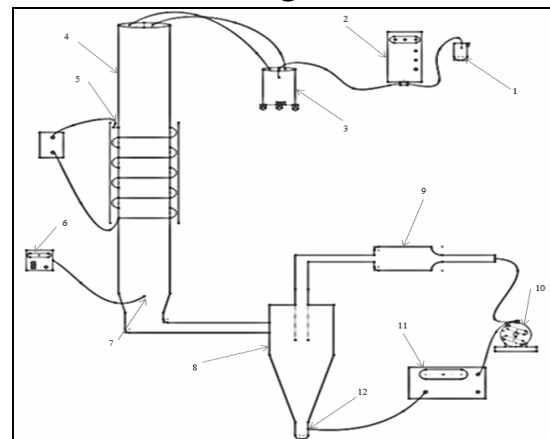


Fig 1 Schematic view of ultrasonic vacuum spray dryer used in this study: (1) Solutation container, (2) Peristaltic pump, (3) Ultrasonic atomizer, (4) Vacuum chamber, (5) Coil-heater-element, (6) Thermometer, (7) Temperature sensor, (8) Cyclone chamber, (9) Paper filter, (10) Vacuum pump, (11) Pressure controller, (12) Pressure sensor.

زاویه تماس بهترین روش کمی برای اندازه‌گیری ترشوندگی است [۳۱]. زاویه تماس به‌عنوان زاویه تشکیل‌شده توسط برهم‌کنش مایع- جامد تعریف شده است. بنابراین ترشوندگی همچنین می‌تواند در عبارت زاویه تماس " θ " بین سطح جامد صاف و قطره بیان شود. برای اندازه‌گیری زاویه تماس (زاویه ترشوندگی)^۲ از روش بایر و زیسمن^۳ [۳۲] برای تهیه لایه‌های نازک به‌منظور بررسی سطحی استفاده شد که شامل قراردادن مقدار کمی از جامد روی سطح صیقلی و تمیز و استفاده از یک قطره حلال روی آن است. حلال (آب)، پودر جامد را به‌طور یکنواخت حل می‌کند، هم‌زمان با تیخیر حلال یک فیلم نازک جامد تشکیل می‌شود. زاویه تماس بزرگ (خیلی بزرگ‌تر از ۹۰ درجه) با ترشوندگی کم و زاویه تماس کوچک (خیلی کوچک‌تر از ۹۰ درجه) با ترشوندگی زیاد مطابقت دارد [۳۳].

پراکندگی: پراکندگی پودر مواد غذایی به‌طور عمده وابسته به توانایی پودر به پخش شدن در محلول بدون کلوخه شدن می‌باشد که با وجود ذرات توده‌ای و آگلومره پراکندگی یکنواخت‌تر حاصل می‌شود. پراکندگی نمونه با حل کردن حدود ۰/۲ گرم از هر نمونه در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۲۷ درجه سلسیوس انجام شد. مخلوط به مدت یک دقیقه هم زده شد. پس‌از آن به مدت ۳۰ دقیقه به‌منظور ته‌نشین شدن ذرات معلق قبل از خالی کردن قسمت رو، محلول شناور به‌طور ساکن قرار داده شد. چگالی مایع رویی با پرکردن کسری از محلول شناور رو در یک بطری چگالی‌سنج (پیکنومتر) ۵ میلی‌لیتر تعیین شد. جرم پیکنومتر پر شده یادداشت شد. وزن جامد پراکنده از اختلاف جرم مایع رویی و حجم برابر (۵ میلی‌لیتر) آب مقطر محاسبه شد. اندازه‌گیری وزن با استفاده از ترازوی دیجیتال (با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم) انجام شد.

حلالیت: حلالیت عامل تعیین‌کننده‌ای در کیفیت کلی خواص بازسازی است که به‌عنوان آخرین مرحله از انحلال پودر در نظر گرفته می‌شود. در صنعت دارویی، حلالیت در آب، خاصیتی بنیادی است که نقش مهمی در جذب دارو پس از تجویز خوراکی دارد. حلالیت پودر تولیدی به روش ایستمن و مور^۴ [۳۴] تعیین شد. حدود ۰/۲ گرم از هر نمونه در ۵ میلی‌لیتر آب

کاربردهایی اصلی و بنیادی است. همچنین چگالی توده و چگالی حاصل از ضربه‌ی پودرها از عوامل اصلی در تعیین سهولت جریان‌پذیری، ذخیره‌سازی و توده کردن پودرها در حین فرآیند می‌باشد. چگالی توده (ρ_b) پودر عصاره با اندازه‌گیری وزن پودر و حجم مربوطه مشخص شد. حدود ۰/۲ گرم از نمونه پودری در یک استوانه مدرج ریخته شد. چگالی توده با تقسیم حجم اشغال‌شده توسط پودر و وزن پودر موجود در استوانه مدرج محاسبه شد. برای چگالی حاصل از ضربه (ρ_t) نیز، پودر داخل استوانه به‌شدت تحت ضربه قرار گرفت تا زمانی که دیگر هیچ تغییری در حجم آن رخ نداد [۳۰].

جریان‌پذیری و چسبندگی: جریان‌پذیری پودر معیاری از ظرفیت پودر به جریان یافتن است. این ویژگی در بسیاری از عملیات واحد که درگیر جریان پودر است مانند: حمل‌ونقل پنوماتیکی به تجهیزات و یا سیلوهای دیگر، مخلوط‌کردن و بسته‌بندی کردن حائز اهمیت است. جریان‌پذیری و چسبندگی پودر عصاره به ترتیب از نظر شاخص کر^۱ (CI) و نسبت هاسنر (HR) مورد بررسی قرار گرفت [۳۰]. شاخص کر و نسبت هاسنر از چگالی توده (ρ_{bulk}) و چگالی حاصل از ضربه (ρ_{tapped}) پودرها با استفاده از معادلات ۲ و ۳ مطابق زیر محاسبه شد:

$$CI = \frac{(\rho_{tapped} - \rho_{bulk})}{\rho_{tapped}} \times 100 \quad (2)$$

$$HR = \frac{\rho_{tapped}}{\rho_{bulk}} \quad (3)$$

۲-۴- تحلیل خواص بازسازی

ترشوندگی: ترشوندگی یک ماده‌ی جامد با توجه به فرآیندهای تولید و خواص محصول نهایی در تکنولوژی دارویی بسیار مهم است. به‌طوری‌که در صنعت دارویی، میزان ترشوندگی قرص‌های پودری فشرده، با اندازه‌گیری زاویه تماس تعیین می‌شود. همچنین توانایی تمیزشدن سطوح در تماس با مواد غذایی مانند بسته‌بندی مواد و تجهیزات خط فرآیند، با اندازه‌گیری زاویه تماس (زاویه ترشوندگی) مورد مطالعه قرار گرفته می‌شود. روش‌های مختلفی برای ارزیابی ترشوندگی یک سیستم مایع- جامد توسعه یافته‌اند.

2. Wetting angle
3. Baier and Zisman
4. Eastman and Moore

1. Carr index

به صورت معادل میلی گرم گالیک اسید بر گرم پودر خشک عصاره برگ کنگر فرنگی بیان شد.

ظرفیت مهار رادیکال DPPH: خواص آنتی اکسیدانی در مکانیسم‌های دفاعی ارگانسیم در برابر آسیب‌های مرتبط با حمله رادیکال‌های آزاد درگیر شده اند. آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به طور گسترده به عنوان مواد تشکیل دهنده در مکمل‌های غذایی به امید حفظ سلامت و جلوگیری از بیماری‌هایی مانند سرطان و بیماری قلبی عروقی استفاده می‌شوند. DPPH، رادیکال آزادی است که با ترکیباتی با قابلیت اهدای یک اتم هیدروژن واکنش می‌دهد. بنابراین، قابلیت اهدا هیدروژن پودر عصاره برگ کنگر فرنگی، از تغییر جذب در طول موج ۵۱۷ نانومتر به روش بلیوس^۳ [۳۶] تعیین شد. بر اساس این استاندارد، ظرفیت آنتی اکسیدانی پودر عصاره که توسط گبهارد^۴ [۳۷] توصیف شد، با استفاده از ظرفیت مهار رادیکال‌های آزاد ۲ و ۲-دی فنیل هیدرازیل پیکریل (DPPH) اندازه‌گیری شد. محلول نمونه با حل کردن ۱۰ میلی گرم پودر عصاره خشک در ۲ میلی لیتر متانول و سانتیفریوژ به مدت ۱۰ دقیقه تهیه شد. مایع رویی به ۳ میلی لیتر از محلول ۰/۰۰۴ درصد DPPH در متانول اضافه شده است. تغییر در جذب نمونه‌ها پس از ۴۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سلسیوس با استفاده از یک طیف‌سنج (T80 UV/VIS double-beam, USA) قرائت شد.

ظرفیت مهار رادیکال نمونه‌ها (ظرفیت آنتی‌اکسیدانی) به عنوان درصد مهار رادیکال DPPH با رابطه زیر محاسبه شد:

$$\% \text{inhibition} = \left[\frac{(A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}})}{A_{\text{blank}}} \right] \times 100$$

که در آن A_{blank} (حاوی معرف به جز ترکیب آزمایش) جذب واکنش شاهد است و A_{sample} جذب ترکیب آزمایش است.

۲-۶- تحلیل آماری

طراحی و تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی با توجه به سه عامل (متغیر مستقل): (دمای داخلی ۵۵-۷۵ درجه سلسیوس، فشار خلأ درون محفظه ۲۰-۴۰ کیلوپاسکال و غلظت محلول ۲-۳ درصد) با استفاده از یک بسته آماری تجاری، SAS 9.2 انجام شد. برای

در دمای اتاق در یک لوله به حالت تعلیق درآمد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد، سپس به مدت ۱۰ دقیقه در سرعت ۹۵۰۰ دور در دقیقه سانتیفریوژ شد. مایع رویی به‌طور کامل داخل ظروف پتری از قبل توزین‌شده منتقل و سپس تا رسیدن به وزن ثابت در داخل آن با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. شاخص حلالیت در آب به صورت درصد جامد مایع رویی خشک‌شده نسبت به مقدار پودر اولیه (۰/۲ گرم) محاسبه شد.

۲-۵- تحلیل خواص شیمیایی

حضور فنل کل و آنتی اکسیدان در پودر عصاره، فعالیت بیولوژیکی و اثر بیوتراپی پودر به دست آمده را افزایش می‌دهد که در زمینه طب گیاهی و تغذیه‌ای به منظور تولید مواد غذایی با رژیم سالم کاربرد دارد.

محتوای فنل کل: ترکیبات فنلی و مشتقات آن دارای خواص درمانی مختلف می‌باشند. اکثر ترکیبات فعال زیستی مشتق شده از گیاهان ترکیبات فنلی هستند که به عنوان عامل ضد سرطان شناخته شده است. محتوای فنول کل (TPC)^۱ پودر عصاره برگ کنگر فرنگی بر اساس روش فولین سیوکالتو [۳۵] تعیین شد. محلول نمونه با حل کردن ۱۰ میلی گرم از پودر عصاره خشک در یک میلی لیتر آب مقطر و سانتیفریوژ کردن به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از یک سانتیفریوژ (DAIHAN Pro-micro) (centrifuge Set, CF-10, Korea) تهیه شد. مخلوط واکنش از ۰/۱ میلی لیتر مایع رویی محلول، ۷/۹ میلی لیتر آب مقطر، ۰/۵ میلی لیتر معرف فولین سیوکالتو و ۱/۵ میلی لیتر کربنات سدیم ۲۰ درصد درون بطری تیره خشک تشکیل شد. (اضافه کردن کربنات سدیم ۲ دقیقه پس از افزودن معرف فولین سیوکالتو انجام گرفت). سپس به مدت یک ساعت روی دستگاه تکاننده قرار داده شد. چگالی نوری محلول آبی رنگ توسط یک دستگاه طیف‌سنج (T80 UV/VIS double-beam, USA) در طول موج ۷۶۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. محتوای فنلی کل، معادل مقدار گالیک اسید (GAE)^۲ مشخص شد. به طوری که مقادیر فنول کل

3. Blios
4. Gebhard

1. Total Phenol Content
2. Galic acid equivalent

احتمال یک درصد معنی‌دار بودند. با این حال، غلظت محلول و اثر متقابل دما و فشار خلأ اثر معنی‌داری روی پارامتر اندازه‌گیری نداشتند. نتایج مقایسه میانگین اثر فشار خلأ و دما روی خصوصیت رطوبت به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده است. با تحلیل شکل ۲ مشاهده شد که در دمای ورودی بالاتر و فشار خلأ پایین‌تر، گرادیان حرارتی و فشار بیشتری بین محلول متمیزه و داخل محفظه خشک‌کن ایجاد شد که منجر به انتقال مقدار بیشتری از جرم و گرما و تبخیر آب شد. در نتیجه، پودر خشک با کمترین میزان رطوبت، تحت دمای ورودی بالاتر و شرایط فشار خلأ پایین‌تر تولید شد. نتایج مشابهی در خشک‌کردن تفاله گوجه‌فرنگی [۳۸]، آب‌پرتقال [۳۹]، آب هندوانه [۴۰] و عصاره برگ گزنه [۴۱] با استفاده از خشک‌کن پاششی گزارش شده است.

تجزیه واریانس و مقایسه میانگین داده‌ها، فاکتورهای دما و فشار به صورت فاکتوریل و غلظت به عنوان بلوک در نظر گرفته شدند. میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن و فرض خطای ۰.۰۵ محاسبه و مقایسه شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص کاربردی پودر عصاره

رطوبت: رطوبت (درصد، بر پایه خشک) پودرهای عصاره در شرایط مختلف خشک‌کن خلأیی پاششی به دست آمد. رطوبت ذرات از مقدار حداقل ۶/۴ درصد تا یک مقدار حداکثر ۹ درصد متغیر بود. با توجه به نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱، اثر درجه حرارت و فشار خلأ روی محتوای رطوبتی پودر عصاره در سطح

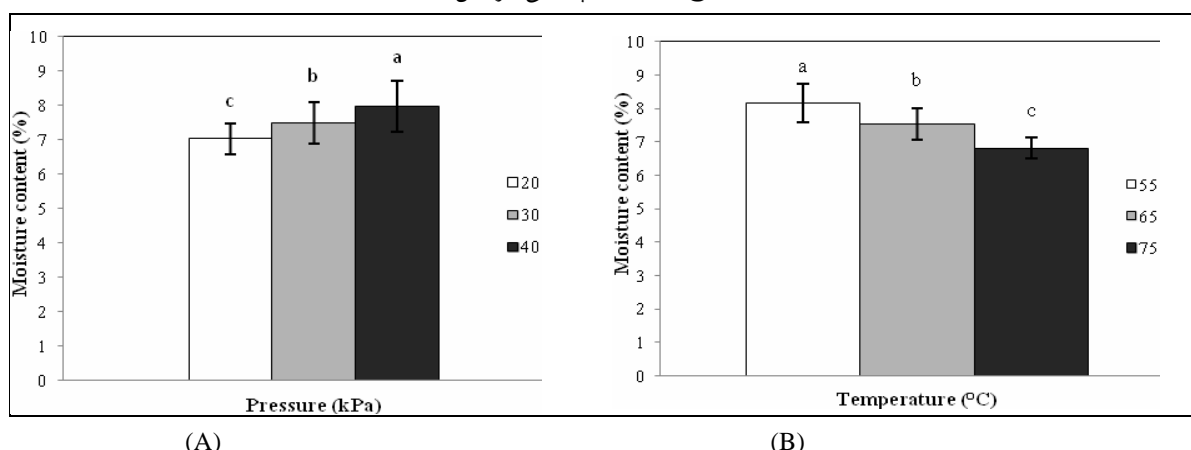


Fig 2 Mean comparison of the effect of (A) vacuum pressure (B) inlet temperature on moisture content of extract powder.

Table 1 Variance analysis of the effect of vacuum spray dryer condition on extract powder properties

Source of variation							Mean of Square	df _a
Correlation total	Error	P×T	Concentration (C)	Temperature (T)	Pressure (P)	Model		
26	16	4	2	2	2	10		
	0.035	0.076 ^{ns}	0.0052 ^{ns}	4.071**	2.054**	1.256**	Moisture content (%)	
	0.502	507.09**	642.23**	11178.12**	42496.175**	11066.14**	Size (nm)	
	0.0001	0.0002 ^{ns}	0.0006**	0.022**	0.0075**	0.006**	Bulk density (gr/cm ³)	
	0.00005	0.0003**	0.0012**	0.03**	0.0215**	0.0107**	Tapped density (gr/cm ³)	
	0.719	5.8**	29.93**	262.03**	191.502**	99.013**	Wettability (°)	
	0.279	3.484**	15.023**	294.92**	217.37**	106.857**	Dispersibility (%)	
	0.427	3.783**	13.171**	388.954**	192.884**	120.515**	Solubility(%)	
	0.0156	0.111**	0.312**	5.44**	2.56**	1.706**	Total phenolic content (mg/g GAE)	
	0.002	0.0045 ^{ns}	0.0725**	1.755**	0.252**	0.417**	Antioxidant capacity(%)	

**Highly significant at 1% level, * Significant at 5% level, ^{ns} not significant, ^a Degrees of freedom

اندازه ذرات، یک توزیع دوقله‌ای را نشان داد، به‌عنوان مثال، دو قله مجزا که هر یک نشان‌دهنده‌ی یک اندازه غالب است و این موضوع در مورد پودرها جالب توجه است، زیرا تجمع ذرات کوچک‌تر که می‌توانند بین فضاهای ذرات بزرگ‌تر نفوذ کنند، فضای کمتری را اشغال می‌کنند. وجود ذرات بزرگ‌تر نشان‌دهنده‌ی آغاز روند توده‌ای شدن است، که تشکیل پل‌های ارتباطی برگشت‌ناپذیر منجر به تولید ذرات با اندازه‌ی بزرگ‌تر می‌شود. دو نمونه از تصاویر میکروسکوپی (SEM) در شکل ۶ به تصویر کشیده شده است که با توجه به ویژگی‌های پودر عصاره، شکل ۵ (a) شرایط بهینه و شکل ۵ (b) نیز تصویری از شرایط نامطلوب را نشان می‌دهد.

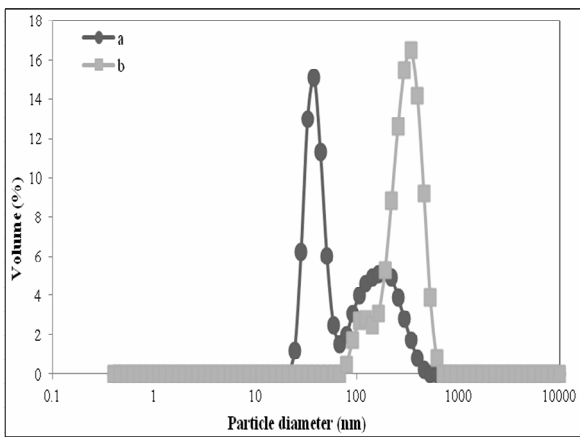


Fig 3 Particle size distribution of extract powders produced at condition of (a) 40 kPa, 55°C, 2% and (b) 20 kPa, 75°C, 3%.

اندازه ذرات: اندازه ذرات روی خواص بازسازی و جریان پودر عصاره تأثیر زیادی می‌گذارد [۲۴]. قطر متوسط ذرات بر اساس توزیع حجمی (D [4,3]) بین ۷۶-۳۱۱ نانومتر متغیر است. کمترین مقدار قطر متوسط (۷۶ نانومتر) مربوط به شرایط دستگاه در فشار خلأ ۴۰ کیلوپاسکال، دمای داخلی ۵۵ درجه سلسیوس و غلظت ۲ درصد و بالاترین مقدار قطر (۳۱۱ نانومتر) نیز در فشار خلأ ۲۰ کیلوپاسکال، دمای داخلی ۷۵ درجه سلسیوس و غلظت ۳ درصد به دست آمد (شکل ۳ الف) و (ب)). نتایج حاصل از تحلیل واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که متغیرهای فشار خلأ، درجه حرارت، اثر متقابل آن‌ها و غلظت محلول در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری بر روی اندازه ذرات داشت. بر اساس گزارش‌های ارائه شده [۴۲-۴۴] و نتایج مقایسه میانگین اثر متقابل فشار خلأ و درجه حرارت و غلظت محلول بر روی اندازه ذرات به ترتیب در شکل‌های ۴ الف) و ۴ ب)، میزان تبخیر سریع‌تر منجر به تولید ذرات بزرگ‌تر می‌شود، این نتیجه مربوط به مهاجرت اجزای محلول درون پوسته تشکیل‌دهنده به سطح قطرات متمیزه می‌شود. در نتیجه تشکیل سریع یک لایه سخت خشک روی سطح قطرات، مانع از چروکیدگی نانو ذرات شد. روند مشابهی در نتایج این تحقیق در شرایط دمای ورودی بالا و فشار خلأ کم مشاهده شد (شکل ۴ الف)). با افزایش غلظت و افزایش نسبت عصاره به ماده افزودنی (لاکتوز)، منحنی به سمت مقادیر بالاتر قطر ذرات، انتقال یافت و منجر به قطر میانگین بزرگ‌تر شد. (شکل ۴ ب)) [۲۳]. با توجه به شکل ۳، توزیع

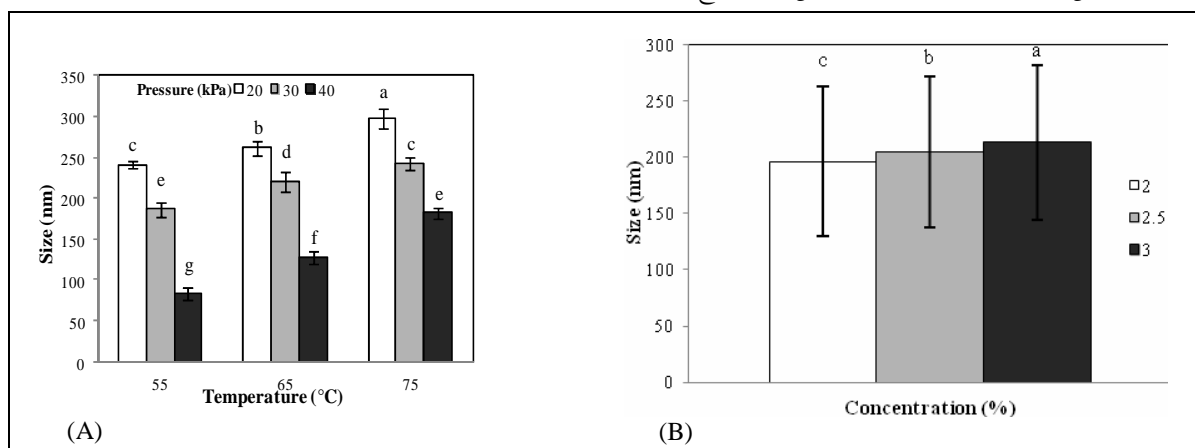


Fig4 Mean comparison of the effect of (A) inlet temperature and vacuum pressure interaction (B) solution concentration on size of extract powder.

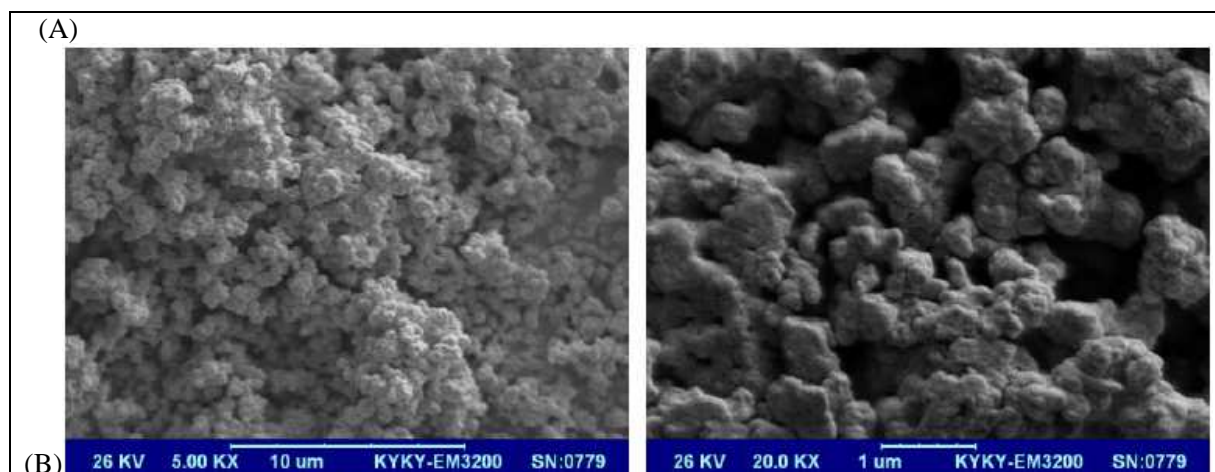


Fig 5 SEM image samples of extract powders in condition of (A) proposed optimized and (B) undesirable conditions.

پوسته است، شد. ذراتی از مواد تشکیل دهنده پوسته عمدتاً حاوی حباب‌های هوا هستند که با ناشی از دفع هوای موجود در محلول تغذیه‌ی اولیه و یا جذب هوا در فرآیند اتمیزه کردن است [۴۷]. به‌طور کلی، کاهش حجم هوای به دام افتاده سبب افزایش چگالی ظاهری ذرات و در نتیجه افزایش چگالی توده‌ای شد [۴۸]. چگالی حاصل از ضربه نیز عامل مهمی است که به بسته‌بندی، حمل و نقل، و تجاری‌سازی پودرها مربوط می‌شود؛ بنابراین، این مقدار می‌تواند از نظر وزن و مقدار موادی که درون یک ظرف قرار می‌گیرند، مفید باشد [۴۹]. یک محصول خشک با چگالی بالا در مقایسه با محصولی با چگالی کم می‌تواند در ظروف کوچک‌تر ذخیره شود [۵۰]. چگالی حاصل از ضربه نیز برای پودر عصاره کنگر فرنگی بین ۰/۷۸-۰/۵۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب حاصل شد که روندی مشابه چگالی توده‌ای را نشان داد.

جریان پذیری و چسبندگی: ویژگی‌های جریان پودر توسط جریان آزاد، جریان نیمه آزاد و جریان چسبنده به رسمیت شناخته شد. جریان چسبنده به‌عنوان مقاومت شدید در مقابل جریان در نظر گرفته شد. عوامل مؤثر در رفتار جریان پودر شامل توزیع اندازه ذرات، اندازه ذرات، شکل، آبدوستی و رطوبت مواد است [۴۶]. جریان پذیری و چسبندگی پودر عصاره با توجه به شاخص‌های کر و نسبت هاسنر به ترتیب در محدوده ۶۳/۶۳-۸۸/۲۳ درصد و ۱/۸۸-۱/۶۳ بود. با توجه به طبقه‌بندی جریان، پودر با شاخص کر بالاتر از ۳۸ و نسبت هاسنر بیشتر از ۱/۶، به‌عنوان جریان بسیار ضعیف محسوب می‌شود [۵۱].

چگالی توده‌ای و چگالی حاصل از ضربه: چگالی توده‌ای پودر عصاره در مطالعه حاضر از ۰/۴۷-۰/۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب متغیر بود و تحت تأثیر دمای ورودی، فشار خلأ و غلظت محلول عصاره بود. بر اساس نتایج تحلیل واریانس در جدول ۱، هر سه متغیر فشار خلأ، دما و غلظت محلول عصاره بیشترین اثر معنی داری را روی چگالی توده‌ای نشان دادند ($P < 0.001$). همان‌طور که در شکل ۷ و مقایسه میانگین اثرات متغیرهای خشک‌کن خلأیی پاششی نشان داده شده است، چگالی توده‌ای با افزایش دمای ورودی و کاهش فشار خلأ، کاهش یافت (شکل ۶ الف) و غلظت محلول عصاره نیز تأثیر معکوسی روی چگالی توده‌ای داشت (شکل ۶ ج). محققین [۲۷] نیز به تأثیر منفی دمای ورودی بر چگالی توده‌ای پی بردند. آن‌ها تشکیل لایه نفوذناپذیر بخار روی سطح قطره را که نتیجه‌ی تشکیل حباب و گسترش قطرات بود را توضیح دادند. کاهش چگالی توده‌ای با افزایش دمای ورودی و کاهش فشار خلأ می‌تواند ناشی از میزان تبخیر سریع‌تر و یا رطوبت باقی‌مانده کمتر و ساختار متخلخل محصول باشد [۴۵]. همچنین در درجه حرارت بالاتر، اثر بالن و یا دمیدن درون مواد تشکیل دهنده پوسته معمول است، که سبب افزایش اندازه ذرات و کاهش چگالی توده‌ای می‌شود [۴۶].

باین‌حال، در غلظت‌های بالای محلول نیز، افزایش چگالی توده‌ای پودر وجود دارد. در واقع با توجه به نسبت عصاره به افزودنی، با افزایش غلظت محلول، میزان افزودنی کاهش یافت، بنابراین کاهش غلظت افزودنی سبب کاهش حجم هوای به دام افتاده در فضای بین ذرات و افزودنی که به‌عنوان یک ماده تشکیل دهنده

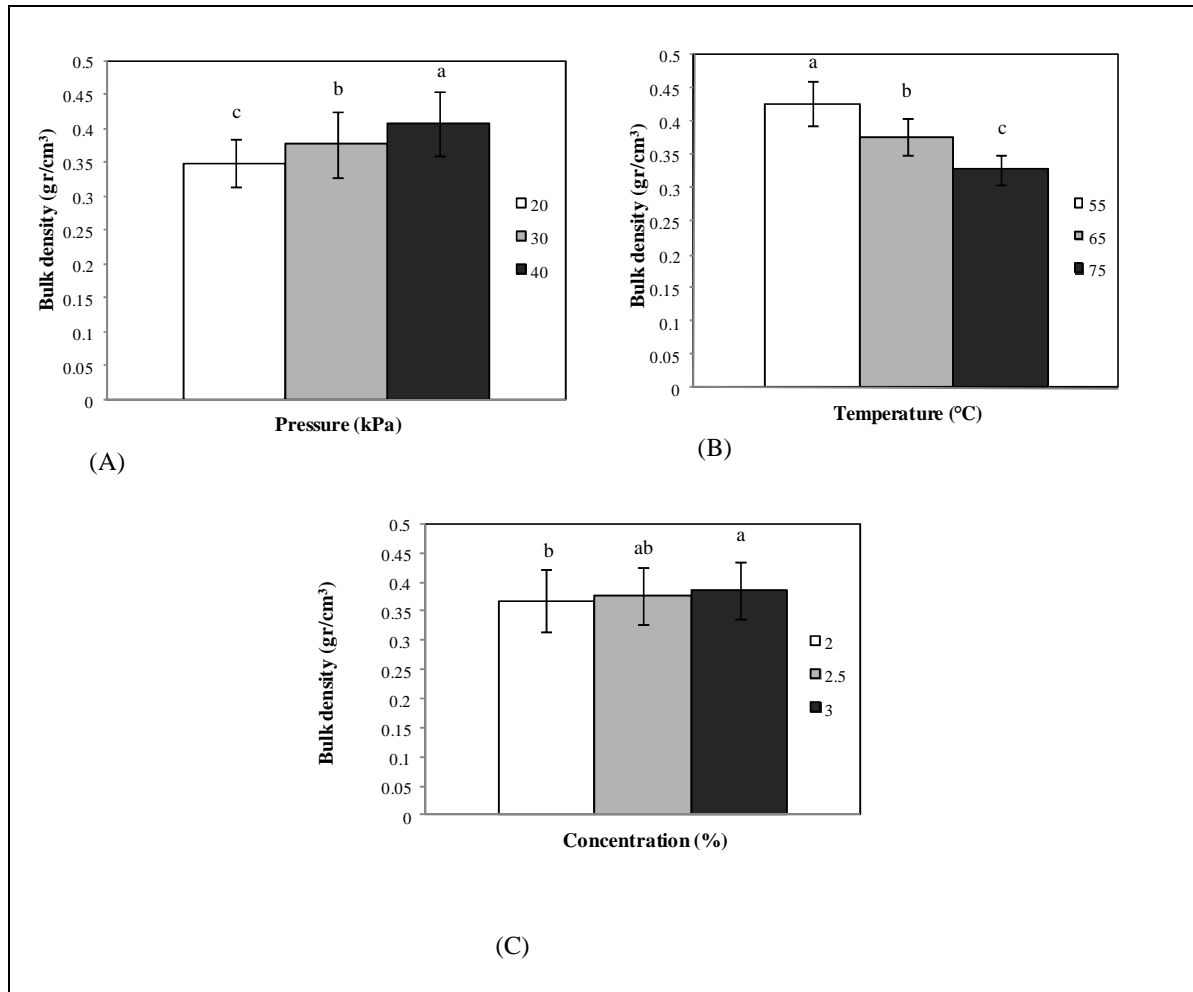


Fig 6 Mean comparison of the effect of (A) vacuum pressure (B) inlet temperature and (C) solution concentration on bulk density of extract powder.

مایع و نیروهای موینگی بین ذرات، جریان پذیری کم را سبب - شد [۵۲].

۲-۳- خواص بازسازی پودر عصاره

تر شونده‌گی: زاویه‌ی تر شونده‌گی پودر عصاره کنگرفرنگی از ۷۳ درجه تا ۴۷/۵ درجه متفاوت بود. تر شونده‌گی هر ماده‌ای بسته به شکل بلور، آرایش کریستال، زبری سطح، سطح، تخلخل، و اندازه ذرات متغیر است [۵۷]. با گسترش مایع روی سطح، زاویه تماس کوچک مشاهده می‌شود. همچنین وقتی مایع روی سطح به‌صورت حباب قرار می‌گیرد، زاویه تماس بزرگ‌تر می‌شود. بدیهی است که زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه مطلوبیت ترشونده‌گی سطح جامد را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که مایع (آب) با مساحت زیادی روی سطح گسترش یافت. همان‌طور که در

از این رو، پودر عصاره کنگرفرنگی در گروه جریان پذیری پایین قرار گرفت. ویژگی جریان‌پذیری پایین برای این پودرها، به‌اندازه ذرات مربوط می‌شود. از آنجایی‌که ذرات کوچک‌تر، مساحت سطح بالاتری را در واحد جرم دارا می‌باشند، وجود سطح تماس بالا در میان ذرات، با ایجاد نیروی چسبندگی و اصطکاک بالاتر به مقاومت جریان منجر می‌شود [۵۲ و ۵۳]. این نتایج نیز با توجه به اندازه ذرات تشکیل‌شده با دمای ورودی و فشار خلأ توجیه شد. به‌طوری‌که افزایش دمای ورودی و کاهش فشار خلأ سبب افزایش اندازه ذرات و کاهش رطوبت شد. ذرات پودر با اندازه بزرگ‌تر، جریان آزادتر و چسبندگی کمتر را نشان می‌دهند [۵۴-۵۶]. علاوه بر این، رطوبت بالا به دلیل افزایش اتصالات

کمی کاهش یافت. این پدیده می‌تواند به شرح زیر توضیح داده شود: با توجه به غلظت ثابت لاکتوز، زمانی که غلظت محلول کاهش پیدا کرد، نسبت لاکتوز به عصاره افزایش یافت. با توجه به ترشوندگی بالای لاکتوز در آب، خاصیت ترشوندگی نیز افزایش یافت [۴۸، ۵۹ و ۶۰]. همان‌طور که در شکل‌های ۸ (الف) و (ب) نشان داده شده است، زاویه ترشوندگی ۷۳ درجه و ۴۷/۵ درجه به ترتیب مربوط به نتایج شرایط فرآیند فشار خلأ ۴۰ کیلوپاسکال، دمای داخلی ۵۵ درجه ساسیوس و غلظت ۲/۵ درصد و همچنین فشار خلأ ۲۰ کیلوپاسکال، دمای داخلی ۷۵ درجه ساسیوس و غلظت ۲ درصد بود.

جدول ۱ نشان داده شده است، تحلیل و تجزیه واریانس اثرات متقابل فشار و دما و غلظت محلول عصاره روی ترشوندگی پودر عصاره در سطح یک درصد معنی‌دار شد. با توجه به مقایسه میانگین اثرات متقابل فشار و دما و غلظت محلول عصاره بر ترشوندگی در شکل‌های ۷ (الف) و ۷ (ب)، در دمای ورودی بالاتر و فشار خلأ پایین‌تر، با تشکیل ذرات بزرگ و افزایش اندازه ذرات، پدیده تجمع و توده‌ای شدن ذرات کاهش یافت، از این رو با برهم‌کنش ذرات آگلومره (توده شده) با آب، زاویه ترشوندگی کاهش و آب‌دوستی افزایش یافت [۵۸]. با کاهش غلظت محلول عصاره یا با کاهش در نسبت عصاره به لاکتوز، زاویه ترشوندگی

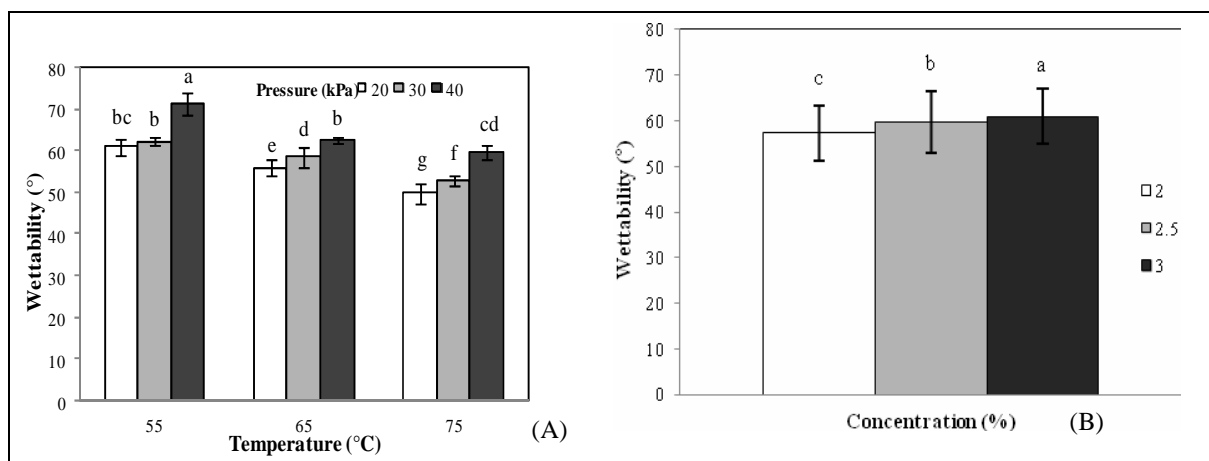


Fig 7 Mean comparison of the effect of (A) inlet temperature and vacuum pressure interaction (B) solution concentration on wettability of extract powder.

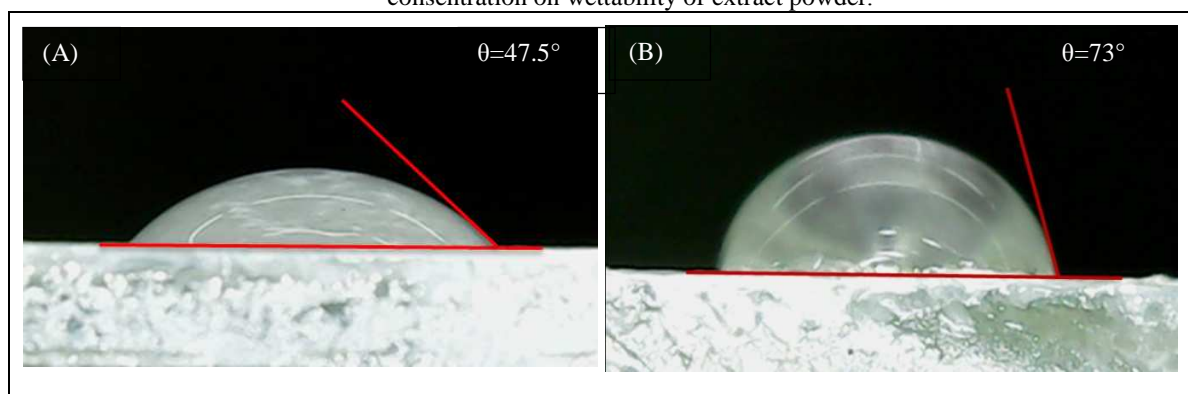


Fig 8 Contact angle of water drop on film surface of extract powder particle in condition of (A) 40 kPa, 55°C and 2.5% and (B) 20 kPa, 75°C and 2%.

پراکندگی: نتایج حاصله، تغییرات پراکندگی پودر عصاره کنگرفرنگی را در محدوده‌ی وسیعی از ۳۸/۵-۶۱/۴۸ درصد را نشان داد. پراکندگی نیز مانند ترشوندگی به‌اندازه ذرات، چگالی، تخلخل، بار سطحی، مساحت سطح و حضور مواد آبدوست-

آبگریز و فعالیت سطح ذرات بستگی دارد [۶۱]. جدول ۱ نتایج تجزیه واریانس اثرات متقابل فشار و دما و غلظت محلول عصاره را روی پراکندگی با سطح معنی‌داری یک درصد نشان می‌دهد. قابل‌توجه است که پراکندگی با بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات،

فشار خلأ، پراکندگی افزایش می‌یابد. شکل ۹ (ب) نیز مقایسه میانگین اثر غلظت محلول روی پراکندگی را نشان می‌دهد، به طوری که با کاهش غلظت محلول، نسبت ماده افزودنی (لاکتوز) به عصاره افزایش یافت و با توجه به پراکندگی بالای ماده افزودنی لاکتوز، خاصیت پراکندگی پودر عصاره نیز افزایش یافت.

افزایش و با ریز شدن ذرات کاهش می‌یابد [۶۲]. ذرات کوچک، توده‌ی قابل مشاهده‌ای را تشکیل می‌دهند، از این رو پراکندگی کاهش می‌یابد. این رویداد می‌تواند به دلیل طبیعت تخلخل کمتر پودر عصاره در دمای ورودی پایین و فشار خلأ بالا باشد [۶۳]. در نتیجه با توجه به نتایج مقایسه میانگین اثرات متقابل دما و فشار روی پراکندگی در شکل ۹ (الف)، با افزایش دما و کاهش

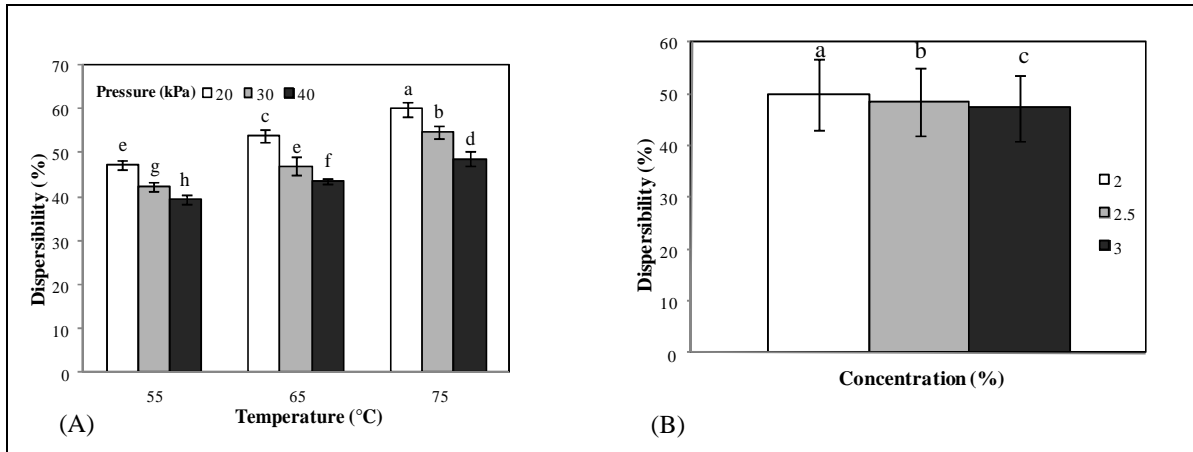


Fig 9 Mean comparison of the effect of (A) inlet temperature and vacuum pressure interaction (B) solution concentration on dispersibility of extract powder.

افزایش میزان لاکتوز در محلول، حلالیت کمی افزایش یافت (شکل ۱۰ (ب)). بر اساس مقایسه میانگین اثر متقابل دمای ورودی و فشار خلأ در شکل ۱۰ (الف)، در دمای ورودی بالا و فشار خلأ پایین به دلیل تشکیل ذرات بزرگ و انحلال سریع‌تر مواد، حلالیت افزایش یافت. ذرات بزرگ ممکن است در آب فرورفته، درحالی که ذرات کوچک به‌طورکلی همچون گردوغبار روی آب شناور می‌مانند و ترشوندگی و بازسازی غیریکنواختی را ایجاد می‌کنند [۳۸ و ۴۸].

حلالیت: در مطالعه حاضر حلالیت پودر عصاره بین ۴۰/۵۲ تا ۶۳/۶۶ درصد تغییر کرد. حلالیت، انحلال کامل اجزای محلول مانند لاکتوز، پروتئین آب‌پنیر و نمک را نشان می‌دهد [۶۲]. با توجه به نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱، متغیرهای فشار خلأ، درجه حرارت، اثر متقابل آن‌ها و غلظت محلول بیشترین اثر معنی‌داری را روی حلالیت نشان دادند ($P < 0.0001$). مقادیر بالای حلالیت می‌تواند به دلیل وجود اجزای آب‌دوست مانند ساکارز و لاکتوز در پودر عصاره باشد [۲۵ و ۶۴]. از این رو با کاهش غلظت محلول عصاره یا کاهش نسبت عصاره به لاکتوز و

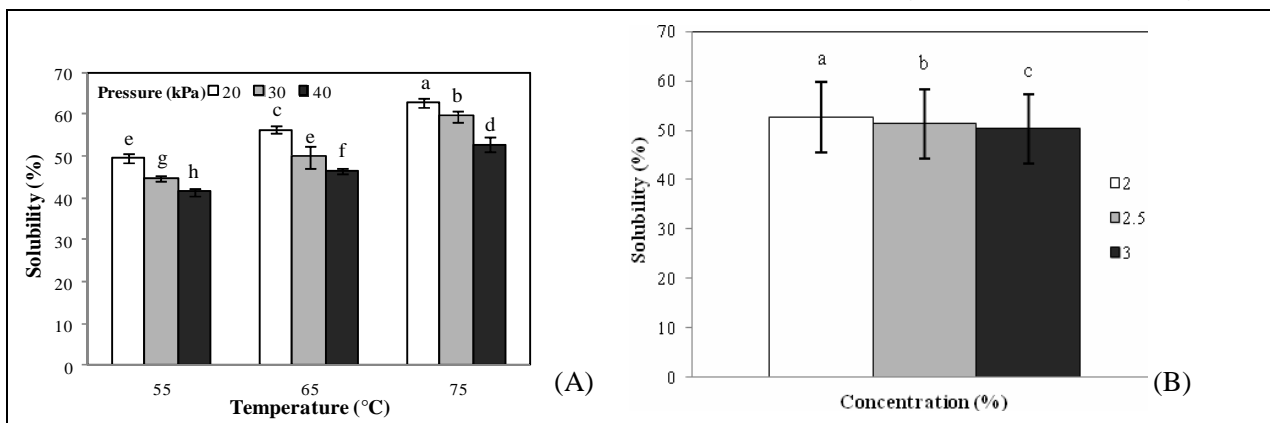


Fig 10 Mean comparison of the effect of (A) inlet temperature and vacuum pressure interaction (B) solution concentration on solubility of extract powder.

کاهش می‌یابد، در نتیجه موجب کاهش TPC می‌شود [۳۸]. با کاهش فشار خلأ نیز TPC پودر افزایش یافت. با توضیح این واقعیت که تحت شرایط فشار کم، اکسیژن کمتری در محفظه خشک‌کن وجود دارد. به طوری که ترکیبات فنلی در طول فرآیند خشک شدن حفظ خواهد شد از این رو کاهش واکنش اکسیداسیون عامل اصلی افزایش TPC پودر عصاره خشک شد [۶۵]. یکی دیگر از عوامل افزایش TPC، افزایش در غلظت محلول بود. از آنجایی که، در غلظت بالای محلول، مقدار عصاره در نسبت عصاره به افزودنی (لاکتوز) افزایش یافته است بنابراین با افزایش غلظت محلول، ترکیبات فیتوشیمیایی و TPC پودر عصاره افزایش یافت شکل ۱۱ (ب) [۲۳].

۳-۳- خصوصیات شیمیایی پودر عصاره

محتوای فنل کل: نتایج حاصل از تحلیل واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد که متغیرهای فشار خلأ، درجه حرارت، اثر متقابل آن‌ها و غلظت محلول در سطح یک درصد تأثیر معنی داری بر روی روی محتوای فنل کل (TPC) پودر عصاره دارد. با تحلیل شکل ۱۱ (الف) و نتایج مقایسه میانگین اثر متقابل دما و فشار خلأ، درجه حرارت پایین‌تر همراه با فشار خلأ کمتر به منظور حصول پودر با محتوای فنل کل بیشتر مطلوب بود. در حقیقت در درجه حرارت داخلی بالا، از طریق فرآیندهای تخریب حرارتی و آنزیمی، ساختار فنل‌ها تحت تأثیر قرار گرفته به طوری که سبب تجزیه این ترکیبات به اشکال مختلف می‌شود بنابراین سینارین و ترکیبات فنولی بیشتری از بین می‌روند و مزه تلخ محصول

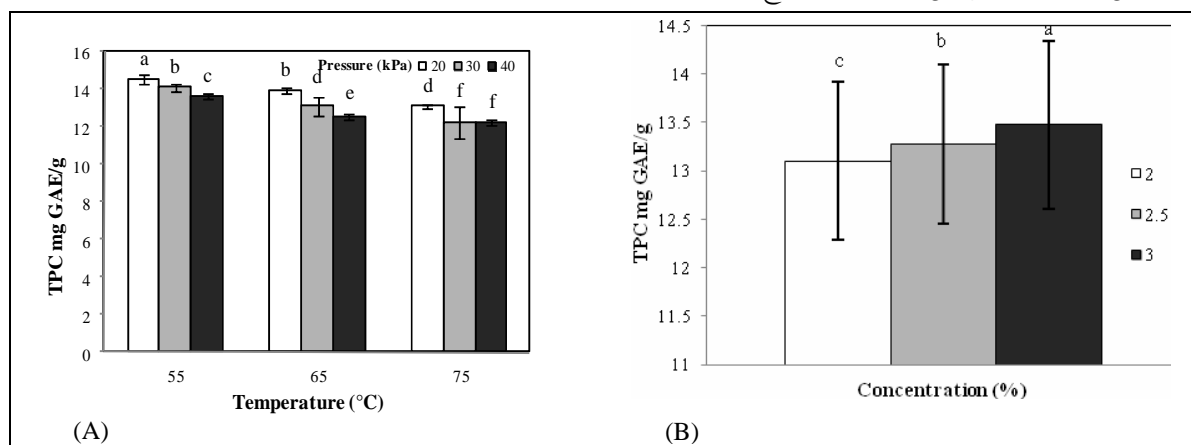


Fig 11 Mean comparison of the effect of (A) inlet temperature and vacuum pressure interaction (B) solution concentration on total phenol content of extract powder.

دیگر، زمانی که فشار خلأ (میزان اکسیژن موجود در محفظه خشک‌کن و فرآیند تخییر) کاهش یافت، واکنش اکسیداسیون نیز کاهش پیدا کرد و این امر منجر به افزایش در ظرفیت آنتی‌اکسیدانی پودر شد، از سوی دیگر زمانی که فشار خلأ افزایش یافته است، به دلیل زمان خشک شدن طولانی و فرآیندهای اکسیداسیون برگشت ناپذیر، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی کاهش یافت [۶۷]. علاوه بر این ظرفیت آنتی‌اکسیدانی به غلظت محلول نیز بستگی دارد. با توجه به شکل ۱۲ (ج)، با افزایش غلظت محلول عصاره از ۲ تا ۳ درصد به دلیل وجود سطح بالایی از ترکیب فعال آنتی‌اکسیدانی در محلول، ظرفیت مهار رادیکال DPPH افزایش یافت [۲۳].

ظرفیت مهار رادیکال DPPH: نتایج تحلیل واریانس در جدول ۱، نشان داد که هر سه متغیر فشار خلأ، دما و غلظت محلول عصاره بیشترین اثر معنی داری را روی ظرفیت آنتی‌اکسیدانی یا ظرفیت مهار رادیکال DPPH دارند ($P < 0.001$). به طور کلی دما و زمان مورد استفاده در فرآیند خشک کردن و پودر کردن عصاره می‌تواند عامل اصلی در تخریب ترکیبات فعال آنتی‌اکسیدانی باشد [۹]. بنابراین با توجه به مقایسه میانگین اثرات متقابل فشار خلأ و دمای داخلی بر ظرفیت آنتی‌اکسیدانی پودر عصاره در شکل ۱۲ (الف) و (ب)، ظرفیت مهار DPPH با افزایش درجه حرارت داخلی خشک‌کن کاهش یافت. در ماهای داخلی بالاتر، با توجه به تخریب و تجزیه حرارتی ترکیب آنتی‌اکسیدان، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی کاهش یافت [۶۶]. از سوی

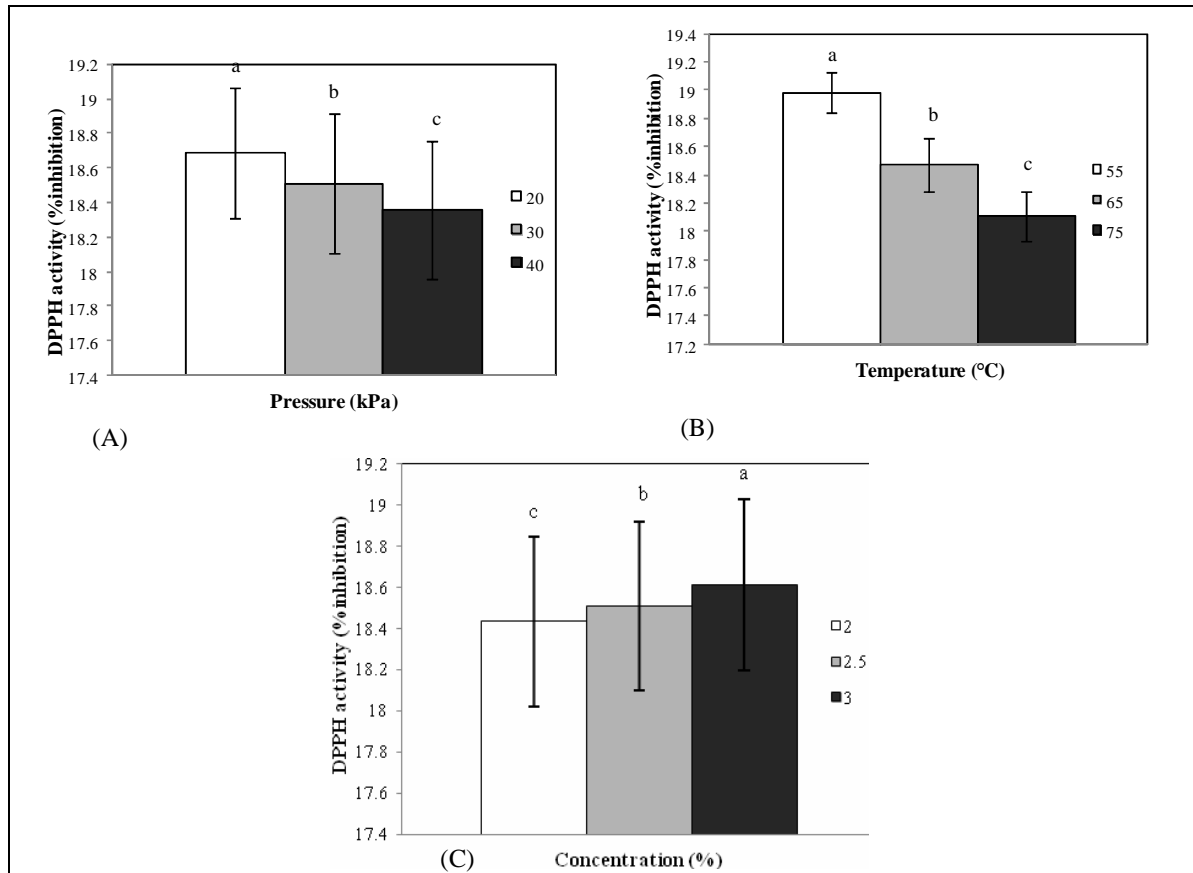


Fig 12 Mean comparison of the effect of (A) vacuum pressure (B) inlet temperature and (C) solution concentration on DPPH scavenging activity of extract powder.

فشار خلأ پایین، با توجه به کمبود اکسیژن در داخل محفظه و کاهش واکنش اکسیداسیون ترکیبات عصاره، محتوای فنل کل و ظرفیت آنتی‌اکسیدانی افزایش یافت. همچنین در غلظت بالا، افزایش مقدار عصاره در نسبت عصاره به افزودنی، منجر به افزایش محتوای فنل کل شد. به‌منظور درک فرآیند تشکیل ذرات، پیش‌بینی کیفیت محصول و ارزیابی رفتار پودر عصاره خشک در طول بازسازی، رویکرد مفیدی را فراهم کرد.

۵- منابع

- [1] Marzi, V, Lattanzio, V, Vanadia, S, 1975, *Il Carciofo Pianta Medicinale*. Palo, Bari: Ed. Liantonio.
- [2] Sonnante, G, De Paolis, A, Lattanzio, V, Perrino, P, 2002, Genetic variation in wild and cultivated artichoke revealed by RAPD markers, *Genetic Resources and Crop Evolution*, 49, 247–252.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، روش‌های مؤثر و کارآمدی برای درک بهتر فرآیند خشک‌کن خلأیی پاششی با ریزذره‌ساز آلتراسونیک نشان داده شده است. نقش پارامترهای اصلی فرآیند (دمای داخلی، فشار خلأ و غلظت محلول عصاره) برای تعیین تأثیر کمی آن‌ها بر خواص کاربردی، بازسازی و شیمیایی پودر عصاره ارزیابی شد. دماهای بالاتر و فشار خلأ پایین‌تر در تبخیر سریع‌تر و یا رطوبت باقی‌مانده کمتر و تولید ذرات بزرگ‌تر مؤثر بود. در نتیجه چگالی توده‌ای و چگالی حاصل از ضربه، کاهش و خواص بازسازی پودر عصاره افزایش یافت. پودر عصاره به علت اندازه ذرات بسیار کوچک (۷۶–۳۱۱ نانومتر)، جریان پذیری ضعیفی (شاخص کر برابر با ۶۳/۶۶ تا ۸۸/۲۳ درصد) داشت. کاهش غلظت محلول منجر به وجود لاکتوز بیشتر در ترکیب عصاره با افزودنی شده و در نتیجه خواص بازسازی پودر بهبود یافت. در

- [14] Islam, MZ, Kitamura, Y, Yamano, Y, Kitamura, M, 2016, Effect of vacuum spray drying on the physicochemical properties, water sorption and glass transition phenomenon of orange juice powder, *Journal of Food Engineering*, 169, 131-140.
- [15] Semyonov, D.; Ramon, O.; Shimoni, E. Using ultrasonic vacuum spray dryer to produce highly viable dry probiotics. *Food Science and Technology* 2011, 44, 1844-1852.
- [16] Kitamura, Y.; Yanase, Y. Development of vacuum spray drying system for probiotics powder. In: *New Topics in Food Engineering*; Comeau, M.A., Ed.; Nova Science Publishers, Inc, New York, 2011, 171-231.
- [17] Bhandari, BR, Howes, T, 1999, Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods, *Journal of Food Technology*, 40, 71-79.
- [18] Chu, KKW, Chow, AHL, 2000, Impact of carbohydrate constituents on moisture sorption of herbal extracts, *Pharmaceutical Research*, 17 (9), 1133-1137.
- [19] Cabral, ACS, Said, S, Oliveira, WP, 2009, Retention of the enzymatic activity and product properties during spray drying of pineapple stem extract in presence of maltodextrin, *International Journal of Food Properties*, 12, 536-548.
- [20] Georgetti, SR, Casagrande, R, Souza, CRF, Oliveira, WP, Fonseca, MJV, 2008, Spray drying of the soybean extract: effects on chemical properties and antioxidant activity, *Food Science and Technology*, 41(8), 1521-1527.
- [21] Susantikarn, P, Donlao, N, 2016, Optimization of green tea extracts spray drying as affected by temperature and maltodextrin content, *International Food Research Journal*, 23(3), 1327-1331.
- [22] Nguyen, VT, Pham, QT, 2011, Effect of Raw Material and Processing Factors on the Production of Effervescent Artichoke (*Cynara scolymus* L.) Tea Tablets, *International Journal of Food Engineering*, doi: 10.2202/1556-3758.1952
- [23] Gavini, E, Alamanni, MC, Cossu, M, Giunchedi, P, 2005, Tableted microspheres containing *Cynara scolymus* (var. *Spinoso sardo*) extract for the preparation of controlled release nutraceutical matrices, *Journal of Microencapsulation*, 22 (5), 487-99.
- [3] Bonomi, A, Bonomi, BM, 2001, Use of flour of dehydrated artichoke leaves (*Cynara scolymus* L.) in Vitelloni, *Journal of science*, 30, 361-370.
- [4] Llorach, R, Toma's-Barbera'n, FA, Ferreres, F, 2005, Functionalisation of commercial chicken soup with enriched polyphenol extract from vegetable by products, *European Food Research and Technology*, 220, 31-36.
- [5] Lattanzio, V, Kroon, PA, Linsalata, V, Cardinali, A, 2009, Globe artichoke: a functional food and source of nutraceutical ingredients, *Journal of Functional Foods*, 1, 131-144 .
- [6] Woo, MW, Mujumdar, AS, Daud, WRW, *Spray Drying Thecnology*, 2010, Singapore, pp: 113-155.
- [7] Raghavan, GSV, Orsat, V, 2007, Recent advances in drying of biomaterials for quality of bioproducts, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2, 20-29.
- [8] Souza, CRF, Oliveira, WP, 2005, Spouted bed drying of *Bauhinia forficata* Link extract: effect of the position of the feed atomizer and operating conditions on equipment performance and product properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(2), 239-247.
- [9] Bernard, D, Kwabena, AI, Osei, OD, Daniel, GA, Elom, SA, Sandra, A, 2014, The Effect of Different Drying Methods on the Phytochemicals and Radical Scavenging Activity of Ceylon Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) Plant Parts, *European Journal of Medicinal Plants*, 4(11), 1324-1335.
- [10] Krishnaiah, D, Nithyanandam, R, Sarbatly, R, 2014, A Critical Review on the Spray Drying of Fruit Extract: Effect of Additives on Physicochemical Properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(4), 449-473, DOI: 10.1080/10408398.2011.587038
- [11] Yokoyama, T, 1998, Spray dryer for food processing, *Biryuka*, 20, 18-23 (in Japanese).
- [12] Pardo, JM, Seuss, F, Niranjana, K, 2002, An investigation into the relationship between freezing rate and mean ice crystal size for coffee extracts, *Transactions of the institution of chemical engineers journal*, 80(C), 176-182.
- [13] Macleod, CS, Mckittrick, JA, Hindmarsh, JP, Johns, ML, Wilson, DI, 2006, Fundamentals of spray freezing of instant coffee, *Journal of Food Engineering*, 74, 451-461.

- [34] Eastman, JE, Moore, CO, 1984, Cold Water soluble granular starch for gelled food compositions, U.S. Patent 4465702.
- [35] Singleton, VL, Rossi, JA, 1965, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent, *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144–158.
- [36] Blois, MS, 1958, Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, *Journal of Nature*, 181, 1199–1200.
- [37] Gebhard, R, 2001, Anticholestatic activity of flavonoids from artichoke (*Cynara scolymus* L.) and their metabolites, *Medical Science Monitor*, 7, 316-320.
- [38] Goula, AM, Adamopoulos, KG, Kazakis, NA, 2004, Influence of spray drying conditions on tomato powder properties, *Drying Technology*, 22(5), 1129–1151.
- [39] Chegini, GR, Ghobadian, B, 2005, Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder, *Drying Technology*, 23(3), 657–668.
- [40] Quek, SY, Chok, NK, Swedlund, P, 2007, The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders, *Chemical Engineering and Processing*, 46(5), 386–392.
- [41] Alibas, I, 2007, Energy consumption and colour characteristics of nettle leaves during microwave, vacuum and convective drying, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 96(4): 495–502.
- [42] Reineccius, GA, 2004, The spray drying of food flavors, *Drying Technology*, 22(6), 1289–1324.
- [43] Tonon, RV, Grosso, CRF, Hubinger, MD, 2011, Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying, *Food Research International*, 44(1), 282–289.
- [44] Nijdam, JJ, Langrish, TAJ, 2006, The effect of surface composition on the functional properties of milk powders, *Journal of Food Engineering*, 77, 919–925.
- [45] Goula, AM, Adamopoulos, KG, 2003, Spray Drying Performance of a Laboratory Spray Dryer for Tomato Powder Preparation, *Drying Technology*, 21, 1273-1289.
- [46] Walton, DE, 2000, The Morphology of Spray-Dried Particles A Qualitative View, *Drying Technology*, 18, 1943-1986.
- [24] Kurozawa, LE, Morassi, AG, Vanzo, AA, Park, KJ, Hubinger, MD, 2009, Influence of Spray Drying Conditions on Physicochemical Properties of Chicken Meat Powder, *Drying Technology*, 27, 1248-1257.
- [25] Caparino, O, Tang, A, Nindo, J, Sablani, CI, Powers, SS, Fellman, JRJK, 2012, Effect of Drying Methods on the Physical Properties and Microstructures of Mango (Philippine ‘Carabao’ var.) Powder, *Journal of Food Engineering*, 111, 135-148.
- [26] Rodriguez-Hernandez, GR, Gonzalez-Garcia, A, Grajales-Lagunes, A, Ruiz-Cabrera, MA, 2005, Spray Drying of Cactus Pear Juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the Physicochemical Properties of Powder and Reconstituted Product, *Drying Technology*, 23, 955–973.
- [27] Reddy, RS, Ramachandra, CT, Hiregoudar, S, Nidoni, U., Ram, J, Kammar, M, 2014, Influence of Processing Conditions on Functional and Reconstitution Properties of Milk Powder made from Osmanabadi Goat Milk by Spray Drying, *Small Ruminant Research*, 119, 130-137.
- [28] Cynthia, SJ, Don-Bosco, J, Bhol, S, 2015, Physical and Structural Properties of Spray Dried Tamarind (*Tamarindus indica* L.) Pulp Extract Powder with Encapsulating Hydrocolloids, *International Journal of Food Properties*, 18, 1793-1800.
- [29] AOAC Official Method, 1998, 925.19.
- [30] Jinapong, N, Suphantharika, M, Jamnong, P, 2008, Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration, *Journal of Food Engineering*, 84, 194–205
- [31] Anderson, WG, 1986, “Wettability Literature Survey - Part 2: Wettability Measurement”, SPE 13933, *Journal of Petroleum Technology*, 1246 – 1262.
- [32] Baier, RE, Zisman WA, 1970, Wettability and Multiple Attenuated Internal Reflection Infrared Spectroscopy of Solvent-Cast Thin Films of Polyamides, *Macromolecules*, 3 (4), 462–468.
- [33] Yuan, Y, Lee, TR, 2013, Contact Angle and Wetting Properties. G. Bracco, B. Holst (eds.), *Surface Science Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3-34

- [58] Hoge Kamp, S, Schubert, H, 2003, Rehydration of Food Powders, *Food Science and Technology International*, 98 (3), 223-235.
- [59] Kiesvaara, J, Yliruusi, J, 1993, The use of the Washburn method in determining the contact angles of lactose powder, *International journal of pharmaceutics*, 92, 81-88.
- [60] Grabowski, JA, Truong, VD, Daubert, CR, 2006, Spray drying of amylase hydrolyzed sweetpotato puree and physicochemical properties of powder, *Journal of Food Science*, 71, 209-217.
- [61] Kim, HJE, Chen, DX, Pearce, D, 2002, Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 26, 197-212.
- [62] Vojdani, F, 1996, Solubility in *Methods of Testing Protein Functionality*; Hal, M.G., Ed.; Blackie Academic & Professional: London, 11-60.
- [63] Fang, Y, Selomulya, C, Chen, XD, 2008, On Measurement of Food Powder Reconstitution Properties, *Drying Technology*, 26, 3-14.
- [64] Cano-Chauca, M, Stringheta, PC, Ramos, AM, Cal-Vidal, J, 2005, Effect of the Carriers on the Microstructure of Mango Powder obtained by Spray Drying and its Functional Characterization, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6 (4), 420-428.
- [65] Vuong, QV, Zammit, N, Munro, BR, Murchie, SH, Bowyer, MC, Scarlett, CHJ, 2015, Effect of drying conditions on physicochemical and antioxidant properties of vitex agnus-cactus leaves, *Journal of Food Processing and Preservation*, ISSN 1745-4549.
- [66] Kha, TC, Nguyen, MH, Roach, PD, 2010, Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder, *Journal of Food Engineering*, 98, 385-392.
- [67] Wojdyło, A, Figiel, A, Lech, K, Nowicka, P, Oszmiański, J, 2013, Effect of Convective and Vacuum-Microwave Drying on the Bioactive Compounds, Color, and Antioxidant Capacity of Sour Cherries, *Food and Bioprocess Technology*, doi: 10.1007/s11947-013-1130-8
- [47] Kwapinska, M, Zbicinski, I, 2005, Prediction of final product properties after co-current spray drying, *Drying Technology*, 23, 1653-1665.
- [48] Goula, AM, Adamopoulos, KG, 2010, A new technique for spray drying orange juice concentrate, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 342-351.
- [49] Finney, J, Buffo, R, Reineccius, GA, 2002, Effects of Type of Atomization and Processing Temperatures on the Physical Properties and Stability of Spray-Dried Flavors, *Journal of Food Science*, 67(3), 1108-1114.
- [50] Quispe-Condori, S, Saldana, MDA, Temelli, F, 2011, Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying, *LWT - Food Science and Technology*, 44 (9), 1880-1887.
- [51] Lebrun, P, Krier, F, Mantanus, J, Grohgan, H, Yang, M, Rozet, E, Boulanger, B, Evrard, B, Rantanen, J, Hubert, P, 2012, Design Space Approach in the Optimization of the Spray-Drying Process, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 80, 226-234.
- [52] Fitzpatrick, JJ, 2005, Food powder flowability. In: C. Onwulata (Ed.), *Encapsulated and powdered foods*, Chapter 11, 247-260, Taylor & Francis, Boca Raton; USA.
- [53] Fitzpatrick, JJ, Iqbal, T, Delaney, C, Twomey, T, Keogh, MK, 2004, Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents, *Journal of Food Engineering*, 64, 435-444.
- [54] Buma, TJ, 1971, Free fat in spray-dried whole milk. 5. Cohesion, Determination, influence of particle size, moisture content and free fat content, *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 25, 107-122.
- [55] Landillon, V, Cassan, D, Morel, MH, Cuq, B, 2008, Flowability, cohesive, and granulation properties of wheat powders, *Journal of Food Engineering*, 86, 178-193.
- [56] Teunou, E, Fitzpatrick, JJ, Synnott, E, 1999, Characterisation of food powder flowability, *Journal of Food Engineering*, 39, 31-37.
- [57] Bauer, JF, 2010, Pharmaceutical Solids – wettability, *Journal of Validation Technology*, 16 (1), 32-38.

Influence of Ultrasonic Vacuum Spray Drying Conditions on the Functional, Reconstitution and Chemical Properties of Artichoke Leaves Extract Powders

Sadeghzade Namavar, S. ¹, Amiri Chayjan, R. ^{2*}, Amiri Parian, J. ³, Zolfigol, M. A. ⁴

1. PhD Student, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
3. Assistant Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
4. Professor, Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

(Received: 2017/02/13 Accepted:2017/06/03)

In this study, ultrasonic vacuum spray dryer was used to produce a dried powder of artichoke leaves extract. The drying process was performed in a vacuumed drying chamber at a lower temperature than the conventional spray dryers. The effects of independent variables (inlet temperature of 55-75 °C, vacuum pressure of 20-40 kPa, and solution concentration of 2-3%) were investigated on the functional (moisture content, particle size, bulk and tapped densities, flowability, and cohesiveness), reconstitution (wettability, dispersibility, and solubility) and chemical properties (total phenol content and DPPH scavenging activity) of artichoke leaves extract powder with monohydrate lactose as a carrier in order to achieve the high process yield and desirable properties. The powders produced with the solution concentration of 3% showed the highest mean diameter of particle, bulk, and tapped densities, wetting angle (decreasing wettability) and total phenol content (TPC), while the values of dispersibility and solubility were the lowest. The increase in the inlet temperature and decrease in the vacuum pressure resulted in the particles with lower moisture content, bulk, and tapped densities as well as higher dispersibility and solubility. Chemical properties were influenced by the vacuum pressure and inlet temperature variables, both in a negative manner. The key results indicated that the solution concentration of 3%, inlet air temperature of 75 °C, and vacuum pressure of 20 kPa were the best conditions for artichoke leaves extract drying under the vacuum spray drying conditions.

Keywords: Artichoke leaves, Ultrasonic vacuum spray drying, Extract powder, Functional properties, Reconstitution properties, Chemical properties.

* Corresponding Author E-Mail Address: