

مروری بر روش‌های تولید نانوامولسیون‌های خوراکی

نوشین نیک‌نیا^۱، بابک قنبرزاده^۲

۱- پژوهشگاه علوم غذایی مشهد
۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تبریز

چکیده

نانوامولسیون‌ها برای غنی‌سازی نوشیدنی‌های خوراکی نسبت به امولسیون‌های متداول دارای یکسری مزیت‌هایی می‌باشند، به همین دلیل پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه بررسی عوامل موثر بر تولید و اندازه قطرات انجام می‌شود تا بتوان روشی برای تولید انتخاب نمود که هم از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و هم از لحاظ ترکیبات مورد استفاده، ایمن بوده و بتوان از آن در صنعت غذا استفاده نمود. روش‌های تولید نانوامولسیون‌ها به طور کلی به دو دسته پر و کم انرژی طبقه بندی می‌شوند. در روش‌های پرانرژی از تجهیزات مکانیکی برای تولید استفاده می‌شود در حالی که در روش‌های کم انرژی با تغییر دادن شرایط محیطی و سیستم می‌توان موفق به تولید نانوامولسیون شد. هر کدام از این روش‌های تولید معایب و مزایایی دارند. در صنعت عمدتاً نانوامولسیون‌ها با روش‌های پرانرژی، تولید می‌شوند که نسبت به روش‌های کم انرژی روش‌های پرهزینه‌ای می‌باشند. در حالی که می‌توان با تنظیم شرایط تولید با روش‌های کم انرژی نانوامولسیون را تولید نمود. در این مقاله به بررسی روش‌های تولید عوامل موثر بر آن و در نهایت معایب و مزایای هر کدام از روش‌ها برای تولید پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوامولسیون، روش کم انرژی، روش خود به خودی

Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

۱ مقدمه

عوامل موثر در تولید نانوامولسیون با هر کدام از آن تجهیزات، به بررسی شده است:

۱-۱-۲- هموژنایزر فشار بالا

این نوع هموژنایزرها، رایج‌ترین نوع برای تولید امولسیون‌های متداول در صنعت غذا می‌باشند. توسط میکسر قوی، امولسیون درشت تولید شده و در ادامه وارد هموژنایزر فشار بالا می‌شود. هموژنایزر دارای پمپی می‌باشد که با فشار، امولسیون را از دریچه‌ای در قسمت جلویی عبور می‌دهد. امولسیون به هنگام عبور از این دریچه تحت تاثیر ترکیبی از انواع مختلفی از نیروهای پاره کننده قرار می‌گیرد و به قطرات ریز می‌شکند (شکل ۱-الف). با راهکارهای مختلفی می‌توان اندازه قطرات را کاهش داد: افزایش تعداد دفعات عبور امولسیون یا افزایش فشار هموژنایزر، تنظیم نسبت ویسکوزیته ی دو فاز (روغن و آب)، حضور غلظت مناسب و کافی از امولسیفایر در محیط، جذب سریع امولسیفایر به سرعت به سطح قطرات [۱۰ و ۱۱].

۲-۱-۲- میکروفلوئیدایزر

طراحی میکروفلوئیدایزرها از برخی جهات مشابه هموژنایزرهای فشار بالا می‌باشد. در طراحی میکروفلوئیدایزرها همانند هموژنایزر فشار بالا، از پمپی برای وارد کردن پیش مخلوط امولسیون به مجرای هموژنایزر استفاده می‌شود. ولی در میکروفلوئیدایزر، پیش مخلوط امولسیون ابتدا وارد مجرای برهمکنش دهنده که متشکل از دو کانال جریانی بسیار باریک است، می‌شود، در ادامه مایع این دو مسیر، با سرعت بالا به هم برخورد می‌کنند، این نیروی برشی بسیار قوی، سبب تولید امولسیون با قطرات بسیار ریز می‌شود (شکل ۱-ب). عوامل موثر بر کاهش اندازه ذرات تولیدی همانند هموژنایزر فشار بالا می‌باشد [۸ و ۱۰].

۳-۱-۲- هموژنیزاسیون - تبخیر حلال

در این روش با هموژنیزاسیون فاز آلی حاوی لیپید - حلال آلی و فاز آبی حاوی امولسیفایر، امولسیون درشت روغن در آب تولید می‌شود. پس از هموژنیزاسیون، بایستی حلال از قطرات امولسیون جدا شود. با خارج شدن حلال، قطرات چروکیده می‌شوند (شکل ۱-د). اندازه ی نهایی قطرات تولیدی با این روش به توزیع اندازه قطرات در امولسیون اولیه، مقدار حلال آلی مورد استفاده و نیز قابلیت امتزاج حلال آلی با آب دارد [۱۲ و ۱۳].

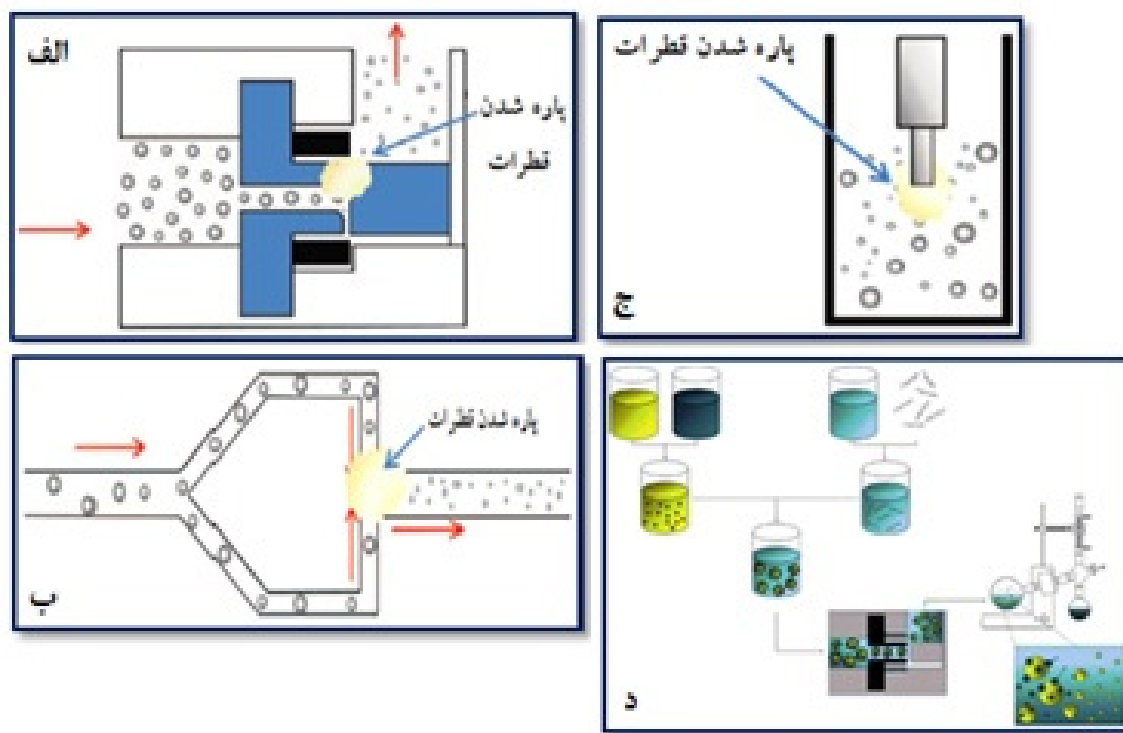
امروزه از نانوامولسیون‌های روغن در آب به طور گسترده‌ای در صنایع غذایی، دارویی و نوشیدنی برای اهداف مختلف استفاده می‌شود. نانوامولسیون یک سیستم کلوئیدی متشکل از دو مایع غیر قابل امتزاج است که در آن یک مایع به صورت قطرات ریز کروی (با شعاع کمتر از ۱۰۰ نانومتر) داخل دیگری پراکنده شده است [۱]. نانوامولسیون‌ها نسبت به امولسیون‌های متداول (ماکروامولسیون‌ها) مزایایی دارند که مهمترین آنها عبارتند از: نانوامولسیون‌ها نسبت به تجمع قطرات و تفکیک گرانشی پایداری بالاتری دارند، اندازه کوچکتر قطرات در نانوامولسیون‌ها موجب می‌شود که سیستم‌های شفاف را بدون تغییر در خصوصیات ظاهری آن‌ها غنی‌سازی نمود؛ نسبت سطح به حجم بالای قطرات در نانوامولسیون‌ها سبب می‌شود که دسترسی زیستی ترکیبات آبگریز ریزپوشانی شده درون قطرات آن‌ها افزایش یابد [۲-۶]. برای تولید نانوامولسیون، از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود، که به طور کلی به انواع کم و پرانرژی دسته بندی می‌شوند. در این مقاله، به بررسی روش‌های تولید، عوامل موثر بر تولید و قطر قطرات و در نهایت محدودیت هر کدام از این روش‌ها پرداخته شده است.

۲- روش‌های تولید نانوامولسیون

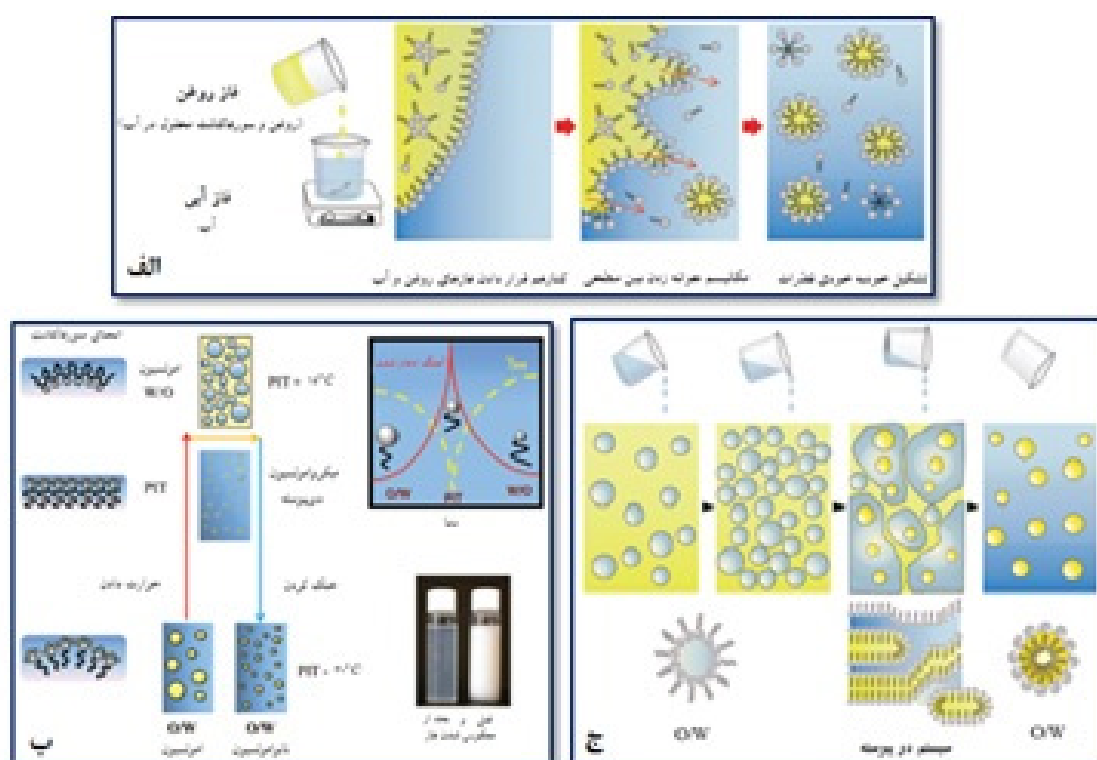
از روش‌های مختلفی برای تولید نانوامولسیون‌ها استفاده می‌شود، که به طور کلی می‌توان به انواع کم انرژی و پر انرژی تقسیم بندی نمود. در روش‌های پرانرژی از تجهیزات مکانیکی برای تولید امولسیون استفاده می‌شود. در روش‌های کم انرژی، با تغییر دادن شرایط محیطی یا سیستم، به طور خودبه خودی، قطرات ریز روغن در سیستم حاوی مخلوط آب، روغن و سورفاکتانت تولید می‌شود [۷-۹].

۲-۱- روش‌های پرانرژی

در روش‌های پرانرژی از تجهیزات مکانیکی که قادر به تولید نیروهای پاره کننده ی شدید و قوی هستند، استفاده می‌شود. تجهیزاتی که عمدتاً از آن‌ها در تولید نانوامولسیون با این روش‌ها استفاده می‌شوند، عبارتند از هموژنایزر فشار بالا، میکروفلوئیدایزر، هموژنایزر فراصوت می‌باشد. در ادامه



شکل ۱- روش‌های پراثری تولید نانوامولسیون: الف-هموزنايز فشار بالا، ب-میکروفلوئیدز، ج-سونیکاتور رومیزی، د-هموزنیزاسیون-تبخیر حلال [۱ و ۱۳]



شکل ۲- روش‌های کم انرژی تولید نانوامولسیون: الف-تولید خودبه خودی، ب- روش PIT، ج-روش EIP [۸ و ۲۰ و ۲۲]

۳- بحث و نتیجه‌گیری

در حال حاضر رایج‌ترین روش برای تولید نانوامولسیون، روش‌های پراثری می‌باشند؛ زیرا کاربرد این روش‌ها برای تولید شناخته شده است و نیز می‌توان با استفاده از این روش‌ها، نانوامولسیون‌های غذایی در مقیاس وسیع و با طیف گسترده‌ای از مواد اولیه (روغن و امولسیفایر) تولید نمود [۸، ۱۰ و ۱۱]. در مقابل مزایای تولید با این روش لازم به ذکر است که ایمن بودن تمامی این روش‌ها در تولید، به طور کامل مورد قبول نمی‌باشد، برای مثال در تولید نانوامولسیون با امواج فراصوت، برای تولید سیستم پایدار، اگر مواد غذایی برای مدت طولانی در معرض این امواج قرار داده شوند ممکن است آسیب‌هایی همانند اکسیداسیون لیپیدها، دپلی مریزاسیون پلی ساکاریدها و دنا تراسیون پروتئین‌ها به ماده‌ی غذایی وارد شوند. به علاوه این سیستم‌ها بایستی دارای سیستم همزن مطلوبی باشند تا از هموژنیزاسیون کامل نمونه اطمینان حاصل شود [۱۴]. در تولید نانوامولسیون با روش هموژنیزاسیون-تبخیر حلال معمولاً مقادیر بالایی از حلال آلی برای تولید استفاده می‌شود این حلال‌ها معمولاً غیر خوراکی می‌باشند. حلال بایستی قبل از ارائه محصول به مصرف کننده حذف شود که علاوه بر هزینه بر بودن، استفاده از آن‌ها با یکسری مشکلات زیست محیطی همراه می‌باشد [۱۲ و ۱۳].

روش‌های کم انرژی نسبت به روش‌های پراثری در تولید قطرات ریز، کارآمدتر و موثرتر می‌باشند [۲۰ و ۲۲]. تنها محدودیت آن‌ها نوع روغن و امولسیفایر مورد استفاده می‌باشد. به طوری که نمی‌توان از پروتئین‌ها و پلی ساکاریدها به عنوان برای تولید نانوامولسیون امولسیفایر استفاده نمود. در عوض بایستی از غلظت نسبتاً بالایی از امولسیفایرهای سنتزی استفاده نمود که استفاده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردهای غذایی محدود می‌کند [۸ و ۲۳]. لازم به ذکر است که می‌توان با انتخاب مناسب سورفاکتانت بدون نیاز به غلظت‌های بالایی سورفاکتانت موفق به تولید نانوامولسیون شد [۲۰ و ۲۲].

۴- منابع

- McClements, D.J. (2012). Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft matter*, 8: 1719-1729
- Tadros, T. Izquierdo, P., Esquena, J. and Solans, C. (2004). Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109: 303-318.
- Acosta, E. (2009). Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery. *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 14 (1): 3-15.
- Yang Y, Marshall-Breton C, Leser M, Sher A, McClements DJ. Fabrication of ultrafine edible emulsions: Comparison of high-energy and low-energy homogenization methods. *Food Hydrocolloids*. 2012; 29: 398-406.
- McClements, D.J. and Li, Y. (2010). Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159: 213-228.

۴-۱-۲- هموژنایزر فراصوت

از امواج اولتراسوند با شدت بالا (فرکانس بیشتر از ۲۰ کیلوهرتز) می‌توان برای کاهش اندازه قطرات پیش مخلوط امولسیون و نیز تولید نانوامولسیون تولید نمود. مکانیسم تولید نانوامولسیون با این روش بر اساس کاویتاسیون می‌باشد (شکل ۱-ج). کارایی تولید امولسیون با این روش به نوع و مقدار امولسیفایر، ویسکوزیته‌ی فازهای روغن و آب بستگی دارد. هموژنایزری که در صنعت از آن برای تولید امولسیون استفاده می‌شود لیکوید ویسل می‌باشد [۱۴-۱۷].

۴-۲- روش‌های کم انرژی

در این روش‌ها، می‌توان در سیستم مخلوط حاوی روغن، امولسیفایر و آب با تغییر شرایط محیطی یا محلول موفق به تشکیل امولسیون شد. این روش‌ها شامل تولید خودبه خودی امولسیون و روش‌های معکوس امولسیون می‌باشند [۸ و ۱۸].

۴-۲-۱- تولید خودبه خودی امولسیون

زمانی که دو فاز در مجاورت هم قرار می‌گیرند، ترکیبی که تاحدودی قابل امتزاج با هر دو فاز هست (الکل آمفی فیلک و/یا سورفاکتانت)، به تدریج از فاز ی که در آن حضور داشت به فاز دیگر مهاجرت می‌کند. با مهاجرت آن، آشفتگی بین سطحی ایجاد شده و با مکانیسم جوانه زنی بین سطحی، نانوامولسیون تولید می‌شود (شکل ۲-الف). می‌توان با تغییر دادن شرایط همزدن و فازهایی که برای تولید امولسیون از آن‌ها استفاده می‌شود (نوع سورفاکتانت، نوع روغن، نسبت غلظت سورفاکتانت به فاز روغن) دمای تولید اندازه قطرات را کنترل نمود [۹، ۱۹-۲۳].

۴-۲-۲- روش‌های معکوس کردن فاز

تعدادی از روش‌های فرمولاسیون نانوامولسیون برپایه‌ی معکوس شدن فاز در امولسیون‌های آب در روغن به روغن در آب و برعکس می‌باشد. که با تغییر دادن دما و ترکیب امولسیون می‌توان به این هدف نایل شد [۸ و ۱۴].

۴-۲-۲-۱- دمای معکوس کردن فاز انتقالی (روش PIT)

این تکنیک، بر مبنای تغییر انحنای مطلوب (شکل هندسی) یا حلالیت نسبی سورفاکتانت‌های غیریونی با تغییر دما می‌باشد. در این روش با تغییر کنترل شده پروفایل دما-زمان امولسیون، آن از نوع روغن در آب به آب در روغن (با برعکس) تبدیل شده و نانوامولسیون تولید می‌شود. در این روش برای اینکه این نوع معکوس شدن اتفاق بیفتد، بایستی سیستم از فاز حد واسط کریستال مایع یا میکروامولسیون دویوسته عبور کند (شکل ۲-ب) [۸ و ۲۴].

۴-۲-۲-۲- تغییر دادن ترکیب امولسیون (PIC)

این تکنیک تاحدودی مشابه تکنیک PIT می‌باشد. با این تفاوت که برای تغییر دادن انحنای مطلوب سورفاکتانت، به جای تغییر دادن دما، فرمولاسیون سیستم تغییر داده می‌شود. برای این منظور می‌توان قدرت یونی سیستم یا pH سیستم را تغییر داد [۸ و ۲۵].

۴-۲-۲-۳- روش معکوس کردن فاز کاتاستروفیک (روش EIP)

در این روش، بدون تغییر خصوصیات سورفاکتانت، نسبت فازهای روغن به آب تغییر داده می‌شود (شکل ۲-ج). اندازه قطرات تولیدی به عوامل مختلفی اعم از سرعت همزدن، آهنگ اضافه کردن آب و غلظت امولسیفایر بستگی دارد. امولسیفایرهای مورد استفاده در این روش، بایستی قادر به پایدار کردن هر دو نوع امولسیون آب در روغن (حداقل در کوتاه مدت) و امولسیون روغن در آب (در بلند مدت) باشند [۲۵-۲۷].

6. McClements D.J. (2013). Nanoemulsion-based oral delivery systems for lipophilic bioactive components: nutraceuticals and pharmaceuticals. *Progress in Lipid Research*. 4(7): 841-857
7. Silva, H., Cerqueira, M., Souza, B., Ribeiro, C., Avides, M., Quintas, M. Coimbra, J., M. Carneiro-da-Cunha, and Vicente, A. (2011). Nanoemulsion of [beta]-carotene using a high-energy emulsification-evaporation technique. *Journal of Food Engineering*. 102(2): 130-135.
8. McClements, D. J. and Rao, J. (2011). Food-Grade Nanoemulsions: Formulation, Fabrication, Properties, Performance, Biological Fate, and Potential Toxicity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51: 285-330.
9. Yang, Y., Marshall-Breton, C., Leser, M., Sher, A. and McClements, D.J. (2012). Fabrication of ultrafine edible emulsions: Comparison of high-energy and low-energy homogenization methods. *Food Hydrocolloids* 29: 398-406.
10. Qian, CH and McClements, D.J. (2010). Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using high-pressure homogenization: Factors affecting particle size. *Food Hydrocolloids*, 25: 1000-1008.
11. Wulff-Perez, M., Torcello-Go´mez, A., Ga´ lvez-Rui´z, M.J. and Martı´n-Rodrı´guez, A. Stability of emulsions for parenteral feeding: Preparation and characterization of o/w nanoemulsions with natural oils and Pluronic f68 as surfactant. *Food Hydrocolloids*, 23: 1096- 1102.
12. Troncoso, E., Aguilera, J. and McClements, D.J. (2012). Fabrication, characterization and lipase digestibility of food-grade nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, 27: 355-363.
13. Lee, S. and McClements, D.J. (2010.). Fabrication of protein-stabilized nanoemulsions using a combined homogenization and amphiphilic solvent dissolution /evaporation Approach. *Food Hydrocolloids*, 24: 560-569.
14. McClements, D.J. (2004). *Food emulsions: principles, practice, and techniques*. CRC Press.
15. Lih, M. K., and Fogler, H.S. (1978). Acoustic emulsification Part 1: Instability of the oil-water interface to form initial droplets. *Fluid mechanics*, 88: 499-511
16. Kentish, S. and Wooster, T.J. (2008). Ashokkumar, M., BALachandran, S., Mawson, R. and Simson, L. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9: 170-175.
17. Cucheval A, and Chow R.C.Y. (2008). A study on the emulsification of oil by power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 15 (5): 916-920.
18. Solan, C. and Sole, I. (2012). Nano-emulsions: Formation by low-energy methods. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17: 246-254.
19. Anton, N., Vandamme, T. (2009). The universality of low-energy nano-emulsification. *International Journal of Pharmaceutics*, 377: 142-147.
20. Saberi AH, Fang, Y. and McClements, DJ. (2013). Fabrication of vitamin E-enriched nanoemulsions: Factors affecting particle size using spontaneous emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 391: 95-102.
21. Lopez-Montilla, J.C., Herrera-Morales, Paulo Emilio, Pandey, Samir., and O.Shah, Dinesh. (2001). Spontaneous Emulsification: Mechanism, Physicochemical Aspects, Modeling, and Application. *Dispersion science and Technology*, 23(1-3): 219-268.
22. Wakerly, M.W., Pouton, C.W., Meakin, B.J. and Morton, F.S. (1986). Self-emulsification of vegetable oil-non-ionic surfactant mixtures. *Scaemehron, J.F. Phenomena in mixed surfacyan systems*. ACS Publications. pp. 242-255.
23. Rao, J. and McClements, D.J. (2010). Stabilization of Phase Inversion Temperature Nanoemulsions by Surfactant Displacement. *Journal of agriculture & food chemistry*, 58: 7059-7066.
24. Sole`, I., Maestro, A., Pey, C.M., Gonzalez, C., Solans, C. and Gutierrez, J.M. (2006). Nano-emulsions preparation by low energy methods in an ionic surfactant system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 288: 138-143
25. Morais, J.M., Santos, O.D.H., Delicato, T., Goncalves, R.A. and Rocha-Filho, P.A. (2006).-Physicochemical Characterization of Canola Oil/Water Nano-emulsions Obtained by Determination of Required HLB Number and Emulsionn Phase Inversion Methods. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27: 109-115.
26. Fernandez, P., Andre, V., Rieger, J. and Kuhnle, A. (2004). Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces (A)*, 251: 53-58.
27. Mayer S, Weiss J, McClements D.J. (2013). Vitamin E-enriched nanoemulsions formed by emulsion phase inversion: Factors influencing droplet size and stability *Journal of Colloid and Interface Science*. 402: 122-130.