

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی ارشد صنایع غذایی

بررسی خواص فیزیکی پودر حاصل از روغن شاهدانه با پوشش کیتوزان به روش

خشک کن پاششی

نگارنده

بهنام ابراهیمی

استاد راهنما

دکتر احمد رجایی

استاد مشاور

دکتر محمد هادی موحد نژاد

بهمن ۹۹

شماره: ۱۱۴
شماره: ۲۰
تاریخ: ۱۳۹۹/۱۱/۲۷

شماره:
شماره:
تاریخ:

باسم تعالی



فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای بهنام ابراهیمی با شماره دانشجویی ۹۷۰۱۶۸۴ رشته مهندسی کشاورزی- علوم و مهندسی صنایع غذایی گرایش فناوری مواد غذایی تحت عنوان بررسی خواص فیزیکی پودر حاصل از روغن شاهدانه با پوشش کیتوزان به روش خشک کن پاششی که در تاریخ ۹۹/۱۱/۲۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۹ ☒
ج) درجه خوب: نمره ۱۷-۱۶ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۵-۱۴ ☐
ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	احمد رجایی	استادیار	
۲- استاد مشاور	محمد هادی موحسنزاد	استادیار	
۳- نماینده تحصیلات تکمیلی	امین ابراهیمی	استادیار	
۴- استاد ممتحن اول	کامبیز جهان بین	دانشیار	
۵- استاد ممتحن دوم	حمیدرضا صمدلوپی	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علی درخشان ساهمیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تعمیر: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع تفکیک (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، معرفت را، عشق را... نام او آغازگر هر کلامی است و آغاز هر نوشته‌ای را هم سلامی

است

خانواده عزیزم

که همواره مشوق و همراه من در تمامی مسیر زندگی ام بوده‌اند

کسانی که

عشقشان در وجودم دمیده شده است

باتقدیر و تشکر از

استاد عزیز، جناب آقای دکتر ربانی که بار فکاری زیبا و دوست داشتنی، مراسم و مشتاقانه در این امریاری نموده اند و
زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند

استاد گرامی، جناب آقای دکتر موحد نژاد که زحمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند و اینجانب را در جهت به
انجام رساندن این مهم همراهی نموده اند

تمامی استادی که توفیق دانشجویی در محضرشان را داشتم

دوستان و بهکلاسی های عزیزم که روزهای خوشی را در کنار هم سپری کردیم

تهدنامه

اینجانب بهنام ابراهیمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه بررسی خواص فیزیکی پودر حاصل از روغن شاهدانه با پوشش کیتوزان به روش خشک‌کن پاششی تحت راهنمایی دکتر احمد رجایی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ ۹۹/۱۰/۲۷

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

اهداف اصلی این پژوهش درونپوشانی روغن شاهدانه با استفاده از نانوذلهای مختلف کیتوزان و بررسی مورفولوژی، اندازه ذره و پایداری اکسیداتیو پودرهای تولیدشده بود. در مرحله اول نانوذلهای کیتوزان-پالمیتیک اسید، کیتوزان-استئاریک اسید و کیتوزان-اولئیک اسید تهیه شدند. نتایج طیفهای ATR اتصال موفقیت‌آمیز بین کیتوزان و اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک و اولئیک را نشان داد. همچنین اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوذلهای کیتوزان-پالمیتیک، کیتوزان-استئاریک و کیتوزان-اولئیک به ترتیب $395/2$ ، $462/2$ و $547/7$ نانومتر و $31/8$ ، $43/4$ و $47/8$ میلی ولت بود. این نتایج نشان داد که افزایش طول زنجیره و همچنین غیراشباعیت اسیدهای چرب باعث افزایش اندازه ذرات و همچنین پتانسیل زتا نانوذله شده است. در ادامه روغن شاهدانه با استفاده از روش خشک کردن پاششی با استفاده از نانوذلهای مختلف با پایه کیتوزان و مالتودکسترین با نسبت‌های وزنی برابر درونپوشانی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه پودرهای خشک‌شده را در محدوده 139 نانومتر تا $3/455$ میکرومتر نشان داد. نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس نشان داد که روغن شاهدانه درونپوشانی شده با دیواره نانوذله کیتوزان-پالمیتیک اسید به همراه مالتودکسترین دارای کریستالیت بهتری در مقایسه با دیگر دیواره‌ها بود. نتایج آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان داد که درونپوشانی باعث افزایش پایداری اکسیداتیو روغن شاهدانه شد. همچنین روغن شاهدانه درونپوشانی شده با نانوذله کیتوزان-استئاریک اسید/ مالتودکسترین بیشترین پایداری اکسیداتیو را داشت. مشخصات رنگی پودرهای درونپوشانی شده بوسیله مقادیر L^* (از $61/89 \pm 11/62$ تا $71/46 \pm 11/57$)، a^* (از $-1/44 \pm 0/80$ تا $0/08 \pm 0/67$) و b^* (از $3/05 \pm 0/65$ تا $7/54 \pm 1/09$) تعیین شد که نشان داد مواد مختلف دیواره بطور قابل قبولی قادر به پوشش دادن رنگ مایل به سبز روغن شاهدانه بوده‌اند.

کلمات کلیدی: نانوذله، روغن شاهدانه، درونپوشانی، امولسیون پیکرینگ، پایداری اکسیداتیو

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: کلیات
۲	۱-۱- شاهدانه
۴	۲-۱- روغن شاهدانه
۷	۳-۱- درونپوشانی
۹	۱-۳-۱- نانو درونپوشانی مواد غذایی و مواد مغذی
۱۰	۲-۳-۱- تکنیک های نانودرونپوشانی
۱۰	۱-۲-۳-۱- فن آوری های نانو کپسولاسیون با فرمولاسیون چربی
۱۱	۱-۱-۲-۳-۱- درونپوشانی توسط نانو امولسیون ها
۱۱	۲-۱-۲-۳-۱- درونپوشانی توسط نانو لیپوزوم ها
۱۱	۳-۱-۲-۳-۱- درونپوشانی توسط حامل های چربی نانو ساختار
۱۱	۲-۲-۳-۱- فناوری های نانودرونپوشانی بر اساس نانو حامل های طبیعی
۱۲	۳-۲-۳-۱- فناوری های نانودرونپوشانی بر اساس تجهیزات تخصصی
۱۲	۱-۳-۲-۳-۱- تشکیل نانو کپسول توسط نانو خشک کن پاششی
۱۲	۴-۲-۳-۱- سایر فن آوری های نانودرونپوشانی
۱۳	۳-۳-۱- میکرو و نانو درونپوشانی روغن های گیاهی برای به دست آوردن محصولات غذایی فراسودمند با مشخصات تغذیه ای بهبودیافته
۱۳	۴-۱- نانوژل
۱۴	۱-۴-۱- نانوژل بر پایه کیتوزان
۱۶	۵-۱- امولسیون
۱۶	۶-۱- امولسیون پیکرینگ
۱۷	۱-۶-۱- نانو ذرات بر پایه کیتوزان به عنوان پایدارکننده های امولسیون پیکرینگ
۱۷	۱-۱-۶-۱- روش های تهیه نانو ذرات پیکرینگ مبتنی بر کیتوزان
۱۷	۱-۱-۱-۶-۱- خود-تجمع (Self-aggregation)
۱۸	۲-۱-۱-۶-۱- ژلاسیون یونی
۱۸	۳-۱-۱-۶-۱- کمپلکس پلی الکترولیت
۱۸	۴-۱-۱-۶-۱- اصلاح هیدروفوبیک
۱۹	۷-۱- خشک کردن پاششی
۲۰	۱-۷-۱- خشک کردن پاششی امولسیون ها

۲۱	۱-۷-۲- خشک کردن پاششی نانو
۲۲	۱-۸-۱- پایداری اکسیداتیو
۲۳	۱-۸-۱- بررسی پایداری اکسیداتیو به وسیله DSC
۲۵	فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین
۲۶	۲-۱- پژوهش‌های مربوط به روغن شاهدانه
۲۶	۲-۲- پژوهش‌های مربوط به نانوذله های کیتوزان
۲۷	۲-۳- پژوهش‌های مربوط به تهیه امولسیون پیکرینگ
۲۸	۲-۴- پژوهش‌های مربوط به درونپوشانی به وسیله خشک کردن پاششی
۳۰	۲-۵- پژوهش‌های مربوط به پایداری اکسیداتیو
۳۳	فصل سوم: مواد و روش‌ها
۳۴	۳-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده
۳۴	۳-۱-۱- مواد مورد استفاده
۳۴	۳-۱-۲- تجهیزات و لوازم آزمایشگاهی
۳۵	۳-۲- روش‌ها
۳۵	۳-۲-۱- استخراج روغن شاهدانه
۳۵	۳-۲-۲- عدد پراکسید روغن شاهدانه
۳۵	۳-۲-۳- تعیین اسیدهای چرب روغن شاهدانه با کروماتوگرافی گازی
۳۶	۳-۲-۴- تهیه و آنالیز نانوذله
۳۶	۳-۲-۴-۱- تهیه نانوذله
۳۶	۳-۲-۴-۲- آزمون ATR
۳۶	۳-۲-۴-۳- آنالیز اندازه ذره و پتانسیل زتا
۳۷	۳-۲-۴-۴- بررسی ویسکوزیته محلول‌های کیتوزان و نانوذله
۳۷	۳-۲-۵- تهیه امولسیون پیکرینگ
۳۷	۳-۲-۵-۱- تعیین اندازه ذره امولسیون پیکرینگ
۳۸	۳-۲-۶- تبدیل امولسیون پیکرینگ به پودر توسط خشک کن پاششی
۳۹	۳-۲-۷- تعیین مشخصات پودرهای خشک شده
۳۹	۳-۲-۷-۱- حل پذیری مجدد امولسیون پیکرینگ خشک شده
۴۰	۳-۲-۷-۲- بررسی مورفولوژی پودرهای خشک شده (FESEM)
۴۰	۳-۲-۷-۳- آنالیز XRD
۴۰	۳-۲-۷-۴- آزمون DSC
۴۱	۳-۲-۷-۵- ارزیابی رنگ
۴۱	۳-۳- تجزیه تحلیل آماری
۴۳	فصل چهارم: بحث و نتایج

۴۴	۴-۱- ترکیب اسیدهای چرب روغن شاهدانه
۴۵	۴-۲- عدد پراکسید
۴۵	۴-۳- بررسی ویژگی نانوژل ها
۴۵	۴-۳-۱- آزمون ATR
۴۸	۴-۳-۲- اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوژل های مختلف
۴۹	۴-۳-۳- ویسکوزیته محلول کیتوزان و نانو ژل ها
۵۰	۴-۵- اندازه ذرات امولسیون پیکرینگ و پخش پذیری مجدد امولسیون های پودر شده
۵۳	۴-۶- مشخصات پودرهای خشک شده
۵۳	۴-۶-۱- مورفولوژی پودر (FESEM)
۵۵	۴-۶-۲- آنالیز XRD
۵۶	۴-۶-۳- بررسی پایداری اکسیداتیو با DSC
۵۸	۴-۶-۴- ارزیابی رنگ پودرها
۵۹	۴-۷- نتیجه گیری
۶۰	۴-۸- پیشنهادات
۶۱	منابع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳۹	شکل (۱-۳) دستگاه نانو خشک کن پاششی مورد استفاده در تحقیق حاضر
۴۶	شکل (۱-۴) طیف IR مربوط به: کیتوزان (الف)، پالمیتیک اسید (ب)، استئاریک اسید (ج)، اولئیک اسید (د)، نانوژل کیتوسان-پالمیتیک اسید (و)، نانوژل کیتوسان-استئاریک اسید (ه)، نانوژل کیتوسان-اولئیک اسید (ز)
۴۹	شکل (۲-۴) ویسکوزیته به عنوان تابعی از نرخ برش برای محلول های ۱ درصد نانوژل های مختلف و همچنین کیتوزان
۵۱	شکل (۳-۴) اندازه ذرات امولسیون های اولیه روغن شاهدانه در آب پایدار شده با نانوژل های مختلف و همچنین کیتوزان (الف) و امولسیون های ثانویه حاصل از پخش مجدد پودر امولسیون های اولیه خشک شده در آب (ب)
۵۲	شکل (۴-۴) شاخص پخش پذیری مجدد امولسیون های مختلف با استفاده از پایدارکننده های مختلف
۵۴	شکل (۵-۴) تصاویر SEM پودرهای خشک شده پاششی با مواد دیواره مختلف: کیتوزان/مالتودکسترین (الف) کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین (ب) کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین (ج) کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین (د)
۵۵	شکل (۶-۴) الگوی XRD پودرهای خشک شده پاششی با مواد دیواره مختلف: کیتوزان/مالتودکسترین (الف) کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین (ب) کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین (ج) کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین (د)
۵۷	شکل (۷-۴) منحنی DSC دما-غیر ثابت روغن شاهدانه (الف) و پودرهای خشک شده با مواد دیواره مختلف: کیتوزان/مالتودکسترین (ب) کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین (ج) کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین (د) کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین (ر)

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۴	جدول ۱-۴ ترکیب اسید چرب روغن شاهدانه
۴۸	جدول ۲-۴ اندازه ذره و پتانسیل زتا نانوذلهای مختلف
۵۹	جدول ۳-۴ مقادیر آنالیز رنگ پودرهای درونپوشانی شده با مواد دیواره مختلف

مقدمه

شاهدانه (*Cannabis sativa L*) یک گیاه زراعی است که به جهت فیبر و استخراج روغن از دانه آن کشت می‌شود. شاهدانه علاوه بر ارزش تغذیه‌ای، دارای فواید مثبت سلامتی بخشی همچون کاهش کلسترول و فشارخون بالا می‌باشد. شاهدانه در مواد غذایی و آماده‌سازی داروهای طب سنتی (گیاهان دارویی) و یا به‌عنوان خوراک دام استفاده می‌شود. همچنین حاوی ۲۰-۲۵ درصد پروتئین، ۲۰-۳۰ درصد کربوهیدرات، ۲۵-۳۵ درصد روغن و ۱۰-۱۵ درصد فیبر نامحلول و یک مجموعه غنی از مواد معدنی می‌باشد. به‌واسطه مقدار بالای اسیدهای چند غیراشباعی روغن شاهدانه، این روغن برای جوهر چاپ، نگهدارنده چوب و همچنین برای پاک‌کننده و صابون‌ها استفاده می‌شود. این روغن به خاطر این ویژگی و حضور ۷-لینولنیک اسید به‌عنوان یک روغن مالیدنی بر بدن و به‌واسطه نفوذ بسیار بالا به داخل پوست برای کرم‌های غنی‌شده با روغن مناسب است [۱]. به‌علاوه شاهدانه حاوی مقدار متوسط تا رو به بالا ترکیبات ویتامین E است، که ممکن است کلسترول و فشارخون بالا را کاهش دهد که علاوه بر نقش آن به‌عنوان یک آنتی‌اکسیدان محلول در چربی است. بنابراین علاوه بر ارزش تغذیه‌ای آن، روغن شاهدانه فواید سلامت بخشی به‌عنوان یک ترکیب غذایی زیست فعال ارائه می‌دهد و الحاق آن به داخل ماده غذایی فرآوری شده بسیار مطلوب است.

اسید چرب عمده در روغن شاهدانه لینولئیک اسید (۵۰-۷۰ درصد) و محتوی حدود ۱۵-۳۴ درصد α -لینولنیک اسید می‌باشد. فواید سلامتی بخش روغن شاهدانه به نسبت مطلوب اسید چرب ۳:۱-۵:۱ با نسبت ۱:۳ نسبت داده‌شده است، اگرچه نسبت ۳:۱-۵:۱ برای بهترین نسبت تندرستی ۱:۳ - ۵:۱ پذیرفته‌شده است، این موضوع هنوز بحث‌برانگیز است [۲].

نویسندگان مستند کرده‌اند که نسبت (۳-۶/۳-۶) روغن شاهدانه مشابه نسبت (۳-۶/۳-۶) یافت شده در رژیم‌های ژاپنی‌ها و مدیترانه‌ای‌ها است که در میان مردمی که این رژیم‌ها را داشته‌اند تعداد پایین بیماری‌های قلبی-عروقی دیده شده است. استفاده‌های روغن شاهدانه در پزشکی برای درمان گلوکوما، سرطان، کاهش سطح کلسترول در خون انسان و کنترل فشارخون بالا گزارش شده است. به نظر می‌رسد استخراج با پرس مکانیکی نسبت به روش‌های استخراج با حلال برای سلامتی، ایمنی، دلایل اختصاصی و محیط زیستی قابل قبول‌تر باشد [۳]. به‌هرحال روغن‌ها به واکنش‌های اکسیداسیون در طی فرآوری مواد غذایی و نگهداری بعدی محصولات غذایی حساس هستند. اکسیداسیون روغن‌ها به توسعه ترکیبات بدطعم، تغییرات شیمیایی نامطلوب مواد غذایی، کاهش ارزش تغذیه‌ای و احتمال مشکلات ایمنی مواد غذایی منجر می‌شوند [۴، ۵]. رنگ یک پارامتر مهم مواد غذایی است و همچنین ممکن است بر پذیرش یا رد محصولات به‌وسیله مصرف‌کنندگان به‌عنوان یک شاخص بصری کیفیت مواد غذایی اثر بگذارد [۶].

درونیوشانی یک تکنیک مشهور مورد استفاده در صنایع غذایی برای انتقال و محافظت مواد حساس همچون روغن‌ها و چربی‌ها، ویتامین‌ها، ترکیبات آروماتیک، رنگدانه‌ها، آنزیم‌ها، مواد معدنی و همچنین برای جلوگیری کردن از تجزیه ترکیبات فعال، از دست رفتن ترکیبات فرار و/یا برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی با دیگر ترکیبات ماده غذایی است [۷]. انتخاب و تحقیق ترکیب مناسب مواد دیواره برای

افزایش دادن حفظ اجزاء فعال و دستیابی به ذرات پایدار در طی درونپوشانی مهم هستند [۸]. درونپوشانی فناوری بسته‌بندی مواد گازی، مایع و یا جامد در کپسول‌ها (بسته کوچک‌شده) برای رهاسازی در نرخ‌های کنترل‌شده با استفاده از رهایش مطلوب است ساده‌ترین میکرو کپسول شامل یک هسته احاطه‌شده به وسیله یک دیواره یا مانع^۱ است هسته ترکیبی است که نیازمند محافظت بوده که می‌تواند از یک ماده یا اجزای بیشتری تشکیل‌شده باشد همچنین ممکن است دیواره یک یا چندلایه باشد [۹]. این فناوری در مواد غذایی و نوشیدنی برای کنترل رهایش ترکیبات فعال، محافظت اجزاء از محیط، کاهش از دست رفتن طعم در طی مدت ماندگاری محصول، افزایش درک طعم و حس دهانی در طی یک دوره طولانی‌تر زمانی و افزایش دادن زیست موجودیت اجزاء و بازدهی به کار می‌رود [۱۰].

کیتوزان (CS) مشتقی از کیتین بوده که به وسیله فرآیند N-deacetylation تولید می‌گردد با توجه به قابلیت تولید مجدد بیولوژیکی از منابع طبیعی، قابل تجزیه پذیری زیستی، زیست تطابق‌پذیری، تقریباً غیر سمی بودن و دارا بودن منشا بیولوژیکی در صنایع غذایی به عنوان آنتی‌اکسیدان، ضد میکروب، بازیابی پروتئین‌های محلول از ضایعات سوریمی، پوشش‌دهی خوراکی، فیلم‌ها، تصفیه آب‌میوه، کنترل قهوه‌ای شدن آنزیماتیک در میوه‌ها و تصفیه^۲ آب استفاده می‌شود. اخیراً کیتوزان به عنوان ماده دیواره برای درونپوشانی بعضی ترکیبات حساس همچون مواد چربی‌دوست، تیامین، آستاگزانتین و عصاره روغن‌زیتون استفاده می‌شود. کیتوزان یک پلی ساکارید طبیعی بوده و به عنوان یک عامل درونپوشانی کننده، یکی از پلیمرهای پرمصرف در صنایع غذایی است [۸]. کیتوزان به واسطه توانایی آن برای کنترل رهایش اجزاء فعال، وجود گروه‌های آمین آزاد که واکنش پیوند عرضی بیشتری را اجازه می‌دهد و همچنین پتانسیل الکتریکی آن که مسئول پایداری‌اش می‌باشد دارای اهمیت است [۱۱].

مالتودکسترین یک نشاسته هیدرولیز شده است که به وسیله هیدرولیز بخشی نشاسته با اسید و آنزیم تولید می‌شود و عموماً به عنوان ماده دیواره در میکرو درونپوشانی ترکیبات غذایی استفاده می‌شود [۱۲]. متأسفانه تخریب قطرات امولسیون و نشت روغن معمولاً در طی خشک کردن امولسیون‌ها رخ می‌دهد به منظور جلوگیری از به هم پیوستگی قطرات امولسیون و نشت روغن از مواد دیواره می‌توان ترکیبات آب‌دوست همچون مالتودکسترین را قبل از خشک کردن به فرمولاسیون اضافه نمود.

در میان سیستم‌های انتقال در مقیاس نانو، استفاده از نانوذله‌ها به واسطه ظرفیت بارگیری بالایشان، پایداری بالا و ویژگی‌های رهایش بسیار امیدبخش در نظر گرفته می‌شوند. از منظر ساختار نانوذله‌ها شبکه‌های ۳ بعدی اتصال عرضی یافته هستند، رشته‌های پلیمری که از طریق پیوندهای کووالانسی یا فرآیندهای خودتجمعی^۳ تشکیل شده‌اند [۱۳]. در میان زیست پلیمرهای گوناگون استفاده‌شده برای تولید نانوذله‌ها، کیتوزان یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها می‌باشد که از استیل‌اسیون آلکالین کیتین تولید و از مونومرهای گلوکز آمین و N-استیل گلوکز آمین تشکیل شده است. [۱۴].

¹ barrier

² purification

³ self assembly

امولسیون‌های پیکرینگ یک نوع جدید امولسیون‌های پایدار شده به‌وسیله ذرات جامد به‌جای سورفکتانت‌های مرسوم هستند [۱۵].

خشک‌کردن پاششی متداول‌ترین روش درونپوشانی برای محصولات غذایی می‌باشد. در میان روش‌های درونپوشانی، خشک‌کردن پاششی یک محلول/سوسپانسیون/امولسیون فرموله شده به‌طور گسترده برای تولید یک پودر که اجزاء فعال آن به‌خوبی در ماتریکس پخش شده‌اند استفاده می‌شود. در مورد امولسیون‌ها، ماده دیواره به‌عنوان یک پایدارکننده عمل می‌کند و امولسیون خشک‌شده پاششی قادر به انحلال مجدد در آب می‌باشد [۱۶]. امولسیون سازی یک نقش کلیدی در بهبود بخشیدن به بازدهی درونپوشانی طعم‌دهنده‌های غذایی و روغن‌ها بازی می‌کند [۱۷، ۱۸]. به‌خوبی ثابت‌شده است که اندازه قطره امولسیون یک اثر مهمی بر روی بازدهی درونپوشانی مواد دیواره گوناگون در طی خشک‌کردن پاششی دارد. این گزارش‌ها به‌وضوح نشان می‌دهد که کاهش دادن اندازه قطره امولسیون می‌تواند منجر به تولید پودرهای درونپوشانی شده با حفظ بالاتر مواد فرار و محتوای کمتر روغن درونپوشانی نشده در سطح ذرات پودر گردد [۱۹].

در این مطالعه ما روغن شاهدانه را به‌واسطه ارزش تغذیه‌ای بالا، پایداری اکسیداتیو پایین به‌واسطه دارا بودن میزان بالای PUFAs برای درونپوشانی انتخاب کردیم. انتخاب بهترین ماده دیواره برای درونپوشانی بسیار بااهمیت می‌باشد و این پژوهش بر تولید نانوذله از طریق تشکیل پیوندهای آمیدی میان گروه‌های آمین موجود در کیتوزان $\alpha(1-4)-2\text{-amino-2-deoxy } \beta\text{-D-glucan}$ با گروه کربوکسیل پالمیتیک اسید، استئاریک اسید، اولئیک اسید و استفاده از نانوذله‌های مختلف به‌عنوان ماده دیواره تمرکز دارد و آن‌ها را با یکدیگر مقایسه می‌کند. در این پژوهش از یک نانو خشک‌کن پاششی دارای یک جمع‌کننده ذره الکترواستاتیک به‌جای سیکلون مورد استفاده در خشک‌کن پاششی مرسوم استفاده شد. به‌هر حال روی درونپوشانی روغن شاهدانه با استفاده از نانوذله‌های بر پایه کیتوزان تاکنون بررسی انجام نشده است، بنابراین هدف از این پژوهش درونپوشانی روغن شاهدانه با استفاده از نانوذله‌های مختلف و بررسی برخی از خواص فیزیکی‌شیمیایی پودرهای حاصله می‌باشد.

فصل اول: کلیات

۱-۱- شاهدانه

طبقه‌بندی گیاه‌شناسی شاهدانه هنوز موضوع بحث‌برانگیزی است [۲۰، ۲۱]. شاهدانه *Cannabis sativa L* یکی از اولین محصولات کشت داده‌شده است که به ۴۰۰۰-۶۰۰۰ سال قبل برمی‌گردد. اگرچه هیچ مدرکی وجود ندارد اما این باور وجود دارد که شاهدانه ممکن است ۲۰ هزار سال قبل در چین رشد یافته باشد [۲۲]. شاهدانه ابتدا به خاطر منبع فیبر آن در قرن ۱۶ ارزشمند شد، شاهدانه یک محصول پرفروش در اروپا بوده است که به‌طور گسترده‌ای هم برای فیبر و هم دانه آن بهره‌برداری می‌شده است [۲۳]. شاهدانه در سال ۱۶۴۵ به آمریکا و انگلستان معرفی شد. در اواخر سال ۱۸۰۰ افول صنعت شاهدانه ایالات‌متحده به خاطر توسعه‌های فنی در ماشین‌های پنبه رخ داد که به کاهش نیروی کار و در نتیجه جایگزینی محصولات حاصل‌شده از شاهدانه با محصولات کتان گردید. معرفی کشتی‌های فسیلی و گازی به‌جای استفاده از مواد پارچه‌ای برای بادبان که به‌طور عمده از فیبر شاهدانه تهیه می‌شد سبب کاهش استفاده آن گردید. واردات الیاف کنف هندی و آباکا همچنین در افول صنعت شاهدانه ایالات‌متحده مشارکت داشت. اجرای ممنوعیت ماری‌جوآنا کشت شاهدانه را در سال ۱۹۳۷ در ایالات‌متحده ممنوع کرد. در طی جنگ جهانی دوم به دلیل قطع واردات و تقاضای ملی بالا برای فیبر ممنوعیت تولید شاهدانه در ایالات‌متحده به‌طور موقت برداشته شد اما محدودیت‌ها بعد از جنگ دوباره اجرا شد [۲۴]. ممنوعیت تولید شاهدانه به‌واسطه حضور ترکیب روان‌گردان Δ -9-tetrahydrocannabinol (THC) در این گیاه می‌باشد.

Cannabis sativa L هم برای ماری‌جوآنا و هم شاهدانه صنعتی استفاده می‌شود. شاهدانه صنعتی یک نام است که عموماً برای *Cannabis sativa L* کشت‌شده برای فیبر استفاده می‌شود. اکثر محصول شاهدانه کشت‌شده حاوی کمتر از ۱ درصد THC می‌باشد اتحادیه اروپا و کانادا محتوای THC را در شاهدانه صنعتی به ۰/۳ درصد محدود کرده‌اند [۲۲]. ماری‌جوآنا اصطلاحی است که به‌طور معمول برای *Cannabis sativa L* تولیدشده برای استفاده دارویی و حاوی ۳-۳۰ درصد THC می‌باشد. غلظت THC در *Cannabis sativa L* بستگی به فاکتورهای ژنتیکی و محیطی دارد. اگرچه تشخیص دانه و گیاه شاهدانه صنعتی از ماری‌جوآنا مشکل است اما زمین‌های رشد یافته *Cannabis sativa L* برای فیبر می‌توانند به‌آسانی شناسایی شوند. شاهدانه صنعتی به‌منظور تولید فیبر و کاهش رشد برگ بسیار نزدیک به هم کشت داده می‌شوند درحالی‌که شاهدانه‌های رشد یافته برای ماری‌جوآنا دورتر از هم کشت می‌شوند [۲۵]. اکثر کشورهای توسعه‌یافته اجازه کشت شاهدانه صنعتی را محدود به تولید واریته‌هایی با THC کمتر از ۰/۳ درصد می‌کنند. واریته‌های دانه معمولاً برای برداشت در ۱۱۰ تا ۱۵۰ روز بعد از بذرافشانی (کاشت تخم) آماده هستند. گیاه در حدود ۲ متر قد می‌کشد. برداشت کننده‌های دانه مرسوم به‌طور معمول برای برداشت کردن شاهدانه استفاده می‌شوند [۲۶].

بازدهی واریته‌های شاهدانه به‌طور معمول ۰/۵ تا ۲/۵ تن بر هکتار می‌باشد [۲۷، ۲۸]. تولید جهانی شاهدانه به ۵۸۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۰ رسید که نسبت به ماکزیمم آن ۱۱۵۰۰۰ تن در سال ۲۰۰۷ کاهش زیادی داشته است بعد از آن یک افزایش در تولید شاهدانه در حدود ۹۸۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۲

مشاهده شد. فرانسه و چین تولیدکننده‌های عمده شاهدانه می‌باشند. از لحاظ گیاه‌شناسی شاهدانه یک آجیل کوچک^۴ است [۲۹]. دانه بالغ یک‌شکل کروی نسبتاً سختی دارد که تا پوسته کشیده شده است. قطر دانه‌ها عموماً چند میلی‌متر است. گوشت دانه خوراکی بوده و به‌وسیله یک پوسته نازک و شکننده محافظت شده است [۲۹]. واریته‌های معمول شاهدانه حاوی ۲۰-۳۶ درصد روغن می‌باشد. وجود یک واریته روسی به نام *Olifera* با محتوای روغن بالا ۴۰ درصد گزارش شده است. همچنین ادعا شده که یک واریته چینی محتوای روغن اندکی بالاتر از واریته روسی دارد. تغییر در محتوای روغن شاهدانه در نتیجه واریته، آب‌وهوا، نوع خاک و کودهای کشاورزی استفاده‌شده برای تولید دانه گزارش شده است [۱].

همچنین *Cannabis sativa L* که شاهدانه^۵ نامیده می‌شود به خاطر کاربردهای تجاری آن یک محصول کشاورزی با اهمیت صنعتی است. واریته‌های گیاه *Cannabis* با سطح پایین ماده شیمیایی روان‌گردان Δ -9-tetrahydrocannabinol (THC) تقریباً در ۳۰ کشور در اروپا، آسیا و آمریکا شمالی و جنوبی جهت تولید فیبر مورد استفاده در طیف گسترده‌ای از محصولات کشت داده می‌شوند [۳۰].

شاهدانه فاقد گلوتن است و حاوی هیچ آلرژن معینی نیست؛ بنابراین آرد شاهدانه می‌تواند در محصولات غذایی فرموله شده برای مصرف‌کنندگان با بیماری سلیاک استفاده شود. دانه‌ها همچنین حاوی مقادیر مواد معدنی با اهمیت و ویتامین‌ها شامل تیامین، ریبوفلاوین، پریدوکسین و ویتامین E و C می‌باشند. سطح THC در دانه شاهدانه کمتر از 30 mg/kg بوده که خیلی پایین می‌باشد. در طی قرن‌ها شاهدانه در یک محدوده گسترده از کاربردها شامل محصولات صنعتی و غذایی استفاده شده است. از قبیل رنگ‌های نقاشی و لاک‌ها که با آن فرموله شده‌اند.

دانه‌های شاهدانه به‌عنوان خوراک پرند مشهور بوده و کیک باقیمانده پس از استخراج روغن (بلغور) به‌عنوان خوراک دام فروخته می‌شود. بیشتر از ۹۵ درصد دانه‌های شاهدانه از واریته‌های فیبری برای خوراک حیوانات عمدتاً به‌عنوان خوراک پرندگان فروخته شده و مقادیر کمتری نیز به‌وسیله ماهی‌گیرها به‌عنوان طعمه استفاده می‌شوند. گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از شاهدانه به‌عنوان غذا برای روستائیان (رعیت‌ها) در روسیه و آسیا در ۱۸۰۰s وجود دارد که سوپ آش و فرنی از آرد شاهدانه تهیه شده است. دانه یا آرد شاهدانه می‌تواند برای تهیه نان، کیک و گرانولا استفاده شود. امروزه از شاهدانه‌ی پوشش داده‌شده با کارامل و نمک‌زده و سرخ‌شده به‌عنوان اسنک در ترکیه، چین و ایالات متحده استفاده می‌شود [۲۰]. شاهدانه‌های سرخ‌شده همچنین به‌عنوان یک جزء کوچک در مواد انرژی‌زا و مخلوط‌های قهوه فروخته می‌شوند. کره تهیه‌شده از شاهدانه ادعا شده است که ارزش تغذیه‌ای بالاتری از کره بادام‌زمینی دارد. شاهدانه همچنین برای مقاصد پزشکی به‌منظور درمان درد گوش یا معده، سرفه، بی‌اختیاری استفاده می‌شود [۳۱].

^۴ small nut

^۵ hempseed

شاهدانه‌های کانادایی برای تولید غذاهای طبیعی و محصولات مراقبت بدن برای بازار آمریکا استفاده می‌شوند. شاهدانه پوست‌گیری شده به‌عنوان مغز (آجیل) شاهدانه، به‌صورت فله برای نانوائی‌ها و تولیدکنندگان مواد مغذی و همچنین برای خرده‌فروشی بسته‌بندی می‌شود. کیک چربی زدایی و آسیاب شده دانه همچنین به‌عنوان آرد غنی از پروتئین استفاده می‌شود [۳۲].

۲-۱- روغن شاهدانه

اسید چرب عمده در روغن شاهدانه لینولئیک اسید (۵۰-۷۰ درصد) و α -لینولئیک اسید حدود (۱۵-۳۴ درصد) می‌باشد. روغن دانه شاهدانه حاوی یک نسبت متوازن لینولئیک اسید و α -لینولئیک اسید با نسبت بین ۱:۲ و ۱:۳ می‌باشد [۳۳].

فواید سلامتی بخش روغن شاهدانه به نسبت مطلوب اسید چرب ۳:۱-۶:۱ با نسبت ۱:۳ نسبت داده شده است. اگرچه نسبت ۳:۱-۶:۱ برای بهترین نسبت تندرستی ۱:۳-۱:۵ پذیرفته شده است، این موضوع هنوز بحث‌برانگیز است [۳۴، ۲]. نسبت ۳:۱-۶:۱ برای ذرت (۳۵)، دانه سویا (۷/۵)، کانولا (<4)، بذر کتان (۰/۲۴)، گاوزبان (<40)، آفتابگردان (۲۲۰) و زیتون (۱۳) که برای بهینه فواید تندرستی یا خیلی زیاد یا خیلی کم هستند. به نظر می‌رسد روغن شاهدانه به‌واسطه دارا بودن یک پروفایل بی‌نظیر ۳:۱-۶:۱ که این نسبت آن را از دیگر دانه‌های روغنی معمول جدا می‌کند و این فرصت را به این روغن برای توسعه فرمولاسیون‌های تغذیه‌ای ویژه می‌دهد. حضور γ - لینولئیک (GLA) ۵/۰-۶ درصد و استئاریدونیک اسید (SDA) ۳/۰-۲/۵ درصد در این روغن بارزش است. این اعتقاد وجود دارد که محتوی بالاتر اسیدهای چرب غیراشباع در روغن شاهدانه آن را از انجماد در دماهای خیلی پایین محافظت می‌کند. محتوای اسیدهای چرب اشباع شده پالمیتیک و استئاریک اسید در روغن شاهدانه به ترتیب از ۵ تا ۹ درصد و ۲ تا ۳ درصد می‌باشد.

توکوفرول‌ها مهم‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی هستند محتوی توکوفرول روغن شاهدانه در هر ۱۰۰ گرم بین ۷۶/۴-۹۲/۱ mg/100g می‌باشد. γ -توکوفرول (۷۱/۲-۸۶ mg/100 g) توکوفرول غالب در روغن می‌باشد و شامل ۹۱ درصد کل توکوفرول‌ها است.

روغن پرس سرد دانه شاهدانه حاصل از دانه مرغوب به‌طور معمول ترکیبی لذیذ از طعم مرکبات، نعنا و فلفل را ارائه می‌دهد. این اجزای ارگانولپتیک بسته به نوع بذر و شرایط رشد می‌توانند متفاوت باشند، اما به‌طور خاص به نحوه خشک شدن و ذخیره بذر بستگی دارند. عطر و طعم‌های خوشایند موجود در روغن شاهدانه عمدتاً از ترپن‌های فرار حاصل می‌شود [۳۵، ۳۶]. استفاده‌های روغن شاهدانه در پزشکی برای درمان گلوکوما و سرطان و کاهش سطح کلسترول در خون انسان و کنترل فشارخون بالا گزارش شده است. مطالعات کلینیکی قبلی ثابت کرده است که اسیدهای چرب ضروری و دیگر اسیدهای چرب چند غیراشباع قادر هستند که زخم‌ها را بهبود بخشند و ایمنی بدن را افزایش دهند [۳۷].

تاکنون هیچ گزارشی از واکنش‌های آلرژیک روغن شاهدانه منتشر نشده است. با این حال، توجه به این نکته مهم است که شاهدانه از نظر تکنیکی یک آجیل است و یکی از پروتئین‌های موجود در شاهدانه

آلبومین است، بنابراین کسانی که آلرژی به آجیل و تخم مرغ دارند، مطمئناً باید هنگام استفاده از غذاهای شاهدانه مانند هر غذای جدید دیگری، مراقب باشند. با این وجود، با توجه به این اطلاعات و در دسترس بودن بیشتر مواد غذایی از شاهدانه در دهه گذشته، جای تعجب است که فقط یک گزارش پزشکی برای آلرژی در سال ۲۰۰۳ منتشر شده است، این واکنش آلرژیک پس از مصرف بخشی از وعده غذایی در رستوران که حاوی شاهدانه پوست گیری شده بود، اتفاق افتاد [۳۸].

یک پارادوکس ناخوشایند از روغن شاهدانه در غیراشباع بودن آن وجود دارد، زیرا این ویژگی ساختاری آن را بسیار مغذی و از لحاظ شیمیایی ناپایدار می کند. این آسیب پذیری مختص روغن شاهدانه نبوده، بلکه مشخصه هر روغن غیراشباع است و در درجه اول به دلیل درجه غیر اشباعیت هر یک از اسیدهای چرب آن و درصد ترکیبات موجود در روغن تعیین می شود.

روغن شاهدانه که به صورت مکانیکی استخراج شده، به عنوان چاشنی سالاد استفاده می شود اما این روغن به خاطر محتوای بالای اسیدهای چرب غیراشباع برای استفاده در دمای بالا مناسب نیست. روغن شاهدانه برای کم کردن اکسیداسیون بایستی بسیار با دقت جابجا شود. روغن شاهدانه به عنوان یک ترکیب اصلی در یک گستره وسیعی از محصولات آرایشی-بهداشتی شامل صابون های مایع و جامد، کرم ها، لوسیون ها و رژلب استفاده می شود [۲۰]. علاقه مندی به روغن شاهدانه به واسطه محتوای بالای α -لینولنیک اسید می باشد اگرچه کاربردهای روغن های حاوی α -لینولنیک اسید بالا در استفاده های غذایی به خاطر پایداری اکسیداتیو پایین شان قابل بحث است اما بهره برداری از این روغن ها در کاربردهای ویژه شان همچون غذاهای فراسودمند، آرایشی-بهداشتی، مغذی و دارویی روبه افزایش است. توسعه سیستم های پیشرفته انتقال که اکسیداسیون روغن را کاهش و مدت ماندگاری را افزایش می دهد که می تواند استفاده از روغن شاهدانه را بیشتر گسترش دهد.

اطلاعات در مورد فرآوری شاهدانه بسیار محدود است. بیشتر تحقیقات بر روی فرآوری شاهدانه و استخراج روغن از آن در مقیاس آزمایشگاهی انجام می شود. پرس هیدرولیک و مارپیچی، استخراج با کربن، استخراج توسط دی اکسید کربن فوق بحرانی و هگزان، استخراج آبی با کمک آنزیم و همچنین استفاده از امواج التراسونیک پیش از فرآیند استخراج دانه ها استفاده شده است.

نتیجه استخراج مکانیکی روغن بازدهی پایین حدود ۵۰-۸۰ درصد است. رنگ روغن به دست آمده از شاهدانه با رطوبت ۷-۱۰ درصد و محتوای روغن ۳۰-۳۳ درصد از سیاه به سبز روشن بسته به شرایط متفاوت فشار و رسیدگی دانه تغییر می کند. این تفاوت رنگی در نتیجه تغییر محتوای کلروفیل در دانه ها می باشد. دانه های نرسیده حاوی مقادیر زیاد کلروفیل است. افزایش نرخ خوراک دهی دانه در طی پرس مکانیکی، نرخ های بازدهی استخراج روغن را کاهش داد. استفاده از یک نازل با قطر کوچک تر منجر به بازدهی استخراج بالاتر در مقایسه با بازدهی روغن با یک نازل با قطر بزرگ تر می گردد، این موضوع در نتیجه افزایش فشار بر روی دانه ها می باشد. محتوای اسیدهای چرب آزاد (FFA) روغن به دست آمده از دانه های دارای رطوبت بالا (حدود ۱۰ درصد) بیشتر از روغن حاصل شده از دانه های حاوی رطوبت پایین تر بود. یک اتمسفر خنثی می بایست در پرس و به طور ویژه در طی نگهداری روغن و بطری کردن برای کاهش اکسیداسیون و حفظ کیفیت بالای محصول نهایی اعمال شود. به هر حال،

در عمل این شرایط معمولاً در کارگاه‌های کوچک در نتیجه کمی مقدار محصول مشاهده نمی‌شود. روغن شاهدانه تحت تصفیه مرسوم روغن همچون رنگبری و صمغ‌گیری قرار نمی‌گیرد؛ بنابراین روغن خام برای مصرف‌کنندگان به واسطه ظاهر و طعم ضعیف آن جذاب نیست. گزارش‌هایی وجود دارد که روغن حاصل‌شده از دانه‌های خوب تمیز نشده ممکن است حاوی یک مقدار قابل‌شناسایی THC باشد. مصرف روغن آلوده‌شده ممکن است حاوی یک مقدار قابل‌شناسایی THC باشد [۳۹].

روغن‌های پرس سرد به روغن‌هایی گفته می‌شود که به‌وسیله پرس کردن سرد دانه گیاه با یک پرس مارپیچی یا هیدرولیک استخراج می‌شوند. پرس سرد برای استخراج روغن از دانه گیاه به‌جای روش مرسوم استخراج با حلال استفاده می‌شود و نیازی به استفاده از حلال‌های آلی یا گرما نیست [۴۰]. بنابراین پرس سرد قادر به حفظ ترکیبات زیست فعال همچون اسیدهای چرب ضروری، فنولیک‌ها، فلاونوئیدها و توکوفرول‌ها در روغن می‌باشد. بعد از پرس کردن، روغن معمولاً فیلتر شده و در ظروف با لعاب فلزی، سرامیکی یا شیشه‌ای به‌صورت فله نگهداری می‌شود. روغن‌های پرس سرد حاوی ترکیبات زیست فعال هستند که فواید سلامت بخشی را ایفا می‌کنند. برای مثال این روغن‌ها حاوی توکوفرول هستند که به‌عنوان آنتی‌اکسیدان‌های قدرتمند عمل کرده و پیش‌سازهای ویتامین E، عوامل ضد سرطان و ضد بیماری‌های قلبی-عروقی می‌باشند [۴۱]. به‌علاوه پلی‌فنول‌ها همچون فنولیک و فلاونوئیدها دارای ویژگی‌های درمانی همچون اثرات ضد میکروبی، ضدالتهاب، ضد گرفتگی رگ، ضد آلرژی، ضد انسداد رگ، آنتی‌اکسیدان، ضد بیماری قلبی-عروقی و اثرات گشادکنندگی رگ‌ها را نشان می‌دهند [۴۲].

به‌هرحال مقادیر بالای اسیدهای چرب چند غیراشباعی در روغن‌های پرس سرد شده مستعد کننده اکسیداسیون چربی است؛ بنابراین کیفیت روغن‌های پرس سرد شده نیاز به پایش در جهت سلامت مصرف‌کننده دارند. بیشتر آزمون‌های کیفی روغن همچون پراکسید، ترکیبات کربونیل غیر فرار و هیدروپراکسید دی‌ان کنژوگه برای تعیین کردن ترکیبات اکسیداسیون در روغن‌ها استفاده می‌شوند.

عدد پراکسید نشان‌دهنده میزان اکسیداسیون لیپید در چربی و روغن‌ها و غلظت پراکسید و هیدروپراکسیدها مراحل اولیه اکسیداسیون لیپیدها می‌باشد [۴۳]. عدد پراکسید بسته به شرایط اکسیداسیون و ترکیب اسید چرب نمونه تغییر می‌کند. حد ماکزیمم مجاز عدد پراکسید برای مثال در مقررات (New Zealand Food Regulation (1984) [۴۴] عدد پراکسید را تا 10 (mequiv. peroxide/kg) میلی‌اکی‌والان پراکسید در هر کیلوگرم چربی و روغن خوراکی محدود می‌کند در حالیکه (Codex Alimentarius Commission (1999) [۴۵] عدد پراکسید را تا 15 (mequiv. peroxide/kg) میلی‌اکی‌والان پراکسید در هر کیلوگرم چربی و روغن‌های بکر و پرس سرد شده، محدود می‌کند. از آنجائیکه استاندارد مخصوصی برای کیفیت این روغن‌ها وجود ندارد استاندارد (Codex Alimentarius Commission (1999) [۴۵] برای روغن‌های بکر، چربی‌ها و روغن‌های پرس سرد شده و استاندارد (New Zealand (1984)

Food Regulation [۴۴] برای چربی‌ها و روغن‌های بکر و خوراکی به‌عنوان دستورالعمل^۶ پایش کیفیت روغن‌های پرس سرد استفاده می‌شوند.

۱-۳- درونپوشانی

درونپوشانی برای ساخت مواد در شکل میکرو و نانو ذرات با روش‌های مکانیکی یا فیزیکی-شیمیایی/ شیمیایی به‌منظور تثبیت یک ماده (ترکیب فعال و/ یا حساس) با یک ماتریس همگن یا ناهمگن به نام دیواره استفاده می‌شود [۴۶].

در سال‌های اخیر علاقه زیادی به تولید انبوه محصولات غذایی مفید و سالم با استفاده از مواد مغذی درونپوشانی شده وجود دارد تا فوایدی برای مصرف‌کنندگان فراهم شود. اخیراً استفاده از ترکیبات مختلف تغذیه‌ای، مانند اسیدهای چرب ضروری (امگا ۳)، کاروتنوئیدها (β کاروتن و لیکوپن)، ویتامین‌ها (D، تیامین، ریبوفلاوین)، آنتی‌اکسیدان‌ها (توکوفرول ها، فلاونوئیدها، ترکیبات پلی فنولیک)، فیتواسترول ها (استیگماسترول و β -سیتوسترول)، رژیم غذایی فیبری (اینولین)، مواد معدنی (Mg^{+2} , Fe^{+2}) و پپتیدهای فعال زیستی (هیدرولیزهای کازئین) توجه دانشمندان و صنایع غذایی را برای تولید غذاهای سالم غنی‌شده جلب کرده است [۴۷]. مطالعات بسیاری استفاده از درونپوشانی را برای طراحی غذاهای فراسودمند به‌عنوان یک روش مناسب برای دستیابی به ویژگی‌های مطلوب پایداری، قابلیت نگهداری و انتقال مواد مغذی تأیید کرده است [۴۸]. انتقال هدفمند یکی از مهم‌ترین موضوعات در زمینه درونپوشانی در علوم دارویی و غذایی است. هدف از درونپوشانی مواد مغذی کاهش آسیب و تغییرات نامطلوب در طی مراحل فرآوری و همچنین شرایط هضم است. از این‌رو، توسعه یک سیستم حامل مناسب کاملاً ضروری است. به‌طور کلی مزیت‌های درونپوشانی را می‌توان به موارد زیر خلاصه کرد:

- محافظت از ترکیبات حساس ماده غذایی در محیط و شرایط فرآوری با هدف افزایش ماندگاری آن‌ها
- آزادسازی کنترل‌شده مواد درونپوشانی شده
- افزایش زیست موجودیت مواد غذایی
- اصلاح خصوصیات فیزیکوشیمیایی با تبدیل محلول‌ها به پودرهای ریز و کاهش هزینه‌های تولید و همچنین حمل و نقل آسان‌تر ترکیب زیست فعال با بهبود جریان پذیری، جلوگیری از به‌هم‌پیوستگی و تغییر دانسیته ذرات
- پوشاندن عطر و طعم‌های نامطبوع، مانند طعم نامطلوب روغن ماهی
- جلوگیری از برهم‌کنش‌های غیرضروری با سایر ساختارهای شیمیایی، به‌عنوان مثال میکرو درونپوشانی اسیدهای آلی همچون سیتریک اسید و آسکوربیک اسید برای حفظ خواص فیزیکوشیمیایی مناسب و سطح مواد مغذی

ویژگی‌های مواد دیواره و هسته از فاکتورهای مؤثر بر بازدهی درونپوشانی می‌باشند [۴۹، ۵۰]. در عین حال، کارایی درونپوشانی و دوام ریزکپسول‌ها به ساختار مواد دیواره متکی هستند. این پوسته باید به‌عنوان یک مانع، مواد اصلی را ذخیره کند و همچنین از آن در برابر اکسیژن، آب و نور محافظت کند، یا انتشار کنترل شده‌ای را در نقطه مشخص بدن آغاز کند. همچنین انتخاب و تحقیق ترکیب مناسب مواد دیواره برای افزایش دادن حفظ اجزاء فعال و دستیابی به ذرات پایدار در طی درونپوشانی مهم هستند [۵۱].

ویژگی‌های دیواره مناسب در سیستم‌های درونپوشانی شامل موارد زیر است:

- پایداری سازی مواد هسته
 - عدم واکنش با ترکیبات زیست فعال
 - شروع آزادسازی کنترل شده در شرایط از پیش تعیین شده
 - فیلم‌ساز، انعطاف‌پذیر، پایدار
 - غیر جاذب رطوبت، ویسکوزیته پایین، مقرون به صرفه
 - امکان حل شدن در یک محیط آب یا حلال برای آب‌گونه شدن
- انتخاب ترکیب مواد دیواره بر هم ویژگی‌های امولسیون و هم مشخصات ذره بعد از خشک کردن و در طی نگهداری اثر می‌گذارد. مشخصات امولسیون همچون پایداری، ویسکوزیته، اندازه قطره و همچنین ویژگی‌های پودر همچون روغن سطحی، اندازه ذره، دانسیته، مورفولوژی و پایداری اکسیداتیو به وسیله نوع ماده درونپوشانی کننده استفاده شده تأثیر می‌پذیرد [۵۰].
- مواد دیواره برای میکروکپسول‌ها برای خشک کردن پاششی بایستی ترجیحاً شامل زیست پلیمرهایی باشند که دارای فعالیت سطحی خوب (که بر بازدهی امولسیون سازی/درونپوشانی اثر می‌گذارد)، حلالیت بالا، ویسکوزیته پایین در غلظت‌های بالا چون که معمولاً نسبت مواد دیواره به مواد هسته در میکروکپسول‌ها بالا بوده و چون خشک کردن پاششی نیاز به غلظت ماده جامد بالا دارد تا توجیه اقتصادی داشته باشد و همچنین تشکیل لایه‌های جذب شده متراکم به دور مایع درونپوشانی شده را بدهند (کاهش انتشار عوامل پروکسیدان). زیست پلیمرهای استفاده شده به‌عنوان ماده دیواره برای درونپوشانی مایع به وسیله خشک کردن پاششی شامل صمغ عربی، مالتودکستین، کنسانتره پروتئین whey، صمغ کهور^۷ هستند. به هر حال هنگامی که یک زیست پلیمر به تنهایی استفاده شود ممکن است بهترین نتیجه را ندهد، بنابراین توصیه می‌شود که مخلوط زیست پلیمرها را برای القای یک اثر سینرژیستی استفاده کنیم [۵۲].

مالتودکستین یک نشاسته هیدرولیز شده است که به وسیله هیدرولیز بخشی نشاسته با اسید و آنزیم تولید می‌شود که عموماً به‌عنوان ماده دیواره در درونپوشانی ترکیبات غذایی استفاده می‌شود؛ و فوایدی همچون قیمت به نسبت پایین، آروما و طعم خنثی، ویسکوزیته پایین در غلظت‌های بالا و محافظت خوب طعم‌دهنده‌ها در مقابل اکسیداسیون را ارائه می‌دهد. به هر حال عمده‌ترین محدودیت این مواد دیواره ظرفیت امولسیون کنندگی پایین آن‌ها و حفظ حاشیه‌ای ترکیبات فرار می‌باشد [۵۳، ۵۴].

⁷ mesquite

بنابراین عموماً در ترکیب با دیگر مواد دیواره استفاده می‌شوند [۵۵]. مالتودکسترین یک فیبر رژیمی است که از خود اثرات پری بیوتیک نشان داده و می‌تواند زیست موجودیت کلسیم را بهبود ببخشد [۱۲]. به هر حال انتخاب ماده دیواره به خاطر اینکه بر بازدهی درونپوشانی و پایداری نانوکپسول‌های حاصل شده اثر می‌گذارد، بسیار حیاتی است. یک انتخاب خوب ماده دیواره بایستی بر پایه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی همچون حلالیت در آب، وزن مولکولی، نقطه ذوب شیشه‌ای^۸، بلوریت، نفوذپذیری^۹، ویژگی‌های امولسیفیه‌کنندگی و تشکیل فیلم باشد [۴۶]. این ماده برای استفاده غذایی زیست پلیمرها تأیید شده و عنوان (label friendly) را دریافت کرده و در صنایع غذایی و دارویی استفاده می‌شوند [۵۶]. بعضی از پلی ساکاریدها همچون مالتودکسترین عامل فعال سطحی نیستند و بنابراین فرض شده است که عمل پایدارکنندگی اصلی‌شان در امولسیون‌های O/W به واسطه تغییر ویسکوزیته یا ژله‌ای شدن فاز پیوسته آبی احاطه‌کننده قطرات روغن باشد که سبب کاهش سرعت حرکت قطره و به هم پیوستگی (انعقاد) قطرات می‌شود [۵۷].

۱-۳-۱- نانو درونپوشانی مواد غذایی و مواد مغذی

اصل فناوری نانو بر این واقعیت استوار است که خصوصیات فیزیکوشیمیایی مواد وقتی اصلاح می‌شوند که به اندازه نانو تبدیل شوند، یعنی وقتی ذرات اندازه آن‌ها تقریباً کمتر از ۱ میکرومتر باشد (طول حاشیه، محیط)

به‌طور کلی، عمده مزایای فناوری نانو برای درونپوشانی مواد غذایی عبارتند از:

- با افزایش مساحت سطح موجود، قابلیت دسترسی زیستی مواد غذایی نیز به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. این مورد برای عوامل طعم‌دهنده، کم محلول و/یا مواد با آستانه درک بوی عطر و طعم پایین بسیار مهم است. چندین ترکیب فعال زیستی به دنبال بلع به مقدار کمی جذب و به سرعت متابولیزه می‌شوند و بنابراین برای انتقال اثرات مفیدشان به اندام‌های هدف نخواهند رسید. نانو حامل‌ها می‌توانند با محافظت از آن‌ها در حین هضم و ایجاد رهایش برنامه‌ریزی شده در طی فرآیند هضم، قابلیت دسترسی زیستی مواد مغذی را افزایش دهند.
- سیستم‌های تحویل نانو در مقایسه با نمونه‌های میکرو و ماکرو به دلیل مساحت سطحی بالاتری که دارند واکنش‌پذیری بیشتری را نشان می‌دهند.
- القای رهایش هدفمند و برنامه‌ریزی شده و جلوگیری از هرگونه رهایش غیرضروری در نقاط غیر هدف
- بهبود در حلالیت ترکیبات کم محلول در آب، به عنوان مثال محلول سازی روغن ماهی امگا ۳ توسط یک شبکه میسل
- شفاف بودن از نظر نوری (در استفاده از نوشیدنی مهم است): نانو و میکرو امولسیون‌هایی که دارای قطرات روغن کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند از نظر نوری شفاف هستند.

⁸ glass or melting transition

⁹ diffusibility

- حفظ بیشتر مواد فعال زیستی در طی فرآوری [کاهش کربن آلی فرار (VOC^{۱۰})] در هنگام خشک شدن پاششی
- نزدیک تر شدن به محلول مولکولی کامل (همگنی در ساختار، مانند تراکم)
- بسیار واکنش پذیرتر بودن اجزاء درونپوشانی شده به عنوان مثال، ترکیبات ضد میکروبی در اشکال نانو/میکرو امولسیون
- محدود کردن واکنش های غیرضروری با سایر اجزای غذا و همچنین جلوگیری از تخریب آن ها در حین و بعد از مصرف

۱-۳-۲- تکنیک های نانودرونپوشانی

تکنیک های مختلف نانودرونپوشانی برای اجزای زیست فعال مواد غذایی و مواد مغذی از جمله نانو امولسیون ها، حامل های چربی نانو ساختار (NLC^{۱۱})، نانو سوسپانسیون، نانو ذرات لیپیدی جامد (SLN^{۱۲})، لیپوزوم های نانو، نانو ذرات زیست پلیمری و میسل های ساخته شده از پروتئین ها، پلی ساکاریدها و کمپلکس ها یا ترکیبات آن ها در چند سال گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است. این تکنیک ها حامل هایی در مقیاس نانو (۱۰-۱۰۰۰ نانومتر) را تولید می کنند. از منظر کلاسیک، تکنیک های نانو درونپوشانی را می توان به دو رویه اصلی تقسیم کرد: "از بالا به پایین" و "از پایین به بالا". با توجه به روش "از بالا به پایین"، اندازه ذرات در طی فرآیند درونپوشانی به عنوان مثال با استفاده از نیروهای مختلف مکانیکی کاهش می یابند. برعکس در فرایند "از پایین به بالا"، اندازه ذرات با روش هایی مانند خود مونتاژ^{۱۳} افزایش می یابد. بعلاوه در بعضی موارد ترکیبی از هر دو روش استفاده شده است. این طبقه بندی امروزه قابل اجرا نیست و بهتر است روش های نانودرونپوشانی را در گروه های بیشتری و بر اساس برخی شاخص های دیگر دسته بندی کنیم.

۱-۳-۲-۱- فن آوری های نانوکپسولاسیون با فرمولاسیون چربی

سیستم های نانوکپسولاسیون مبتنی بر لیپید بیشتر در صنایع دارویی و غذایی و برنامه های تحقیقاتی استفاده می شوند [۵۸]. اکثر ترکیبات زیست فعال، مانند ویتامین های آب گریز، اسیدهای چرب، فلاونوئیدها، رایحه ها، مواد نگهدارنده و غیره دارای طبیعت آب گریز هستند. برای درونپوشانی این ترکیبات لیپوفیلیک، معمولاً به افزودن امولسیفایرها (معمولاً روغن در آب) نیاز است. علاوه بر این، وجود لیپیدهای قابل هضم، جذب مواد مغذی را ساده می کند زیرا محتوای میسل های مخلوط مورد نیاز برای حل و انتقال مواد آب گریز را افزایش می دهد. به همین دلیل، مطالعات زیادی در زمینه استفاده از نانو حامل های مبتنی بر لیپید متمرکز شده اند [۵۹]. انواع اصلی که در سال های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته اند شامل نانو امولسیون ها، نانو لیپوزوم ها، NLC ها و SLN ها می باشند.

¹⁰ Volatile organic compound

¹¹ Nanostructured lipid carriers

¹² Solid lipid nanoparticles

¹³ self-assembly

۱-۳-۲-۱- درونپوشانی توسط نانو امولسیون‌ها

نانو امولسیون‌های فرموله شده یا به شکل اصلی شان استفاده می‌شوند یا از طریق تکنیک‌های مختلف مانند خشک کردن پاششی یا انجمادی به شکل پودر در می‌آیند. مزایای نانو امولسیون‌ها در مورد پایداری و زیست موجودیت بالای آن‌ها به‌طور گسترده در منابع علمی گزارش شده است [۶۰]. نانو امولسیون‌ها به‌عنوان وسیله ایده آل برای نانودرونپوشانی در نظر گرفته می‌شوند. آن‌ها به‌عنوان نانو حامل در مواد مختلف عمل می‌کنند، زیرا قادر به بهبود حلالیت در آب و جلوگیری از تخریب اجزای زیست فعال مواد غذایی هستند. نانو امولسیون‌های روغن در آب (O/W) انتخاب‌های مناسبی برای اختلاط عوامل زیست فعال چربی دوست هستند. از طرف دیگر، امولسیون‌های آب در روغن (W/O) می‌توانند برای درونپوشانی ترکیبات هیدروفیلک از جمله اکثر پلی فتول‌ها و ویتامین‌ها استفاده شوند. به‌طور کلی، ترکیبات لیپوفیلک در این امولسیون‌ها محافظت می‌شوند، زیرا فاز روغن شامل روغن‌های خوراکی است.

۱-۳-۲-۲- درونپوشانی توسط نانو لیپوزوم‌ها

لیپوزوم‌ها و زیکول‌هایی متشکل از دو لایه لیپیدی قطبی، عمدتاً فسفولیپیدها هستند که یک هسته آبی را احاطه کرده‌اند. تشکیل لیپوزوم‌ها را می‌توان به خود مونتاژ^{۱۴} لیپیدهای آمفی فیلک در محلول‌های آبی نسبت داد. بسته‌بندی متحدالمرکز لیپیدهای آمفی پاتیک یک فاز آبی داخلی را تشکیل می‌دهد که به‌عنوان مخزنی برای درونپوشانی ترکیب آب‌دوست عمل می‌کند [۶۱] علاوه بر این دو لایه لیپیدی، آن‌ها محیط نسبتاً لیپوفیلی را در مقایسه با هسته لیپوزومی ایجاد می‌کنند. از این رو، آن‌ها کاملاً متنوع هستند به این معنا که به ترتیب پتانسیل جذب و تثبیت ترکیبات آبی در هسته آبی و ترکیبات آب‌گریز در دو لایه لیپیدی‌شان دارند. لیپوزوم در مقیاس نانو به‌عنوان نانو لیپوزوم نام‌گذاری شده است.

۱-۳-۲-۳- درونپوشانی توسط حامل‌های چربی نانو ساختار

در مقایسه با سایر نانو حامل‌های مبتنی بر لیپید، از جمله نانولیپوزوم‌ها و نانو امولسیون‌ها اخیراً SLN ها و NLC ها به دلیل مزایای شان توجه بسیاری را از سوی صنایع دارویی و غذایی به خود جلب کرده‌اند.

۱-۳-۲-۴- فناوری‌های نانودرونپوشانی بر اساس نانو حامل‌های طبیعی

ایده درونپوشانی ترکیبات زیست فعال با استفاده از نانو حامل‌های طبیعی با در نظر گرفتن ویژگی‌های طبیعی خود این نانو ذرات حاصل می‌شود [۶۲] به‌عنوان مثال، میسل‌های کازئین می‌توانند به‌طور طبیعی مواد مغذی حیاتی را کپسوله و انتقال دهند، زنجیره‌های آمیلوز می‌توانند متصل شوند به انواع ترکیبات طعم‌دهنده تولیدشده در طی تولید نان که می‌توانند در اثر حرارت بعدی آزاد شوند، و

¹⁴ self-assembly

مشتقات نشاسته (گرانول‌ها و سیکلودکسترین‌ها) که می‌توانند کمپلکس دربرگیرنده^{۱۵} را با بسیاری از مواد مغذی تشکیل دهند.

۱-۳-۲-۳- فناوری‌های نانودرونیوشانی بر اساس تجهیزات تخصصی

اگرچه برای استفاده از نانوکپسولاسیون مواد غذایی با استفاده از فناوری‌های مختلف، استفاده از برخی تجهیزات عمومی از جمله هموژنایزر، آسیاب، دستگاه‌های مخلوط کردن و غیره ضروری است، اما برخی از تکنیک‌های نانوکپسولاسیون وجود دارد که اجرای آن‌ها تنها توسط تجهیزات پیشرفته تخصصی مانند الکترواسپینینگ^{۱۶}، الکترواسپرینگ^{۱۷} و نانو خشک‌کن پاششی^{۱۸} امکان‌پذیر است.

۱-۳-۲-۳-۱- تشکیل نانو کپسول توسط نانو خشک‌کن پاششی

به‌طور معمول یک خشک‌کن پاششی معمولی برای تبدیل سریع و کارآمد محلول‌ها به پودرهای ریز استفاده می‌شود. زمان کوتاه فرآیند خشک‌کردن پاششی حتی برای مواد مغذی حساس بدون اثرات مخرب همراه است. در مورد پیشرفت سریع تکنیک‌های نانودرونیوشانی در داروسازی، مواد آرایشی و فرمولاسیون‌های غذایی کاربردی، از نانو خشک‌کن پاششی برای اهداف درونیوشانی استفاده شده است [۶۲]. نانو خشک‌کن پاششی در سال ۲۰۰۹ معرفی شد تا خشک شدن پاششی را به مقیاس زیر میکرون گسترش دهد.

مزیت تولید پودرهای فوق‌العاده ریز با توزیع اندازه بسیار نزدیک به هم و توان عملیاتی بالا نقطه عطفی در فناوری خشک‌کردن پاششی بود، دستگاه نانو خشک‌کن پاششی Büchi اساساً بر اساس مفهوم فناوری خشک‌کردن پاششی بوده شامل تولید قطعات زیر میکرون از یک محلول، نانو سوسپانسیون، نانو امولسیون است [۶۳] نوآوری این فناوری در جریان لامینار گاز خشک‌کن، فن‌آوری پاششی الک ارتعاشی برای تشکیل قطرات ریز و رسوب الکترواستاتیکی بسیار کارآمد برای جمع‌آوری نانو ذرات نهفته است.

۱-۳-۲-۴- سایر فن‌آوری‌های نانودرونیوشانی

برخی دیگر از فن‌آوری‌های نانودرونیوشانی وجود دارد که در محافظت و تحویل هدفمند مواد زیست فعال مواد غذایی و مواد مغذی استفاده می‌شود. این فن‌آوری‌ها شامل تشکیل نانو حامل‌هایی مانند نانو لوله‌های پروتئینی، نانو هیدریژل‌های کربوهیدرات، نانو ارگانوژل‌ها و ... هستند.

¹⁵ inclusion complexes

¹⁶ electrospinning

¹⁷ electrospraying

¹⁸ nanospray dryer

۱-۳-۳- میکرو و نانو درونپوشانی روغن‌های گیاهی برای به دست آوردن

محصولات غذایی فراسودمند با مشخصات تغذیه‌ای بهبودیافته

اخیراً، تلاش‌ها برای تولید غذاهای فراسودمند به دلیل ظرفیت این غذاها در تأمین مزایای سلامتی بخش به‌ویژه در گروه‌های خاص مانند افراد مسن، در حال افزایش است. غذاهای فراسودمند به محصولات خوراکی غنی‌شده با ترکیبات/عوامل ویژه با مزایای سلامتی بخش و بی‌خطری مانند ویتامین‌ها، مواد معدنی و ترکیبات فعال زیستی می‌گویند. روغن‌های گیاهی از مواد مؤثر و صنعتی هستند که برای غنی‌سازی مواد غذایی به‌منظور تولید غذاهای فراسودمند مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶۴]. روغن‌های گیاهی می‌توانند در فرمولاسیون مواد غذایی، روغن پخت و پز-سالاد و همچنین بسیاری از کاربردهای دیگر استفاده شوند. به‌عنوان مثال از آنجا که اسیدهای چرب امگا ۳ و امگا ۶ برای تقویت سلامت بسیار مهم هستند اما نمی‌توانند در بدن انسان تولید شوند یک‌راه امیدوارکننده برای معرفی آن‌ها به بدن از طریق محصولات غذایی است.

جدا از حضور اسیدهای چرب ضروری، روغن‌های گیاهی دارای خواص عملکردی دیگری مانند ظرفیت آنتی‌اکسیدان، ضدالتهاب، ضد باکتری، ضد سرطان و ضد ویروس نیز هستند. استفاده از فرم خالص روغن‌های اساسی گیاهی (Vegetable essential oils (V-EOs)) در غذاها دارای محدودیت‌های عمده‌ای از جمله مسائل مربوط به آسیب‌پذیری در برابر تنش‌های محیطی مانند دما و اکسیژن، آزادسازی کنترل نشده، حلالیت ضعیف، اثرات حسی نامطلوب، قابلیت زیست فراهمی پایین می‌باشد [۶۵]. این عوامل به‌طور قابل‌توجهی خواص عملکردی آن‌ها را کاهش می‌دهند که بایستی در استفاده از آن‌ها به‌منظور تولید غذاهای کاربردی مورد توجه قرار گیرد. گنجاندن V-EOs در سیستم میکرو/نانوکپسولاسیون یک روش مؤثر برای غلبه بر محدودیت‌های ذکر شده می‌باشد [۶۶].

۱-۴- نانوژل

نانوژل‌ها شبکه‌هایی از پلیمرهای زیستی/سنتزی هستند که به ۲ نوع متفاوت نانوهیدروژل‌ها و نانو ارگانوژل‌ها (میسل نانوژل) تقسیم‌بندی می‌شوند. اولی از هیدروژل‌هایی در مقیاس نانو تشکیل شده‌اند که می‌توانند مقدار قابل‌توجهی آب را به‌راحتی جذب کنند (درجه بالایی از تورم در آب) درحالی‌که دومی نانوژل‌های آب‌گریز با تمایل به مواد روغنی هستند. در حقیقت، نانو ارگانوژل‌ها نانو ذرات میسل مانند هستند که مناطق آب‌گریز آن‌ها در مرکز در تماس با آب دانه‌هایی را تشکیل می‌دهند. منطقه آب‌گریز شامل مواد روغنی متصل شده به ستون اصلی پلیمری است که حاوی گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل، آمین، آلدئید و ... می‌باشد.

در میان سیستم‌های انتقال در مقیاس نانو، نانوژل‌ها به‌واسطه ظرفیت بارگیری بالا، پایداری بالا و ویژگی‌های رهایش بسیار امیدبخش در نظر گرفته می‌شوند [۶۷]. از منظر ساختار نانوژل‌ها شبکه‌های

۳ بعدی اتصال عرضی یافته رشته‌های پلیمری هستند که از طریق پیوندهای کووالانسی یا فرآیندهای خود مونتاژی^{۱۹} تشکیل یافته‌اند [۱۳].

نانوژل‌ها به‌طور کلی ظرفیت و پایداری بالا دارند. در دهه گذشته یک گستره‌ای از نانوذرهای پلی ساکاریدی برای درونپوشانی ترکیبات با فعالیت بیولوژیکی مورد پژوهش قرار گرفته‌اند. در میان این ساختارهای پلی ساکاریدی کیتوزان که به‌وسیله دی استیلاسیون جزئی کیتین بدست می‌آید و یک ترکیب عمده صدف‌های دریایی همچون میگو و خرچنگ می‌باشد، اساساً به‌واسطه قابلیت انطباق زیستی آن به‌طور مستمر استفاده شده است. چندین مطالعه نشان داده است که نانوژل‌های بر پایه کیتوزان می‌توانند در مهندسی بافت، انتقال دارو و حامل ماکرومولکول‌های مختلف استفاده شوند [۶۸].

مطالعات گوناگون بازدهی کیتوزان تغییر یافته را به‌عنوان ماتریکس برای پوشش‌های غذایی برای حفظ کیفیت غذا در مقابل میکروارگانیسم‌ها نشان داده‌اند. علاقه‌مندی به استفاده از نانو ذرات در صنایع غذایی هم‌اکنون روبه افزایش است. نانو ذرات می‌توانند یک وسیله امیدبخش برای درونپوشانی و محافظت ترکیبات زیست فعال حساس از نظر شیمیایی در طی فرآوری مواد غذایی، نگهداری و در دستگاه گوارش باشند [۶۹].

۱-۴-۱- نانوژل بر پایه کیتوزان

کیتوزان یک زیست پلی ساکارید خطی طبیعی تهیه شده از دی استیلاسیون قلیایی کیتین و دومین پلی ساکارید فراوان بعد از سلولز است [۷۰]. با ارائه گروه‌های آمین ($-NH_2$) و هیدروکسیل ($-OH$)، کیتوزان درجه بالایی از اصلاح شیمیایی را امکان‌پذیر می‌کند. کیتوزان به دلیل خاصیت منحصر به فرد کاتیونی پلیمری، سازگاری بیولوژیکی خوب، غیر سمی بودن، تجزیه بیولوژیکی، قابلیت چسبندگی و قابلیت افزایش جذب، یک بیوپلیمر جالب برای تهیه میکرو و نانو ذرات است. کیتین یک هوموپلیمر شاخه‌ای مستقیم است که از واحدهای (۱ و ۴) $-N$ -استیل گلوکز آمین تشکیل شده است، درحالی که کیتوزان از کو پلیمرهای گلوکز آمین و N -استیل گلوکز آمین تشکیل شده است [۷۱، ۷۲]. کیتوزان برای هر واحد ساختمانی C_6 دارای یک گروه آمینو اولیه و ۲ گروه هیدروکسیل آزاد است. به دلیل وجود گروه‌های آمین آزاد حاوی بار مثبت است و با بسیاری از سطوح دارای بار منفی مانند غشای سلول، پوشش مخاط (به دلیل باقی‌مانده‌های اسید سیالیک دارای بار منفی)، و همچنین با سایر پلیمرهای آنیونی واکنش می‌دهد. [۷۳]. کیتوزان یک باز ضعیف است، در آب و حلال‌های آلی نامحلول است، با این وجود در محلول آبی اسیدی رقیق قابل حل است ($pH < 6.5$)، که می‌تواند واحدهای گلوکز آمین را تبدیل به فرم محلول آمین پروتون دار شده ($R-NH_3^+$) کند. [۷۴]. کیتوزان در محلول‌های قلیایی یا با پلی آنیون‌ها رسوب کرده و در pH پایین‌تر تشکیل ژل می‌دهد [۷۵]. اندازه ذره، دانسیته، ویسکوزیته، درجه دی استیله شدن و وزن مولکولی پارامترهای مهم کیتوزان هستند و بر فرمولاسیون‌های دارویی آن اثر می‌گذارند. ویژگی‌های چسبندگی به مخاط ماده کیتوزان به خاطر

¹⁹ self assembly

نیروهای جاذب مولکولی تشکیل شده به وسیله برهمکنش الکترواستاتیک بین کیتوزان با بار مثبت و سطوح مخاط با بار منفی ثابت شده است [۷۶].

گروه‌های آمین موجود در امتداد ستون اصلی کیتوزان باعث حلالیت در محلول‌های اسیدی آلی رقیق شده، پیوند عرضی یونی و تغییرات شیمیایی زیست پلیمر برای تشکیل دادن ژل‌ها، دانه‌ها^{۲۰}، فیلم‌ها، ذرات و ... می‌شود. به علاوه کیتوزان به واسطه زیست تجزیه پذیری، زیست تطابق پذیری و عدم سمیت توجه بسیاری را در توسعه سیستم‌های میکرو و نانو درونپوشانی دریافت کرده است [۷۷]. نانوذلهای کیتوزان می‌توانند به وسیله پیوندهای عرضی کووالانسی یا فیزیکی تهیه شوند. پیوند عرضی فیزیکی بر پایه روش ژلهای شدن یونی است. به هر حال ذرات تولید شده به وسیله روش ژلهای شدن یونی در pH فیزیولوژیکی محلول در آب نیستند. به عبارت بهتر پایداری این ذرات به طور منفی به وسیله تغییر در pH محیط تأثیر می‌پذیرد، در نتیجه آن می‌توان گفت پیوند عرضی کووالانسی مطلوب‌تر از پیوند عرضی فیزیکی است. معمول‌ترین پیوند عرضی دهنده استفاده شده در کیتوزان آلدئیدها، اپوکسیدها و ... هستند. تعدادی از پیوند عرضی دهنده‌ها همچون گلو تار آلدئید سمی هستند [۷۸].

سنتز نانو ذرات در حال حاضر به شدت به واسطه گستره وسیع کاربردهایش در فراوری مواد غذایی، زیست پزشکی، اپتیک، ابزارهای الکترونیکی بسیار مورد پژوهش قرار می‌گیرد. استفاده از پلی ساکارید های طبیعی در تهیه نانوذرات به واسطه زیست تطابق پذیری، زیست تجزیه پذیری و خاصیت هیدروفیلک که از مشخصات مطلوب در کاربردهای گوناگون هستند مورد توجه قرار گرفته است. نانو یا میکرو ذرات کیتوزان در سیستم‌های انتقال دارو و رهایش کنترل شده داروها مانند آنتی بیوتیک‌ها، مواد ضد فشارخون، مواد ضد سرطان، پروتئین‌ها، داروهای پپتیدی و واکسن‌ها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به ویژه نانوذرات ساخته شده از کیتوزان در معرض اکتشافات گسترده برای انتقال داروها، پروتئین‌ها/پپتیدها، ژن‌ها، DNA و ... قرار گرفته‌اند.

نانوذرات کیتوزان می‌توانند از طریق یک تعدادی از روش‌ها شامل electrospray، میکرو امولسیون، ژلهای شدن یونی، emulsification solvent diffusion و ... سنتز شوند. نانوذرات کیتوزان در نتیجه ویژگی‌های منحصربه‌فردشان برجسته هستند. توانایی کنترل کردن اندازه نانوذره برای اکثر کاربردهای نانوذرات در زمینه نانو فناوری بسیار مطلوب است. برای مثال در بسته‌بندی مواد غذایی اندازه ذره اجازه تغییر دادن قابل توجه قابلیت نفوذ پذیری بخار آب فیلم بسته‌بندی را می‌دهد [۷۹]. منابع علمی چندین تلاش برای تولید ذرات کیتوزان با اندازه ذرات مختلف به ویژه در مقیاس نانو را گزارش داده‌اند. عمدتاً اندازه ذرات حاصل شده بالاتر از ۱۷۵ نانومتر و معمولاً در محدوده‌ای از ۱۷۵ تا ۶۰۰ نانومتر هستند [۸۰].

علاوه بر ژلاسیون یونی^{۲۱} انواع دیگری از واکنش‌ها وجود دارند که می‌توانند بین گروه‌های آمین و کربوکسیل تشکیل یابند همچون پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی تشکیل شده با استفاده از مواد

²⁰ beads

²¹ ionic gelation

شیمیایی مخصوص پیوند دادن همچون ۱-اتیل ۳-دی متیل آمینو پروپیل کربو دی آیمید EDC یا N-hydroxysuccinimide (NHS) [۸۱]. همچنین تشکیل پیوندهای آمید نیز می تواند بین مشتقات کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک از طریق واکنش به واسطه EDC صورت گیرد.

۱-۵- امولسیون

امولسیون عبارت از یک سیستم ناهمگن شامل دو مایع غیرقابل اختلاط است که در آن یکی از مایعات به صورت قطراتی که معمولاً قطر آن ها بیشتر از $1/0$ میکرومتر است در مایع دیگر پراکنده می باشد. نانو امولسیون ها دیسپرسیون های روغن در آب کمتر از میکرون^{۲۲} فرا پایدار (کم ثبات) با قطر ذره در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند [۸۲]. مزایای نانو امولسیون ها نسبت به امولسیون های معمولی همچون پایداری فیزیکی بالا، زیست موجودیت بالا و کدورت پایین سبب افزایش کاربرد آن ها در مواد غذایی، آرایشی و صنایع دارویی می گردد. نانو امولسیون ها به عنوان عوامل انتقال برای ترکیبات زیست فعال چربی دوست همچون دارو در صنایع دارویی، برای طعم دهنده ها و عوامل ضد میکروبی در صنایع غذایی، برای قابل حل کردن آفت کش های غیرقابل حل در آب در صنایع شیمیایی-کشاورزی و برای محصولات شخصی و مراقبت پوستی در صنایع آرایشی و بهداشتی استفاده می شوند.

امولسیون سازی التراسونیک یک روش انرژی بالا برای توسعه نانو امولسیون است. این روش به عنوان روش سریع و مؤثر برای فرموله کردن نانو امولسیون پایدار با قطر ذره بسیار کوچک و پراکندگی کم^{۲۳} ثبت شده است [۸۳]. این روش از امواج صوتی با فرکانس بیشتر از ۲۰ کیلوهرتز از طریق یک پروب sonotrode برای ایجاد کردن ارتعاش^{۲۴} مکانیکی در پی تشکیل حفره آکوستیک استفاده می کند در هم ریختن این حفره ها ایجاد امواج ضربه ای قدرتمند کرده که قطرات درشت را می شکند [۸۴]. اندازه قطر قطره می تواند به وسیله بهبود دهی پارامترهای فرایند همچون غلظت روغن، غلظت امولسیفایر، مخلوط کردن نسبت روغن و سورفکتانت، ویسکوزیته فاز مداوم، زمان امولسیون سازی و انرژی ورودی کنترل شود [۸۵]. یک امولسیون می تواند به سادگی تعریف شود به عنوان یک سیستم حاوی دو مایع غیرقابل حل که یکی به عنوان قطرات (پراکنده یا فاز درونی) سرتاسر دیگری (پیوسته یا فاز بیرونی) پخش شده است [۸۶].

بسته به اندازه ذره امولسیون، امولسیون ها می توانند به انواع مختلف میکرو (۱۰۰-۱۰ nm)، مینی (نانو) (۱۰۰۰-۱۰۰ nm) و ماکرو امولسیون (۱۰۰-۰/۵ μm) تقسیم بندی شوند [۸۷].

۱-۶- امولسیون پیکرینگ

امولسیون های پایدار شده به وسیله ذرات جامد به جای سورفکتانت "امولسیون پیکرینگ" نامیده می شود. این امولسیون ها به دلیل طیف گسترده ای از کاربرد در مواد غذایی، دارویی و آرایشی در برابر امولسیون های معمولی که از سورفکتانت ها که در آن ها مسمومیت مطرح است استفاده می کنند،

²² submicron

²³ low

²⁴ vibration

توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در امولسیون پیکرینگ برخلاف سورفکتانت‌ها، ذرات در نتیجه انرژی بالای اتصالشان به‌طور غیرقابل بازگشتی در سطح جذب می‌شوند که در نتیجه آن امولسیون‌های پیکرینگ حاصل شده برای ماه‌ها یا حتی سال‌ها پایدارتر شوند [۸۸]. به‌منظور تهیه امولسیون‌های پیکرینگ یک گستره‌ای از ذرات کلوئیدی شامل کلوئیدهای پلیمری و غیر آلی همچون سیلیکا [۸۹]، پلیمر latex [۹۰]، ذرات مغناطیسی [۹۱]، گرافیم [۹۲]، ذرات رس و پلی‌متیل متاکریلات [۹۳] به‌طور موفقیت‌آمیزی استفاده شده‌اند.

مقاومت بالا برای به‌هم‌پیوستگی یک مزیت اصلی پایدارسازی به‌وسیله ذرات جامد سطحی است [۹۴]. و ذره جامد بایستی به‌وسیله هر دو فاز مایع به‌طور جزئی خیس باشد و همچنین بایستی به میزان کمی فلوکوله شود [۹۵، ۹۶]. بدلیل اهمیت مواد زیست تجدید پذیر، در سال‌های اخیر و مباحث محیط زیستی، تولید ذرات جامد برای پایدارسازی امولسیون‌های پیکرینگ یک جایگزین بسیار مناسبی می‌باشد [۹۷].

۱-۶-۱- نانو ذرات بر پایه کیتوزان به‌عنوان پایدارکننده های امولسیون

پیکرینگ

از مدت‌ها پیش نانوذرات کیتوزان به‌عنوان حامل‌های مؤثر برای تحویل کنترل‌شده دارو مورد استفاده قرار می‌گرفتند [۹۸]، و اخیراً به‌عنوان پایدارکننده های امولسیون پیکرینگ استفاده شده‌اند. ذرات مبتنی بر کیتوزان که به‌عنوان پایدارکننده امولسیون پیکرینگ استفاده می‌شوند، می‌توانند صرفاً از کیتوزان یا کمپلکس کیتوزان با پلیمرهای دیگر و/یا از طریق اصلاح هیدروفوبیکی ساختار آن ساخته شوند.

۱-۶-۱-۱- روش‌های تهیه نانوذرات پیکرینگ مبتنی بر کیتوزان

۱-۶-۱-۱-۱- خود-تجمع (Self-aggregation)

متداول‌ترین روش تهیه نانوذرات کیتوزان تجمع خود به خودی است. این روش از طریق پروتون زدایی گروه‌های آمین در pH قلیایی رخ می‌دهد که باعث کاهش بار سطحی می‌شود و منجر به خود مونتاژ کیتوزان به ذرات کلوئیدی می‌شود. چندین مطالعه استفاده از نانوذرات کیتوزان تهیه‌شده توسط خود تجمع در تهیه و تثبیت امولسیون‌های پیکرینگ را گزارش کرده‌اند [۹۹، ۱۰۰]. توده‌های کیتوزان تشکیل شده در $pH > 9$ دارای سطح نسبتاً آب‌گریز به‌واسطه پروتون زدایی کامل گروه‌های آمین هستند و آن‌ها را به امولسیون کننده‌های مناسب برای امولسیون‌های پیکرینگ O/W تبدیل می‌کنند [۹۹].

۱-۶-۱-۱-۲-ژلاسیون یونی

تولید نانوذرات کیتوزان با استفاده از روش ژلاسیون یونی به واسطه ساده و اقتصادی بودن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش توسط جذب یونی بین گروه‌های آمین با بار مثبت کیتوزان در $(\text{pH} < \text{pKa}(6/5))$ و گروه‌های دارای بار منفی یک پلی آنیون انجام می‌شود. در این زمینه، تری پلی فسفات پلی آنیون (TPP) به‌طور گسترده‌ای برای ژلاسیون یونی کیتوزان و تولید ذرات مبتنی بر کیتوزان استفاده شده است. امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده به‌وسیله ذرات بر پایه کیتوزان تولید شده از طریق روش ژلاسیون یونی برای کنترل سرعت هضم لیپید و به‌عنوان حامل‌هایی برای انتقال موفقیت‌آمیز عوامل مختلف فعال زیستی از راه دهان، استفاده شده‌اند.

۱-۶-۱-۱-۳-کمپلکس پلی الکترولیت

کمپلکس سازی بین کیتوزان و سایر پلیمرها عمدتاً توسط جذب الکترواستاتیک بین مولکولی بین بارهای مثبت کیتوزان در pH اسیدی و پلیمرهای با بار منفی در همان pH ایجاد می‌شود. علاوه بر این، کمپلکس سازی شامل تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی، نیروهای وان در والس و برهم کنش‌های هیدروفوبیک است [۱۰۱]. نانوذرات پیچیده مبتنی بر کیتوزان راه‌های جدیدی را برای توسعه سیستم‌های مختلف امولسیون پیکرینگ باز کرده است. روش کمپلکس پلی الکترولیت اجازه می‌دهد تا ذرات مختلف پیکرینگ مبتنی بر کیتوزان از طریق جذب الکترواستاتیک کیتوزان با مواد دارای بار منفی، مانند پلیمرهای آلی و معدنی، سورفکتانت‌ها، ذرات پلیمری و برخی از باکتری‌ها ایجاد شود. ذرات کمپلکس مبتنی بر کیتوزان را می‌توان با استفاده از کمپلکس سازی الکترواستاتیک کیتوزان با پروتئین‌ها یا پلی ساکاریدها تا زمانی که دو پلیمر در یک بازه pH برابر با هم دارای بار مخالف هم شوند.

۱-۶-۱-۱-۴-اصلاح هیدروفوبیک

روش چهارم برای به دست آوردن ذرات مبتنی بر کیتوزان برای پایدارسازی امولسیون پیکرینگ شامل اصلاح هیدروفوبیک کیتوزان است. این اصلاح معمولاً از طریق واکنش گروه‌های آمین کیتوزان با گروه‌های کربوکسیل ترکیبات دارای گروه‌های آلکیل صورت می‌گیرد که منجر به افزودن یک بخش آب‌گریز به کیتوزان می‌شود و در نتیجه باعث بهبود خصوصیات امولسیون کنندگی آن می‌شود. در این زمینه عطاریان و همکاران از طریق تشکیل پیوند آمید بین گروه‌های آمین کیتوزان و گروه‌های کربوکسیلیک اسید استئاریک، ذرات نانوذله کیتوزان / اسید استئاریک را تهیه کردند. در این واکنش پیوند عرضی کووالانسی از طریق EDC (۱-اتیل ۳-دی متیل آمینو پروپیل کربو دی آمید) ایجاد می‌شود که گروه‌های کربوکسیل را فعال می‌کند. ذرات نانوذله کیتوزان-اسید استئاریک در نتیجه برای تولید امولسیون‌های پیکرینگ روغن آفتابگردان استفاده شدند [۱۰۲].

۷-۱- خشک کردن پاششی

خشک کردن پاششی تغییر شکل یک سیال از حالت مایع به شکل ذره خشک شده به وسیله پاشیدن سیال به داخل محیط خشک کننده تعریف می شود. یک فرایند تک مرحله ای برای تبدیل شکل های مختلف مایع (همچون محلول های آبی و آلی، امولسیون ها و سوسپانسیون) به پودرهای خشک است. خشک کردن پاششی یک فناوری خشک کردن ساده و سریع است که در صنایع دارویی، غذایی و شیمیایی بسیار متداول است. تجهیزات خشک کردن پاششی به طور تجاری موجود می باشد و هزینه تولید آن در مقایسه با دیگر فناوری های خشک کردن همچون خشک کردن انجمادی بسیار پایین تر است [۴۶]. پودرهای تولید شده دارای کیفیت بالا و محتوای رطوبت پایین که در نتیجه آن ماندگاری بالایی خواهند داشت [۱۰۳]. اثر سرمایشی تبخیر حلال دمای قطرات را نسبتاً پایین حفظ می کند و بنابراین محصولات حساس به حرارت می توانند با تخریب ناچیزی خشک شوند [۱۰۴]. خشک کردن پاششی به وسیله بهبود دهی پارامترهای فرآیند و فرمولاسیون خوراک ورودی انعطاف پذیری بالایی برای کنترل اندازه ذره و مورفولوژی ارائه می دهد [۱۰۵]. پودر خشک شده پایداری بالاتر، محافظت بهتر از محیط (همچون اکسیداسیون، نور و دما)، جابجایی و نگهداری آسان تر و انحلال پذیری مجدد در محلول های آبی را دارد [۱۰۶، ۱۰۷].

فرآیند خشک کردن پاششی شامل سه مرحله اساسی است:

- اتمیزه کردن خوراک مایع
 - خشک کردن قطرات پاشیده شده در گاز خشک کننده و تشکیل ذرات خشک
 - جداسازی و جمع آوری محصول خشک شده از گاز خشک کننده
- نازل خوراک ورودی را به شکل قطره ای اتمیزه می کند. کاهش در اندازه قطره منجر به افزایش در مساحت سطح می گردد. در محفظه خشک کن حلال که می تواند آب، حلال آلی یا محلول هایی از آن باشد به سرعت به وسیله جریان مداوم گاز خشک کن (معمولاً هوا یا گاز خنثی) حذف می شود. ذرات جامد خشک شده از جریان گاز به وسیله یک سیکلون جداسازی می شوند و در یک ظرف مخصوص جمع آوری می گردند.
- خشک کردن پاششی متداول ترین روش درونپوشانی مورد استفاده برای محصولات غذایی است [۵۰، ۱۰۸]. خشک کردن پاششی برای مواد غذایی همچون طعم دهنده ها، ویتامین ها، مواد معدنی، نمک ها، رنگ ها، چربی و روغن ها، ادویه ها، پلی فنول ها، پروتئین ها، کاروتنوئیدها، آنتی اکسیدان ها، سلول های زنده پروبیوتیک، باکتری های پروبیوتیک، آنزیم ها، پپتیدها و بسیاری موارد دیگر بکار می رود. لیست بعدی فواید اصلی خشک کردن پاششی را در موضوع کاربردهای درونپوشانی خلاصه می کند [۱۰۹، ۱۱۰].

- کنترل اندازه ذره، شکل و مورفولوژی (آمورف شکل/کریستال، تخلخل)
- فرآیند نیمه مداوم تک مرحله ای برای تبدیل مستقیم خوراک های گوناگون به پودرهای خشک
- آسان سازی فرایند و آسانی عملیات

- هزینه‌های پایین عملیات، فناوری کارآمد انرژی و فرآیند سریع
- قابلیت افزایش مقیاس
- طراحی درون بسته یا باز برای حلال‌های آلی یا آبی
- فرآوری مواد حساس به حرارت با ریسک پایین تجزیه
- طراحی ذرات با ویژگی‌های آزادسازی کنترل شده
- بازدهی درونپوشانی و مدت ماندگاری بالا

۱-۷-۱- خشک کردن پاششی امولسیون‌ها

به نظر می‌رسد امولسیون استراتژی مؤثری برای درونپوشانی روغن‌ها باشد [۱۱۱]. امولسیون‌های مرسوم سیستم‌های ناهمگون شامل قطرات یک مایع پراکنده شده در یک مایع نامحلول یا کم محلول دیگر و پایدار شده به وسیله سورفکتانت‌ها یا پلیمرهای فعال سطحی یا پلیمرهای طبیعی همچون پروتئین‌ها و پلی ساکاریدها هستند. به هر حال امولسیون‌های روغن/آب به واسطه تجزیه، اکسیداسیون روغن و آسان نبودن حمل و نقلشان از لحاظ فیزیکی ناپایدار هستند. یک روش مؤثر برای حذف چنین معایبی تبدیل امولسیون مایع به پودر امولسیون خشک به وسیله خشک کردن پاششی است [۱۱۲، ۱۱۳].

امولسیون‌های روغن در آب برای حذف فاز آبی و تغییر شکل اجزا باقیمانده به ماده جامد (پودر) خشک می‌شوند. این کار قطرات روغن و هر ترکیب درونپوشانی شده را در برابر تجزیه و اکسیداسیون محافظت می‌کند، مدت ماندگاری آن‌ها را افزایش می‌یابد [۱۱۴-۱۱۶]. در ضمن امولسیون‌های پودر شده حمل و نقل شان آسان تر است. خشک کردن پاششی برای خشک کردن سریع امولسیون‌ها و تشکیل پودرها استفاده می‌شود [۱۰۴].

امولسیون‌های پودر شده معمولاً به وسیله خشک کردن امولسیون‌های روغن در آب پایدار شده با سورفکتانت حاوی مواد پلیمری، در فاز آبی تهیه می‌شوند. مواد پلیمری یک فیلم به دور قطرات روغن تشکیل می‌دهند و همچنانکه آب تبخیر می‌گردد این فیلم‌ها به هم پیوستگی قطرات و نشت روغن از پودرها را محدود می‌کند. متأسفانه تخریب قطرات امولسیون و نشت روغن معمولاً در طی خشک کردن امولسیون‌ها رخ می‌دهد. به منظور جلوگیری از به هم پیوستگی قطرات امولسیون و نشت روغن، مواد دیواره هیدروفیل همچون لاکتوز، گلوکز، اینولین، مالتودکسترین و هیدروکسی پروپیل متیل سلولز می‌توانند قبل از خشک کردن به فرمولاسیون اضافه شوند [۱۱۷-۱۲۰].

۱-۷-۲- خشک کردن پاششی نانو

پیشرفت‌های اخیر در نانو داروها نیاز به استفاده از روش‌های خشک کردن پاششی که دارای بازدهی تولید بالایی از ذرات در مقیاس نانو باشند را افزایش داده است [۶۲، ۱۲۱]. تاکنون به وضوح قابلیت‌های خشک کردن پاششی نانو هنوز به طور کامل حاصل نشده است. فعالیت‌های تحقیقاتی در زمینه

خشک کردن پاششی نانو اساساً در زمینه های دارویی، مهندسی مواد و علوم غذایی در سرتاسر جهان انجام می شود، اگرچه کاربردهای جدیدی در سال های آتی پیش بینی می شود.

به منظور تولید ذرات در مقیاس نانو از طریق فناوری خشک کردن پاششی چندین تغییر بر روی خشک کن های پاششی مرسوم ضروری است یک محدودیت اصلی در خشک کن های پاششی بازدهی پایین جداسازی و جمع آوری ذرات کمتر از میکرون به وسیله جداکننده های سیلیکونی می باشد زیرا سیکلون های معمولی قادر به جمع آوری ذرات زیر $2\mu\text{m}$ نیستند [۱۲۲، ۱۲۳]. حتی با یک سیکلون شیشه ای با عملکرد بالا [۱۲۴]، متوسط اندازه ذره نمی تواند به زیر $1.4\mu\text{m}$ کاهش داده شود. به عبارت دیگر ذرات با اندازه کمتر از میکرون نمی توانند با استفاده از خشک کردن پاششی جمع آوری شود تنها گزینه امکان پذیر برای جمع آوری نانو ذرات استفاده از جمع کننده ذرات الکترواستاتیک می باشد [۶۳]. محدودیت دیگر جریان گاز ناهمسان (آشفته) در محفظه خشک کن است که در نتیجه آن رسوب ذرات بر دیواره محفظه حاصل می شود. علاوه بر آن اتمیزه کننده های مرسوم اجازه تولید قطرات مناسب به اندازه کمتر از میکرون را نمی دهند. با پیشرفت های اخیر در فناوری خشک کردن پاششی نانو هم اکنون می توانند ذرات با اندازه کمتر از $1\mu\text{m}$ تولید شوند.

نانو خشک کن پاششی B-90 در سال ۲۰۰۹ معرفی شد برای رساندن خشک کردن پاششی به اندازه کمتر از میکرون خشک کن پاششی آزمایشگاهی بر پایه فرضیه جدید خشک کردن پاششی شامل ساخت ذرات کمتر از میکرون از یک محلول نانو امولسیون، نانو سوسپانسیون می باشد. این فناوری نوظهور بر پایه جریان آرام گاز خشک کن به صورت لامینار، سرند (غریبال) لرزنده برای تشکیل قطرات همسان و رسوب دهنده الکترواستاتیکی بسیار کارآمد برای جمع آوری نانو ذرات می باشد.

بازدهی کلی در خشک کن پاششی متداول در بهترین حالت به ۵۰ تا ۷۰ درصد محدود می شود [۱۲۵-۱۲۷]. علاوه بر آن حداقل ۳۰ میلی لیتر نمونه برای انجام پذیر بودن آزمون مورد نیاز است [۱۲۷]. در نانو خشک کن پاششی یک مقدار بسیار کم مثلاً به اندازه میلی گرم ماده جامد کافی است. این موضوع بسیار مهم است هنگامی که مواد گران قیمت همچون پپتیدها تحت تحقیقات بالینی (کلینیکی) در مراحل اولیه تولید دارو استفاده می شوند [۱۲۷-۱۲۹].

مکانیسم جمع آوری ذره در خشک کن پاششی نانو بر اساس باردهی الکترواستاتیک است که برخلاف سیکلونها مستقل از جرم ذره می باشد [۱۲۹، ۱۳۰]. اصول کارکرد آن شامل مراحل اساسی زیر است:

- تولید یک میدان الکتریکی حدود ۱۵ کیلووات بین الکترودهای تخلیه و جمع کننده
- تولید یون های باردار منفی در گاز
- باردهی ذرات خشک شده پاششی
- انحراف ذرات به الکترودهای جمع آوری کننده

جمع کننده ذره الکترواستاتیک در خشک کن پاششی نانو یک شکل لوله ای دارد و شامل یک مجموعه ای از الکترودهای تخلیه ستاره ای شکل و یک الکترودهای جمع کننده سیلندری شکل صاف است. یک ولتاژ بالا در حدود ۱۵ کیلوولت به سیلندر فلزی برای ایجاد یک میدان الکتریکی بین تخلیه

و الکترودهای جمع کننده اعمال می‌شود. با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی، گاز در نزدیک نوک الکترودهای مرکزی به شکل ستاره شروع به یونیزه شدن می‌کند. نیروی کولن، ذرات باردار را در امتداد مسیر خطوط میدان نامرئی الکتریکی به سمت الکتروود جمع کننده با بار مثبت حرکت می‌دهد. در تماس با الکتروود جمع کننده، بار ذرات از بین می‌رود. گاز خشک‌کن به صورت تصفیه شده از جمع کننده خارج می‌شود. جمع کننده ذره الکترواستاتیک می‌تواند ذرات کمتر از $1\text{ }\mu\text{m}$ را با یک بازدهی جداسازی بالاتر از ۹۹ درصد با مقادیر ماده جامد ۳۰ تا ۵۰۰ میلی گرم جذب کند [۱۲۷، ۱۲۹]. جمع کننده (رسوب دهنده) الکترواستاتیک حتی می‌تواند ذرات نازک دیواره را بدون از بین رفتن آن جمع‌آوری کند [۱۳۱]. ذرات به آرامی از سطح داخلی سیلندر الکتروود جمع کننده به وسیله تراش دهنده ذره و کاغذ جمع کننده ذره که در ابزار آزمایشگاهی دستگاه وجود دارند برداشته می‌شوند. ذرات در ویال های شیشه‌های ریخته و به طور معمول در یک دسیکاتور تا آنالیز و استفاده بعدی نگهداری می‌شوند.

۸-۱- پایداری اکسیداتیو

کیفیت و پایداری روغن‌های خوراکی فاکتورهای اصلی هستند که مقبولیت و ارزش بازاری محصول را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۳۲]. بنابراین حفظ کیفیت مورد قبول مصرف کننده، عملکرد مهمی در کنترل کیفیت در صنعت روغن و چربی دارد. پایداری اکسیداتیو یکی از مهم ترین شاخص‌ها برای حفظ کیفیت روغن‌های خوراکی است. نشان داده شده است که اکسیداسیون روغن‌های خوراکی از طریق یک واکنش زنجیره‌ای انجام می‌شود که اساساً از یک مرحله القاء تشکیل شده است. زمان قبل از افزایش چشمگیر در نرخ اکسیداسیون چربی معیاری برای اندازه گیری پایداری اکسیداتیو است و به عنوان زمان القا نامیده می‌شود [۱۳۳].

روغن‌های گیاهی نقش مهمی در رژیم غذایی انسان به واسطه ویژگی‌های حسی و تغذیه‌ای‌شان بازی می‌کنند. آن‌ها همچنین یکی از ترکیبات اصلی در یک محدوده وسیع محصولات غذایی همچون بستنی، سوسیس و مارگارین هستند [۱۳۴]. به هر حال روغن‌ها به واکنش‌های اکسیداسیون در طی فرآوری مواد غذایی و نگهداری بعدی محصولات غذایی حساس هستند. اکسیداسیون روغن‌ها منجر به ایجاد ترکیبات بدطعم و تغییرات شیمیایی نامطلوب در مواد غذایی می‌شود، در نتیجه باعث کاهش ارزش غذایی مواد غذایی و مشکلات احتمالی ایمنی غذا می‌گردد [۵، ۱۳۵]. اکسیداسیون محصولات حاوی اسیدهای چرب چند غیراشباعی نه تنها سبب افزایش طعم بد می‌شود بلکه همچنین هضم آن نیز می‌تواند برای سلامتی خطرناک باشد [۱۳۶]. ماتریس‌های غذایی حاوی اسیدهای چرب اشباع نشده مستعد اکسیداسیون هستند که به نوبه خود بر کیفیت کلی محصول به خاطر تشکیل بوهای رنسید، طعم‌های نامطلوب و در بعضی موارد ترکیبات سمی اثر نامطلوبی می‌گذارند. فعالیت آبی یک نقش مهم در اکسیداسیون لیپیدهای درونپوشانی شده بازی می‌کند.

روغن‌ها و چربی‌های غیراشباع به سادگی در معرض فرایند اتو اکسیداسیون قرار می‌گیرند. به طور مرسوم در صنایع روغن خوراکی روش کلاسیک مورد استفاده برای تعیین پایداری اکسیداتیو روغن‌ها،

روش اکسیژن فعال می‌باشد [۱۳۷, ۱۳۸]. در این روش هوای خالص به داخل نمونه موجود در یک حمام روغن در دمای $97/8^{\circ}\text{C}$ حباب دهی می‌شود و عدد پراکسید (PV) در محدوده‌های زمانی خاص تعیین می‌شود. تغییرات عدد پراکسید می‌تواند ناشی از فاکتورهای مختلفی همچون درجه غیر اشباعیت اسیدهای چرب موجود در روغن، نگهداری، در معرض نور بودن و محتوای فلزات یا دیگر ترکیباتی که ممکن است فرایندهای اکسیداسیون را کاتالیز کنند، باشند [۵].

بیشتر روش‌های جدید مبتنی بر جذب اکسیژن و تشکیل محصولات فرار اکسیداسیون می‌باشد مثل روش رنسیمت [۱۳۸]. روش رنسیمت بر اساس تعیین هدایت سنجی محصولات تجزیه‌شده فرار توسعه یافته است. باین وجود صنعت روغن خوراکی به دلیل محدودیت‌های این روش‌ها به دنبال روش‌های آنالیزی دقیق و سریع برای پیش‌بینی پایداری اکسیداتیو روغن‌ها بوده است [۱۳۸, ۱۳۹]. اخیراً از روش‌های آنالیز حرارتی به‌طور معمول برای تعیین مشخصات روغن‌ها و چربی‌ها و همچنین برای بررسی روند اتو اکسیداسیون حرارتی‌شان استفاده می‌شود. برای مثال روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC^{25}) برای تعیین مشخصات روغن‌های استخراج‌شده از دانه‌های ماکادامیا و بادام زمینی برای کشور مبدأ استفاده شد [۱۴۰-۱۴۲].

روش DSC همچنین برای تعیین مشخصات حرارتی روغن‌ها و چربی‌های خوراکی (ذوب، کریستالیزاسیون و فرایندهای اکسیداسیون) استفاده شده است [۱۴۳]. تجزیه اکسیداتیو حرارتی روغن‌ها و چربی‌های گیاهی به‌وسیله روش DSC مطالعه شده است. ارتباط خوبی بین روش DSC و دیگر روش‌های شیمیایی استاندارد وجود دارد. DSC به دلیل اینکه نیاز به زمان کم، به مقدار نمونه کم با کمترین آماده‌سازی و همچنین نیازی به ماده شیمیایی برای آزمون ندارد یک روش جایگزین برای پایش اکسیداسیون ارائه می‌دهد. به‌علاوه همبستگی میان آزمون‌های کلاسیک همچون رنسیمت و DSC نشان داده که DSC روشی قابل اعتماد، سریع و ارزان قیمت برای ارزیابی پایداری اکسیداتیو روغن‌های گیاهی است.

۱-۸-۱- بررسی پایداری اکسیداتیو به‌وسیله DSC

در میان همه روش‌هایی که میزان اکسیداسیون لیپید را اندازه‌گیری می‌کنند، DSC به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک ابزار تحلیلی، تشخیصی و تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که از آن اطلاعاتی مانند درجه حرارت شروع اکسیداسیون (T_{on})، ارتفاع، شکل و موقعیت پیک‌ها بدست آمده و برای محاسبات بعدی استفاده می‌شود.

DSC به خانواده آنالیزهای حرارتی تعلق دارد، در طی ۵۰ سال گذشته در زمینه روغن‌ها و چربی‌ها برای مقاصد گوناگون استفاده شده است [۱۴۴]. واکنش‌های مختلف در طی اکسیداسیون لیپیدها به‌طور هم‌زمان با سرعت‌های مختلف رخ می‌دهد. این واکنش‌ها گرما آزاد می‌کنند که با استفاده از DSC قابل اندازه‌گیری است. به‌ویژه DSC رفتارهای اکسیداسیون حرارتی روغن‌ها را از طریق ثبت دقیق جریان حرارتی به داخل و بیرون یک نمونه روغن ارزیابی می‌کند. جریان حرارتی به‌عنوان یک

²⁵ Differential scanning calorimetry

تابع از زمان یا دما گزارش و بر روی نمودارهای حرارتی DSC رسم می‌شود که در آن هر پیک با یک فرایند شیمیایی یا فیزیکی مخصوص مرتبط است [۱۴۵]. گرمای آزاد شده از یک واکنش را می‌توان با استفاده از DSC یا در حالت دما ثابت^{۲۶} یا غیر دما ثابت^{۲۷} اندازه‌گیری کرد. DSC همچنین برای سینتیک اتو اکسیداسیون اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع و استرهای آنها به کار برده می‌شود [۱۴۶].

کاربرد آنالیزهای حرارتی برای آزمون‌های پایداری روغن تسریع شده به وسیله محققان مختلف مطالعه شده است. حسل^{۲۸} (۱۹۷۶) و کراس^{۲۹} (۱۹۷۰) [۱۴۰, ۱۴۷] از DSC در حالت دما ثابت با یک ورودی اکسیژن برای اندازه‌گیری پایداری روغن‌ها استفاده کردند. نقطه پایانی DSC در زمانی اتفاق می‌افتد که یک واکنش اگزوترمیک سریع میان روغن و اکسیژن روی می‌دهد. نتایج حسل^{۳۰} نشان داد که نمونه‌های روغن که نیازمند ۱۴ روز با آزمون AOM هستند برای مثال در کمتر از ۴ ساعت به وسیله DSC ارزیابی شدند [۱۴۷].

²⁶ isothermal

²⁷ Non-isothermal

²⁸ Hassel

²⁹ Cross

³⁰ Hassel

فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱- پژوهش‌های مربوط به روغن شاهدانه

پایداری اکسیداتیو روغن استخراج‌شده از شاهدانه و ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی اجزای آن به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۴۸-۱۵۰].

در پژوهشی سو-سیانگ ته و جان بیرچ^{۳۱} در سال ۲۰۱۳ روغن دانه‌های شاهدانه، کتان و کانولای نیوزلند را از نظر ترکیبات اسیدهای چرب، توکوفرول‌ها، بتا کاروتن، کلروفیل، کل ترکیبات فنولیک، فلاونوئیدها، رنگ، کیفیت، ذوب و تبلور را مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. اسید چرب غالب روغن دانه‌های کانولا، شاهدانه و بذر کتان به ترتیب مقدار اولئیک، لینولئیک و اسیدهای لینولنیک بود. روغن دانه شاهدانه دارای بالاترین محتوای توکوفرول، فلاونوئید و اسید فنولیک بود. تفاوت معنی‌داری در رنگ روغن‌ها به دلیل محتوای کلروفیل در روغن وجود داشت [۱۵۱].

در یک پژوهش دیگر توسط کریمالدی و همکاران^{۳۲} در سال ۲۰۱۷، بهینه‌سازی پارامترهای استخراج مکانیکی روغن دانه شاهدانه به‌منظور داشتن عملکرد بالاتر مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با استفاده از پرس مکانیکی، با قدرت ۲/۲ کیلووات با استفاده از نازل ۸ میلی‌متری انجام شد. نتایج نشان داد که ترکیب دمای بالای استخراج و سرعت چرخشی آهسته و همچنین پیش تیمار بذر تأثیر مثبتی بر عملکرد استخراج روغن دارد [۱۵۲].

۲-۲- پژوهش‌های مربوط به نانوزل‌های کیتوزان

در یک پژوهش توسط خلیلی و همکاران^{۳۳} در سال ۲۰۱۴، درونپوشانی اسانس آویشن با استفاده از نانوزل ساخته‌شده از کیتوزان و اسید بنزوئیک به‌منظور افزایش خواص ضد قارچی و نیمه‌عمر آن انجام شد. برای دستیابی به این هدف، نانوزل کیتوزان-اسید بنزوئیک (CS-BA) سنتز شد، تایید تشکیل پیوند با استفاده از روش طیف‌سنجی (FTIR) و اندازه و شکل آن با استفاده از روش‌های میکروسکوپی (SEM و TEM) بررسی و سپس در درونپوشانی عصاره استفاده شد. به‌طور کلی، نتایج نشان داد که درونپوشانی نانوزل CS-BA به دلیل فرایت و عدم پایداری اسانس به‌طور قابل توجهی باعث افزایش نیمه‌عمر و خاصیت ضد قارچی اسانس آویشن شده است [۶۷].

رجایی و همکاران^{۳۴} در سال ۲۰۱۷، اسانس میخک (CEOs) را توسط نانوزل کیتوزان-میریستیک اسید (CS-MA) درونپوشانی کردند. نتایج نشان داد که فعالیت آنتی‌اکسیدانی CEOs با درونپوشانی افزایش می‌یابد. پس از آن، فعالیت ضد باکتریایی علیه سالمونلا انتریتیدیس بر روی نمونه‌های گوشت گاو تلقیح شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که CEOs

³¹ Sue-Siang Teh, John Birch

³² Crimaldi et al.

³³ Khalili et al.

³⁴ Rajaei et al.

های درونپوشانی شده در نانوذله CS-MA در مقایسه با همتای آزاد خود در کنترل جمعیت سالمونلا بر گوشت گاو نگهداری شده در یخچال مؤثرتر هستند. [۱۵۳].

۲-۳- پژوهش‌های مربوط به تهیه امولسیون پیکرینگ

در یک پژوهش توسط بخت رامین شاه و همکاران^{۳۵} در سال ۲۰۱۵، بهینه‌سازی تهیه امولسیون پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات کیتوزان تری پلی فسفات (CS-TPP) به‌عنوان یک سیستم تحویل برای زردچوبه بررسی شد. نانوذرات (CS-TPP) توسط روش‌های ژلاسیون یونی بین CS و TPP تهیه شدند. به‌طور کلی، این نتایج نشان داد که پس از بهینه‌سازی، می‌توان امولسیون‌های پیکرینگ را با توزیع اندازه ذرات یکنواخت، پایداری طولانی‌مدت، پایداری بالا در برابر pH، نمک‌ها تهیه نمود و این امولسیون‌ها می‌توانند مسیر مؤثری برای تحویل ترکیبات فعال زیستی باشد [۱۵۴].

در یک پژوهش توسط جین زی و همکاران^{۳۶} در سال ۲۰۱۹، از نانو کریستال‌های سلولزی (CNC) ترکیب‌شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز (CMC-Na) و هیدروکسی پروپیل متیل سلولز به‌عنوان پایدارکننده جهت تهیه پودر قابل انحلال مجدد امولسیون پیکرینگ روغن کاملیا (CO-PEP) استفاده شد. نانو کریستال‌های سلولزی اصلاح‌شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز (CNCC) توسط روش هموزنی‌سازی تهیه شدند. نتایج نشان داد ساختار سلولز، حالت بلوری و خاصیت حرارتی CNCC در طی هموزنی‌سازی بدون تغییر باقی ماند. همچنین نتایج بررسی قابلیت انحلال مجدد نشان داد که CO-PEP بر پایه ۵۰ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز ذرات کامپوزیتی بزرگی با توانایی بارگذاری دارویی بالا تشکیل داده و قابلیت انحلال مجدد بالاتری دارد [۱۵۵].

حسینی و همکاران^{۳۷} در سال ۲۰۱۹، یک امولسیون پیکرینگ روغن بذر کتان پایدار شده توسط نانوذله های کیتوزان-اسید میریستیک تهیه کرده و پایداری اکسیداتیو روغن بذر کتان درونپوشانی شده توسط نانوذله را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که تشکیل پوشش حاوی اسانس میخک اطراف قطرات روغن بذر کتان پراکنده در کاهش اکسیداسیون لیپید و اندازه قطرات کارآمدتر است [۱۵۶].

³⁵ Bakht Ramin Shah et al.

³⁶ Jin Xie

³⁷ Hosseini et al.

۲-۴- پژوهش‌های مربوط به درونپوشانی به‌وسیله خشک کردن

پاششی

فوشز و همکاران^{۳۸} در سال ۲۰۰۵، درونپوشانی روغن به شکل پودر را با استفاده از یک مخلوط روغن گیاهی (VO) به‌عنوان نمونه (ماده خشک ۵ درصد وزنی) با دیواره مالتودکسترین (MD) و صمغ اقاچیا (AG) مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که محافظت در برابر اکسیداسیون روغن در مقایسه با روغن درونپوشانی نشده خوب بود. همچنین پودرهای آگلومره شده دارای خواص مناسب جریان پذیری^{۳۹} و تر شوندگی^{۴۰} می‌باشند [۱۶].

در یک پژوهش توسط جعفری و همکاران^{۴۱} در سال ۲۰۰۷، نانو درونپوشانی روغن ماهی توسط خشک‌کن پاششی با تهیه امولسیون‌های کوچک‌تر از میکرون از طریق روش‌های امولسیون سازی با انرژی بالا، یعنی میکروسیال سازی^{۴۲} و فراصوت سازی^{۴۳} انجام شد. مالتودکسترین همراه با یک بیوپلیمر فعال سطحی (نشاسته اصلاح‌شده یا کنسانتره پروتئین آب‌پنیر) در یک نسبت ۱:۳ به‌عنوان ماده دیواره استفاده شد. نتایج نشان داد که میکرو سیال‌سازی یک روش امولسیون سازی کارآمد است که منجر به تولید پودر درونپوشانی شده روغن ماهی با کمترین روغن درونپوشانی نشده در سطح ذرات می‌شود، اساساً به دلیل توانایی این روش در تولید امولسیون در محدوده نانو است [۱۹].

فرناندس و همکاران^{۴۴} در سال ۲۰۱۳، اثرات جایگزینی جزئی یا کلی صمغ عربی توسط نشاسته اصلاح‌شده، مالتودکسترین و اینولین را بر ویژگی‌های اسانس رزماری درونپوشانی شده به‌وسیله خشک کردن پاششی مورد بررسی قرار دادند. کمترین میزان جذب آب در شرایط رطوبت نسبی بالا در تیمارهای حاوی اینولین مشاهده شد. خاصیت تر شوندگی پودرها با افزودن اینولین بهبود یافت. جایگزینی کامل صمغ عربی با نشاسته اصلاح‌شده یا مخلوطی از نشاسته اصلاح‌شده و مالتودکسترین (۱:۱ وزنی/وزنی)، تأثیر قابل توجهی بر کارایی درونپوشانی نمی‌گذارد، همچنین هنگامی که صمغ عربی یا اینولین وجود داشت ذرات سطح صاف‌تر و چین‌های بیشتری داشتند. ذرات بزرگ‌تر در پودرهای تهیه‌شده با صمغ خالص عربی یا نشاسته اصلاح‌شده مشاهده شد [۱۲۰].

در یک پژوهش توسط فریدی اسفنجانی و همکاران^{۴۵} در سال ۲۰۱۵، نانو ذرات عصاره زعفران به‌وسیله خشک کردن پاششی درونپوشانی شدند. برای این منظور، میکرو امولسیون عصاره آبی زعفران در روغن

³⁸ Fuchs et al.

³⁹ flowability

⁴⁰ wettability

⁴¹ Jafari et al.

⁴² Microfluidization

⁴³ Ultrasonication

⁴⁴ Fernandes et al.

⁴⁵ Faridi Esfajani et al.

(W/O) حاوی ۱۰ درصد عصاره زعفران (وزنی/وزنی) به منظور تهیه امولسیون چندگانه W/O/W، با یک کسر جرمی ۰/۲۵ ماده پراکنده دوباره امولسیون شد و با استفاده از پروتئین (کنسانتره پروتئین آب‌پنیر (WPC)) پلی ساکارید (پکتین) پایدار شد. همچنین، کارایی درونپوشانی کروسین، میکروکروسین و زعفران به عنوان مواد هسته و مشخصات سطحی پودرهای خشک‌شده پاششی بررسی شد. نتایج نشان داد که امولسیون‌های چندگانه W/O/W پایدار شده به وسیله جذب متوالی WPC/پکتین، کارآمدترین تکنیک است که منجر به کارایی بهتر درونپوشانی برای کروسین، میکروکروسین و زعفران، رنگ زرد پایین (b^*) و سطح صاف در پودرهای نهایی می‌شود [۱۵۷].

پوجا جی. رائو و حافیظا خانم^{۴۶} در سال ۲۰۱۵، از یک روش شیمی سبز^{۴۷} فاقد حلال برای درونپوشانی زردچوبه به شکل نانو استفاده کردند. از چربی شیر به عنوان محیط روغن و پروتئین شیر سدیم کازئینات به عنوان ماده دیواره استفاده شد. غلظت‌های متنوعی از مواد دیواره به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری اندازه ذرات پودر خشک‌شده با خشک‌کن پاششی را در محدوده ۲۵۰-۴۰ nm تأیید کرد. بازدهی درونپوشانی ۹۱ درصد و ظرفیت بارگیری ۰/۹ درصد با توجه به ۰/۹۹ درصد بارگیری تئوری برای نمونه با مقدار بهینه ۵ درصد ماده دیواره محاسبه شد. مشخص شد که فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی این نانو کپسول زردچوبه بالاتر از نمونه خالص آن است [۱۵۸].

در پژوهشی وانگ و همکاران^{۴۸} در سال ۲۰۱۶، از پنج پلی ساکارید به عنوان مواد پوشش طبیعی پلیمری برای تهیه نانوذرات جامد لیپیدی (SLN) و حامل‌های نانو ساختار لیپیدی (NLC) استفاده کرده و سپس ذرات کلئیدی لیپید به دست آمده را با استفاده از فناوری نوآورانه خشک کردن پاششی نانو به پودرهای جامد تبدیل کردند. نتایج این کار نشان داد که پودر SLN خشک‌شده دارای شکل متجمع شده^{۴۹} و نامنظم بود؛ اما از NLC شکل کوچک، یکنواخت و ذرات پودری کروی کاملاً جدا شده از هم بدست آمد. فرمولاسیون بهینه NLC توسط اسید اولئیک به میزان ۲۰-۳۰ درصد به همراه کاراگینان یا پکتین به عنوان ماده پوشش تهیه شد؛ بنابراین، فناوری خشک کردن پاششی نانو وقتی که فرمولاسیون به طور مناسب طراحی شود کاربرد بالقوه‌ای برای تولید ذرات پودر لیپیدی یکنواخت، کروی و با مقیاس کمتر از میکرون را دارد [۱۵۹].

در پژوهشی اسپارزا و همکاران^{۵۰} در سال ۲۰۲۰، تهیه امولسیون‌های پیکرینگ روغن در آب شاهدانه پایدار شده توسط ذرات نانو کریستال سلولزی (CNC) و استفاده از آن‌ها به عنوان منابع اولیه برای تهیه پودرهای روغن بدون استفاده از هیچ ماده حامل آب دوست دیگری را مورد بررسی قرار دادند.

⁴⁶ Pooja J. Rao, Hafeeza Khanum

⁴⁷ green chemistry approach

⁴⁸ Wang et al.

⁴⁹ aggregated

⁵⁰ Yussef Esparza et al.

پودرهای روغن در دستگاه خشک کن پاششی با تبخیر سریع آب تهیه شدند. اثر نسبت روغن شاهدانه به CNC بر پایداری امولسیون و اندازه قطرات روغن شاهدانه امولسیون شده ارزیابی شد. نتایج نشان داد که حدود ۱۰-۱۴ لایه از CNC ها برای درونپوشانی قطرات روغن شاهدانه با حداقل نشت روغن لازم هستند. کمتر از هشت لایه نظری CNC باعث بازدهی کمتر درونپوشانی با افزایش روغن قابل تراوش می شود [۱۶۰].

۲-۵- پژوهش های مربوط به پایداری اکسیداتیو

رودنیک و همکاران^{۵۱} در سال ۲۰۰۰، پایداری اکسیداتیو روغن بذر کتان را با استفاده از روش کلاسیک بر اساس تعیین مقدار پراکسید (PV)، روش رنسیمت و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و توزین حرارتی (TG) در اتمسفر اکسیژن مورد مطالعه قرار دادند. دماهای شروع، $T_{onset,DSC}$ و $T_{onset,TG}$ به ترتیب از منحنی های غیر دما ثابت DSC و TG تعیین شد. از منحنی های DSC دما ثابت حرارتی زمان های T_{onset} تعیین شد. اثر دو آنتی اکسیدان نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که $T_{onset,DSC}$ و $T_{onset,TG}$ بدون آنتی اکسیدان پایین تر از وقتی است که آنتی اکسیدان افزوده می شود. نتایج حاصل از منحنی های غیر دما ثابت DSC و TG مطابقت خوبی با نتایج بدست آمده توسط تیتراسیون کلاسیک و روش های رنسیمت داشت [۱۶۱].

در پژوهشی تان و همکاران^{۵۲} در سال ۲۰۰۱، مقایسه ای برای تعیین پایداری اکسیداتیو دوازده روغن خوراکی مختلف با دو دستگاه مختلف انجام دادند: یک گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) و یک دستگاه شاخص پایداری اکسیداتیو (OSI). دمای دستگاه OSI برابر $110^{\circ}C$ تنظیم شد. دمای سلول DSC در چهار درجه حرارت دما ثابت مختلف تنظیم شد: $110^{\circ}C$ ، $120^{\circ}C$ ، $130^{\circ}C$ و $140^{\circ}C$. زمان القای اکسیداتیو (T_0) به طور خودکار با برون یابی قسمت رو به پایین منحنی اکسیداسیون DSC به محور زمان تعیین شد. همبستگی خوبی بین مقادیر T_0 DSC و OSI وجود داشت. نتیجه این پژوهش نشان داد DSC یک روش مناسب برای تعیین پایداری اکسیداتیو روغن های خوراکی مختلف فراهم می کند [۱۶۲].

در یک پژوهش توسط بائوکن کی و همکاران^{۵۳} در سال ۲۰۱۵ اکسیداسیون حرارتی هشت روغن مختلف گیاهی با استفاده از گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) تحت شرایط غیر دما ثابت در پنج نرخ گرمایش مختلف ($5^{\circ}C/min$ ، $7/5$ ، 10 ، $12/5$ ، 15)، در محدوده دمایی $400-100^{\circ}C$ مورد مطالعه قرار گرفت. برای همه روغن ها، مقادیر انرژی فعال سازی (E_a) در T_p کمتر از مقادیر E_a در T_s و T_{on} بود. در میان تمام روغن ها، روغن پالم تصفیه بالاترین مقادیر E_a را نشان داد، ثابت سرعت

⁵¹ Rudnik et al.

⁵² Tan et al.

⁵³ Baokun Qi et al.

(k) و E_a همه روغن‌ها همبستگی‌های متفاوتی با FAs و TAGs نشان داد، این نتایج بیانگر این بود که رفتارهای اکسیداسیون حرارتی توسط ترکیبات روغن تحت تأثیر قرار گرفته است [۱۶۳].

در یک پژوهش توسط ایتاسیو و همکاران^{۵۴} در سال ۲۰۱۷، روغن دانه‌های چیا در موم کارنوبا میکرودرونیوشانی شد و پایداری حرارتی نه‌تنها با روش‌های حرارتی بلکه همچنین با طیف‌سنجی و آنالیز داده‌های شیمیایی^{۵۵} ارزیابی شد. بازده بالای درونیوشانی امگا-۳ و امگا-۶ (تا ۹۷ درصد) تأیید شد. ذرات در اندازه میکرومتر، شکل کروی و بدون شکاف را ارائه دادند. گرماسنج روبشی تفاضلی در حالت‌های دما ثابت و دما غیرثابت انجام و پارامترهای سینتیکی تعیین شد. یک محافظت مؤثر از روغن چیا با افزایش پایداری اکسیداتیو در هر دو حالت دما ثابت و غیر دما ثابت تأیید شد. افزایش در دمای اکسیداسیون شروع و در زمان القای اکسیداسیون نیز تشخیص داده شد. روغن چیا و میکرو ذرات پر از روغن تحت آزمایش پایداری تسریع شده قرار گرفتند. تجزیه توسط روش طیف سنجی همراه با شیمی آماری و همچنین با ضرایب تخریب^{۵۶} ارزیابی شد که افزایش پایداری اکسیداتیو را تأیید کرد [۱۶۴].

⁵⁴ Inácio et al.

⁵⁵ chemometric

⁵⁶ extinction coefficients

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۳-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

۳-۱-۱ مواد مورد استفاده

دانه شاهدانه (تهیه شده از بازار شاهرود)

۱- اتیل ۳-۳- دی متیل آمینو پروپیل کربو دی آیمید EDC (تهیه شده از شرکت Sigma Aldrich)

کیتوزان (تهیه شده از شرکت Sigma Aldrich)

اسید اولئیک (تهیه شده از شرکت Sigma Aldrich)

اسید پالمیتیک (تهیه شده از شرکت CARLO ERBA REAGENT)

اسید استئاریک (تهیه شده از شرکت Titrachem)

مالتودکسترین (تهیه شده از شرکت Sigma Aldrich)

اسید استیک (تهیه شده از شرکت Atlas shimi)

اتانول ۹۶ درصد (تهیه شده از شرکت تقطیر خراسان)

پودر هیدروکسید سدیم (تهیه شده از شرکت کیان کاوه آزما)

آب مقطر

۳-۱-۲ تجهیزات و لوازم آزمایشگاهی

برای انجام آزمایش‌های مربوطه، لوازم و تجهیزات زیر مورد استفاده قرار گرفت:

ترازو (0.001gr AND FX-300GD، ژاپن)

pH متر (Mettler Toledo، سوئیس)

حمام التراسونیک (Elma، آلمان)

سانتریفوژ (SIGMA، آلمان)

آون (Mettmert، آلمان)

رئومتر (Anton Par-Physica302، اتریش)

آب مقطرگیر (GFL، آلمان)

ATR (Thermo-AVATAR، آمریکا)

DLS (Anton paar-litesizer، اتریش)

نانو خشک کن پاششی توس نانو (UPWR-TN-556، ایران)

اسپاترینگ رومیزی (DSR1-Nano-structured coatings، ایران)

SEM (Zeiss، آلمان)

XRD (PHILPS-PW1730، هلند)

GC (Agilent technologies-7890B، آمریکا)

DSC (INNUNO 500-BL، چین)

دستگاه پرس سرد شرکت کامجد (مدل SCA-630، ایران)
التراسونیک 20 kHz sigmasonic Sonicator (behin tamin ahoora، ایران)
همزن دور بالا (CROWN، چین)

۳-۲- روش‌ها

۳-۲-۱- استخراج روغن شاهدانه

دانه‌های شاهدانه از بازار محلی شاهرود، ایران خریداری شد. دانه‌ها برای حذف مواد خارجی، شکسته و نرسیده به‌طور دستی تمیز شدند. روغن شاهدانه از دانه‌های شاهدانه به‌وسیله یک پرس مکانیکی مارپیچی (screw) (دستگاه پرس سرد شرکت کامجد (مدل SCA-630، ایران)) استخراج شد. سپس به جهت حذف رسوبات، روغن توسط سانتریفوژ (SIGMA، آلمان) با دور ۳۵۰۰rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ گردید و روغن جمع‌آوری و برای آنالیزهای بعدی در دمای ۲۱- نگهداری شد.

۳-۲-۲- عدد پراکسید روغن شاهدانه

بر طبق روش AOAC 965/33 مقدار ۵ گرم روغن در ۳۰ ml محلول اسید استیک-کلروفرم (با نسبت ۳ به ۲) حل گردید و سپس مقدار ۰/۵ ml محلول KI اشباع را به همراه ۳۰ ml آب به مواد قبلی اضافه شد و مخلوط حاصل با تیوسولفات سدیم ۰/۱ نرمال تیترا شد تا رنگ محلول بی‌رنگ شد. در ادامه ۰/۵ میلی‌لیتر محلول نشاسته ۱٪ اضافه شد و تیتراسیون ادامه یافت تا رنگ آبی حاصل شده نیز بی‌رنگ گردید.

مقدار عدد پراکسید از فرمول زیر محاسبه می‌گردد.

$$\text{Peroxide value (O}_2\text{(meq)/ oil(kg))} = S \times N \times 1000 / \text{sample(g)} \quad (۱-۳)$$

S = میلی‌لیتر تیوسولفات مصرفی

N = نرمالیتته محلول تیوسولفات

۳-۲-۳- تعیین اسیدهای چرب روغن شاهدانه با کروماتوگرافی گازی

آنالیز ترکیب اسید چرب با کروماتوگرافی گازی به‌وسیله دستگاه GC (Agilent technologies-) 7890B، آمریکا) انجام شد یک ستون Cappilary RTX-2330 (۰.۲۵mm i.d 0.۲ μm) × ۱۰۵m (df105) در آزمون استفاده شد. شناسایی متیل استرهای اسید چرب (FAMES) بر طبق استاندارد (INSO 1312-2 & INSO 13126-4) با دمای محل تزریق ۲۵۰°C و دمای دتکتور ۲۷۰°C با برنامه آون GC با شیب ۲۰°C که در نهایت به ۱۹۸°C رسید و ۶۰ دقیقه در این دما نگهداری

شد، اسیدهای چرب مجزا شناسایی و به وسیله مقایسه زمان ماندگاری شان با استانداردهای خارجی تعیین مقدار شدند.

۳-۲-۴- تهیه و آنالیز نانوذل

۳-۲-۴-۱- تهیه نانوذل

نانوذل کیتوزان-اسید پالمیتیک، کیتوزان-اسید استئاریک، کیتوزان-اسید اولئیک به وسیله تشکیل پیوند آمیدی از طریق EDC مطابق با روش ارائه شده توسط چن و همکاران^{۵۷} با مقداری تغییرات تهیه گردید [۱۶۵، ۱۶۶]. در ابتدا دو محلول به طور جداگانه تهیه گردید. ابتدا ۵۰۰mg اسید پالمیتیک یا اسید استئاریک یا اسید اولئیک با ۵ml اتانول مخلوط شد. سپس مقدار ۱۰۰mg EDC در ۵ml اتانول نیز حل گردید. در نهایت دو محلول با یکدیگر مخلوط شدند. در مرحله بعد مقدار ۱g کیتوزان را با ۱۰۰ml اسید استیک آبی (۱ درصد حجمی/حجمی) حل کرده و محلول حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت سپس محلول کیتوزان تهیه شده روی همزن مغناطیسی با دور ۵۰۰rpm قرار داده شد و پس از آن محلول تهیه شده از اسیدها و EDC به صورت تدریجی به محلول کیتوزان اضافه گردید. در نهایت محلول در ارلن درپوش دار قرار داده شد و به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی به هم خورد.

پس از ۲۴ ساعت با اضافه کردن محلول سود (هیدروکسید سدیم) 1M، pH را به ۸/۵ تا ۹ رسانده که در همین حین نشانه های تشکیل ژل مشاهده شد. سپس محلول حاصل برای بهبود یافتن نانوذل آماده شده به داخل فالكون های ۱۰ سی سی ریخته و سانتریفوژ گردید. در گام بعد برای حذف مواد واکنش نداده با استفاده از اتانول ۹۶ درصد، ۳ مرتبه شستشو انجام شد و با هر بار شستشو توسط دستگاه سانتریفوژ (SIGMA، آلمان) ۳۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه مواد تشکیل ژل نداده جداسازی گردید.

۳-۲-۴-۲- آزمون ATR^{۵۸}

به منظور تأیید تشکیل نانوذل، آزمون ATR در دمای ۲۰°C در محدوده ۴۰۰۰-۶۰۰ cm⁻¹ با استفاده از دستگاه (Thermo-AVATAR، آمریکا) انجام گردید.

۳-۲-۴-۳- آنالیز اندازه ذره و پتانسیل زتا

میانگین اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوذل های مختلف با روش پراکنش نوری دینامیک DLS^{۵۹} (Anton paar-litesizer، اتریش) انجام شد.

⁵⁷Chen et al.

⁵⁸ attenuated total reflection

⁵⁹ Dynamic light scattering

قبل از اندازه‌گیری، نمونه‌ها توسط آب مقطر برای رسیدن غلظت تقریبی به $0.5\text{W}/\text{W}$ درصد رقیق شدند و بعد از آن برای اندازه‌گیری به دستگاه DLS انتقال داده شدند.

توزیع اندازه ذرات با محاسبه شاخص پراکنش ذرات (span) توسط معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{Span} = \frac{D(90\%) - D(10\%)}{D(50\%)} \quad (2-3)$$

D (90%): قطری که حجم ذرات کوچک‌تر از آن، ۹۰٪ حجم کل ذرات سیستم را تشکیل می‌دهد.
D (50%): قطری که حجم ذرات کوچک‌تر از آن، ۵۰٪ حجم کل ذرات را تشکیل می‌دهد (قطر میانه).

D (10%): قطری که حجم ذرات کوچک‌تر از آن، ۱۰٪ حجم کل ذرات سیستم را تشکیل می‌دهد.
تمامی اندازه‌گیری‌ها در ۲ تکرار انجام و میانگین داده‌ها ثبت شد.

۳-۲-۴- بررسی ویسکوزیته محلول‌های کیتوزان و نانوذل

با استفاده از کیتوزان و نانوذل‌های مختلف محلول‌های ۱ درصد وزنی در حلال ۱ درصد استیک اسید تهیه شد و سپس اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌ها در دمای ثابت 25°C تحت نرخ برشی از ۱/s تا 100-0/01 به وسیله رئومتر (Anton Paar, MCR302، اتریش) انجام شد.

۳-۲-۵- تهیه امولسیون پیکرینگ

در ادامه امولسیون‌های پیکرینگ روغن شاهده‌ها در آب (۱ درصد) با استفاده از پایدارکننده‌های مختلف تهیه شدند. پایدارکننده‌های مورد استفاده کیتوزان/مالتودکسترین، نانوذل کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین، نانوذل کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین و نانوذل کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین بود. نسبت مالتودکسترین به کیتوزان و نانوذل‌ها ۱ به ۱ انتخاب شد. در ادامه روغن شاهده‌ها و پایدارکننده به نسبت ۱ به ۱ داخل بشر حاوی آب مقطر اضافه شد و سپس توسط همزن دور بالا (CROWN، چین) با سرعت ۱۸۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ دقیقه مخلوط گردید و در پایان نمونه‌ها با استفاده از التراسوند پروبی (20 KHz) با قدرت ۵۰ درصد به مدت ۳ دقیقه (۲ ثانیه خاموش و ۳ ثانیه روشن) تیمار شدند.

۳-۲-۵-۱- تعیین اندازه ذره امولسیون‌های پیکرینگ

اندازه ذره و اندیس پراکندگی امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با استفاده از دستگاه DLS (Anton paar-litesizer، اتریش) اندازه‌گیری شد. بدین منظور ۵ سی‌سی از امولسیون پیکرینگ تهیه شده با ۱۵ سی‌سی آب مقطر مخلوط شده و سپس به منظور پخش شدن کامل ذرات در معرض دستگاه التراسونیک (lab750 pipeSinapTec، فرانسه) به مدت ۳ دقیقه قرار گرفت و در ادامه

توسط دستگاه اندازه ذرات آنالیز انجام گرفت. اندازه‌گیری‌ها در ۲ تکرار صورت گرفت و نتایج به صورت میانگین گزارش شدند.

۳-۲-۶- تبدیل امولسیون پیکرینگ به پودر توسط خشک‌کن پاششی

پس از تهیه امولسیون‌های پیکرینگ، عمل تزریق امولسیون‌های مختلف از طریق نازل دستگاه نانو خشک‌کن پاششی (مجهز به جمع‌کننده الکترواستاتیک) (UPWR-TN-556، ایران) (شکل ۳-۱) با پارامترهای فرآیند: دمای خشک‌کردن 57°C و ولتاژ دستگاه الکترواستاتیک 25kv انجام شد. در ادامه پودرهای خشک‌شده جمع‌آوری شدند و در ظرف‌های مناسب جهت جلوگیری از ورود رطوبت قرار گرفتند و تا زمان آزمایش‌های بعدی در فریزر در دمای -21°C نگهداری شدند.



شکل (۱-۳) دستگاه نانو خشک کن پاششی مورد استفاده در تحقیق حاضر

۳-۲-۷- تعیین مشخصات پودرهای خشک شده

۳-۲-۷-۱- پخش پذیری مجدد امولسیون های پیکرینگ خشک شده

نمونه پودرها در ابتدا به میزان ۲۵mg به ۱۵ سی سی آب مقطر برای جلوگیری از اثرات پخش چندگانه افزوده شد سپس در معرض دستگاه التراسونیک (lab750 pipeSinapTec، فرانسه) به

مدت ۳ دقیقه به منظور پخش شدن کامل ذرات قرار گرفت و در نهایت توسط دستگاه آنالیز اندازه ذره DLS (Anton paar-litesizer، اتریش) اندازه گیری صورت گرفت.

RDI^{60} (ضریب انحلال پذیری مجدد) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۱۶۷]

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

D_0 برابر D_{50} امولسیون پیکرینگ تازه تهیه شده قبل از خشک کردن پاششی، D برابر مقدار متناظر سوسپانسیون پودر که پس از خشک کردن پاششی تهیه شده است. یک RDI نزدیک ۱ نشان دهنده این است که پودر تولیدی می تواند به طور کامل به امولسیون پیکرینگ اولیه بعد از افزودن مجدد آب بازیابی شود و یک RDI بیشتر از ۱/۵ نشان دهنده این است که پودر نمی تواند به امولسیون پیکرینگ اولیه بازیابی شود [۱۵۵].

تمامی اندازه گیری ها در ۲ تکرار انجام و میانگین داده ها ثبت شد.

۳-۲-۷-۲-۳- بررسی مورفولوژی پودرهای خشک شده (FESEM)

مورفولوژی پودرهای خشک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Zeiss، آلمان) انجام شد. در ابتدا قبل از عکس برداری از نمونه ها، تمامی پودرها با استفاده از دستگاه اسپاترینگ رومیزی (DSR1-Nano-structured coatings، ایران) با طلا پوشش داده شدند و سپس به وسیله دستگاه FESEM (Zeiss، آلمان) از نمونه ها عکس برداری شد.

۳-۲-۷-۳- آنالیز XRD

ساختار پودرهای مختلف به وسیله دستگاه XRD (PHILPS-PW1730، هلند) بررسی شدند. الگوهای XRD در محدوده 2θ و زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه با طول موج اشعه ایکس مس $1/54056$ انگستروم اسکن شدند. اندازه گیری ها با ولتاژ 40 kv و جریان 30 mA انجام شدند.

۳-۲-۷-۴- آزمون DSC

به منظور بررسی پایداری اکسیداتیو نمونه های پودر از دستگاه DSC (INNUNO 500-BL، چین) تحت شرایط غیر دما ثابت 61 با محدوده دما 50°C تا 350°C با نرخ حرارتی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ با نرخ جریان هوا $50\text{ ml}/\text{min}$ انجام شد. برای انجام آزمایش مقدار 5 mg پودر در یک ظرف در بسته 62 با یک سوراخ در بالای ظرف برای تماس میان نمونه با جریان هوا قرار گرفت و سپس آنالیز انجام گرفت.

⁶⁰ Redispersibility index

⁶¹ non-isothermal

⁶² sealed pan

۳-۲-۵- ارزیابی رنگ

با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج (ساخته‌شده در دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود)، رنگ پودرهای مختلف بررسی شدند. ابتدا توسط دوربین دیجیتال از نمونه‌ها و کارت استاندارد عکس گرفته شد. سپس شاخص زردی (b^*)، روشنایی (L^*) و قرمزی (a^*) نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار فتوشاپ تعیین شد [168-170].

۳-۳- تجزیه تحلیل آماری

داده‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای EXCEL و SPSS23 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و در نهایت مقایسه میانگین به روش دانکن در سطح ۹۵ درصد انجام شد. میانگین و انحراف معیار و رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار مایکروسافت اکسل و همچنین سیگما پلات انجام شد.

فصل چهارم: بحث و نتیجه

۴-۱- ترکیب اسیدهای چرب روغن شاهدانه

نتایج حاصل از آزمون کروماتوگرافی گازی در جدول ۴-۱ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است اسیدهای چرب عمده شناسایی شده روغن شاهدانه اسید لینولئیک (۶-n) $C_{18:2}$ به میزان ۵۲/۲۰ درصد و α -لینولنیک اسید (۳-n) $C_{18:3}$ به میزان ۱۴/۶۸ درصد، این نتایج نشان می دهد که اسیدهای چرب چند غیراشباعی (PUFAs) در حدود ۶۷/۳ درصد از اسیدهای چرب را تشکیل داده و بیشترین مقدار را داشته اند و اسید چرب تک غیراشباع $C_{18:1}$ در حدود ۱۸/۱۴ درصد و در مرتبه بعد اسید چرب اشباع شده اصلی $C_{16:0}$ در حدود ۷/۷۲ درصد بود و همچنین نمونه روغن مورد پژوهش حاوی γ -لینولنیک اسید (۶-n) $C_{18:3}$ در حدود ۰/۳۴ درصد بود.

جدول ۴-۱ ترکیب اسید چرب روغن شاهدانه

اسید چرب	ترکیب (درصد)
$C_{8:0}$	۰/۰۲
$C_{10:0}$	۰/۱۰
$C_{12:0}$	۰/۱۵
$C_{14:0}$	۰/۵۵
$C_{14:1}$	۰/۰۸
$C_{15:0}$	۰/۰۷
$C_{16:0}$	۷/۷۲
$C_{16:1}$	۰/۲۲
$C_{17:0}$	۰/۰۸
$C_{17:1}$	۰/۰۶
$C_{18:0}$	۳/۲۶
$C_{18:1t}$	۰/۱۲
$C_{18:1}$	۱۸/۱۴
$C_{18:2t}$	۰/۰۸
$C_{18:2}$	۵۲/۲۰
$C_{18:3} n3$	۱۴/۶۸
$C_{18:3} n6$	۰/۳۴
$C_{20:0}$	۰/۷۰
$C_{22:0}$	۰/۳۰
$C_{24:0}$	۰/۱۱
سایر	۰/۴۸

در یک پژوهش توسط پارکر و همکاران^{۶۳} در سال ۲۰۰۳ ترکیب اسیدهای چرب روغن شاهدانه مورد بررسی قرار گرفت این آنالیز توسط کروماتوگرافی گازی صورت گرفت. اسیدهای چرب اصلی شامل لینولئیک اسید (۵۹/۹۶ درصد) و α -لینولنیک اسید حدود (۳۳/۱۹ درصد) و اولئیک اسید (۱۱/۷۲ درصد) بود [۱۷۱].

در یک پژوهش توسط میلکوا و همکاران^{۶۴} در سال ۲۰۱۷ به بررسی فرمولاسیون، خصوصیات و ویژگی‌های روغن شاهدانه و امولسیون‌های آن پرداختند. روغن حاصل از دانه‌های شاهدانه در فرم تصفیه‌شده و تصفیه نشده تعیین مشخصات شدند. تفاوت اصلی بین محتوای اسیدهای چرب مربوط به اسیدهای اولئیک و α -لینولنیک بود. با توجه به محتوای اسید α -لینولنیک در روغن‌های تصفیه نشده و تصفیه‌شده، مقادیر ۲۰/۳ درصد وزنی و ۱۶/۷ درصد وزنی، به ترتیب اندازه‌گیری شد. محتوای اسید اولئیک به ترتیب برای نمونه‌های تصفیه نشده و تصفیه‌شده به ترتیب ۱۲/۱ و ۹ درصد وزنی بود. همچنین روغن دانه شاهدانه تصفیه نشده دارای غلظت کمی از اسید ایکوزانوئیک و اسید میریستیک بود [۱۷۲].

در پژوهشی توسط لیزر و همکاران^{۶۵} در سال ۲۰۰۰ ترکیب روغن شاهدانه و قابلیت آن به عنوان یک منبع مهم تغذیه‌ای مورد پژوهش قرار گرفت. محتوای اسید چرب و ترکیبات طبیعی روغن شاهدانه توسط GC-MS و LC-MS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. وجود اسید لینولئیک (LA) و اسید α -لینولنیک (LNA) با نسبت ۳:۱ LA: LNA که سابقاً گزارش شده است تأیید شد [۱۷۳]. با توجه به نتایج تحقیقات گذشته می‌توان بیان کرد که پروفایل اسیدهای چرب روغن شاهدانه به دست آمده در تحقیق حاضر با نتایج تحقیقات گذشته مطابقت دارد.

۴-۲- عدد پراکسید

نتیجه آنالیز عدد پراکسید روغن شاهدانه استخراج شده توسط پرس سرد برابر ۷/۹۰ میلی اکی والان بر کیلوگرم بود که از حد مجاز ارائه شده برای روغن‌های پرس سرد شده و بکر پایین تر بود. برای مثال برخی از منابع [44, 174] حداکثر عدد پراکسید را ۱۰ میلی اکی والان در هر کیلوگرم چربی و روغن خوراکی اعلام کرده‌اند. درحالی که کدکس [۴۵] حد مجاز عدد پراکسید برای چربی و روغن‌های بکر و پرس سرد شده را ۱۵ میلی اکی والان در هر کیلوگرم اعلام کرده است.

۴-۳- بررسی ویژگی نانوژل ها

۴-۳-۱- آزمون ATR

در این مطالعه مولکول‌های کیتوزان به مولکول‌های اسید پالمیتیک، اسید استئاریک و اسید اولئیک متصل شدند^{۶۶} و در نتیجه آن نانوژل های کیتوزان-پالمیتیک اسید، کیتوزان-استئاریک اسید

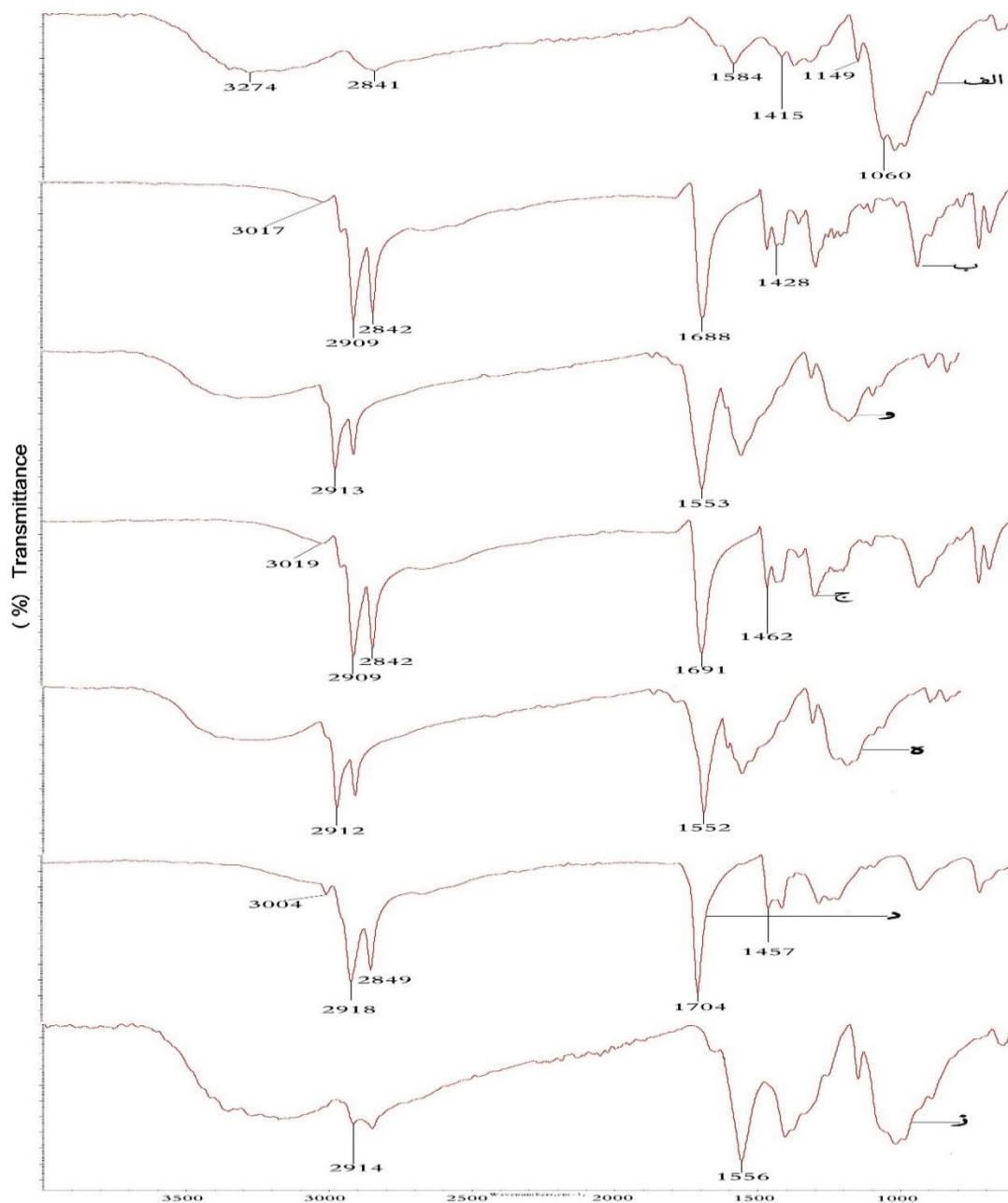
⁶³ T. D. PARKER et al.

⁶⁴ Veronika Mikulcová et al.

⁶⁵ Cary Leizer et al

⁶⁶ modified

و کیتوزان-اولئیک اسید ایجاد شدند. در این مطالعه EDC به عنوان ماده اتصال دهنده واسط استفاده شد که سبب تشکیل پیوندهای آمیدی میان گروه‌های کربوکسیل اسید استئاریک، اسید پالمیتیک، اسید اولئیک و گروه‌های آمین کیتوزان گردید.



شکل (۱-۴) طیف IR مربوط به: کیتوزان (الف)، پالمیتیک اسید (ب)، استئاریک اسید (ج)، اولئیک اسید (د)، نانوذله کیتوسان-پالمیتیک اسید (و)، نانوذله کیتوسان-استئاریک اسید (ه)، نانوذله کیتوسان-اولئیک اسید (ز)

تشکیل پیوند میان کیتوزان و اسید استئاریک و اسید پالمیتیک و اسید اولئیک توسط آزمون ATR بررسی شد که نتایج آن در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.

کیتوزان در سنتز تمامی نانوذله‌ها یکسان بود. شکل (۱-۴ الف) مربوط به طیف IR کیتوزان می‌باشد. با توجه به شکل (۱-۴ الف) پیک‌های مشاهده‌شده در 1149 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن C-O-C یا C-O، پیک 1060 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O، پیک 1415 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H، پیک 1584 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C=O، پیک 2841 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های CH و CH_2 ، پیک 3274 cm^{-1} مربوط به همپوشانی بخشی ارتعاشات کششی گروه‌های OH می‌باشند که این پیک‌ها ساختار معمول در کیتوزان هستند [۱۵۳].

شکل (۱-۴ ب) مربوط به طیف اسید پالمیتیک است. پیک‌های مشاهده‌شده در 1428 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H گروه کربوکسیلیک، پیک مشاهده‌شده در 1688 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O و پیک‌های 2842 cm^{-1} و 2909 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CH و CH_2 می‌باشند که این پیک‌ها ساختار معمول در پالمیتیک اسید هستند [۱۷۶].

شکل (۱-۴ ج) مربوط به طیف اسید استئاریک است. پیک‌های مشاهده‌شده در 1462 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H گروه کربوکسیلیک، پیک مشاهده‌شده در 1691 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O و پیک‌های 2842 cm^{-1} و 2909 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CH و CH_2 می‌باشند که این پیک‌ها ساختار معمول در اسید استئاریک هستند [۱۷۵].

شکل (۱-۴ د) مربوط به طیف اسید اولئیک است. پیک‌های مشاهده‌شده در 1457 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H گروه کربوکسیلیک، پیک مشاهده‌شده در 1704 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O و پیک‌های مشاهده‌شده در 2849 cm^{-1} و 2918 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CH و CH_2 می‌باشند که این پیک‌ها ساختار معمول در اولئیک اسید هستند [۱۷۶].

شکل‌های (۱-۴ هـ، ۱-۴ و، ۱-۴ ز) طیف‌های مربوط به نانوذله‌های کیتوزان-استئاریک اسید، کیتوزان-پالمیتیک اسید و کیتوزان-اولئیک اسید را نشان می‌دهند. در هر سه طیف پیک‌های مشاهده‌شده در محدوده 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی N-H آمید مربوط به گروه‌های آمین دی استیله نشده و همچنین پیوند آمیدهای جدید تشکیل شده می‌باشد. همچنین در هر سه طیف مربوط به نانوذله‌ها دو پیک همانند طیف اسید استئاریک، اسید پالمیتیک و اسید اولئیک در ناحیه 2900 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های CH_2 است مشاهده شد که نشان‌دهنده وجود زنجیره هیدروکربنی اسیدها در ساختار نانوذله است. این نتایج نشان می‌دهد که اتصالات آمیدی بین کیتوزان و اسیدها به خوبی شکل گرفته است.

۴-۳-۲- اندازه ذرات و پتانسیل زتا نانوذله های مختلف

در جدول (۴-۲) نتایج آنالیز اندازه ذره و پتانسیل زتا نانوذله های مختلف نشان داده شده است.

جدول ۴-۲ اندازه ذره و پتانسیل زتا نانوذله های مختلف

پتانسیل زتا	D ₉₀	D ₅₀	D ₁₀	نانوذله
۴۷/۸mV	۵۴۵/۷	۴۴۱/۵	۳۲۵/۲	اسید اولئیک
۴۳/۴mV	۴۶۴/۲	۳۶۸/۱	۲۶۳/۲	اسید استئاریک
۳۱/۸mV	۳۹۵/۲	۳۱۵/۸	۲۳۵/۵	اسید پالمیتیک

با توجه به جدول (۴-۲) مشاهده می شود که اندازه ذرات نانوذله های سنتز شده (D₅₀) در این مطالعه کمتر از ۵۰۰ نانومتر بودند. نتایج اندازه ذرات نشان داد که کمترین اندازه ذرات به ترتیب مربوط به نانوذله های کیتوزان-پالمیتیک اسید، کیتوزان-استئاریک اسید و کیتوزان-اولئیک اسید بوده است. این نتایج نشان داد که طول زنجیره اسید چرب بر اندازه نانوذله های تولیدی مؤثر بوده است به این صورت که طول کوچک تر زنجیره اسید چرب باعث تولید نانوذله های با اندازه کوچک تر شده است. این نتیجه احتمالاً به این دلیل است که زنجیره های هیدروکربنی بزرگ تر در ساختار نانوذله از نزدیک شدن بیش از حد رشته های کیتوزان به هم جلوگیری کرده و در نتیجه ساختارهای بزرگتری در مورد نانوذله های حاوی اسیدهای با طول زنجیره بزرگ تر مشاهده شد. همچنین نتایج اندازه ذرات نشان داد که غیر اشباعیت زنجیره اسید چرب بر اندازه ذرات مؤثر بوده است. لازم به ذکر است که اختلاف اسید اولئیک و اسید استئاریک وجود یک پیوند دوگانه در ساختار اسید اولئیک است. نتایج کار حاضر نشان داد که غیر اشباعیت زنجیره اسید چرب باعث افزایش اندازه ذرات شده است. این نتیجه احتمالاً به دلیل وجود پیوند دوگانه در ساختار اسید اولئیک مربوط می شود که باعث شده زنجیره هیدروکربنی اسید اولئیک برخلاف اسید استئاریک غیر خطی باشد [۱۷۷]. ساختار غیر خطی اسید اولئیک احتمالاً موجب شده که رشته های نانوذله به خوبی در هم فرو نروند و بنابراین ساختار کلی کمی بزرگ تر نسبت به نانوذله های کیتوزان-استئاریک اسید باشد.

آنالیز پتانسیل زتا روشی برای تعیین بار سطحی نانوذره در محلول ها (کلوئیدها) است. نانوذرات یک بار سطحی دارند که یک لایه نازک یون های بار مخالف را به سطح نانوذره جذب می کنند. بزرگی پتانسیل زتا پایداری کلوئیدی را پیشگویی می کند [۱۷۸].

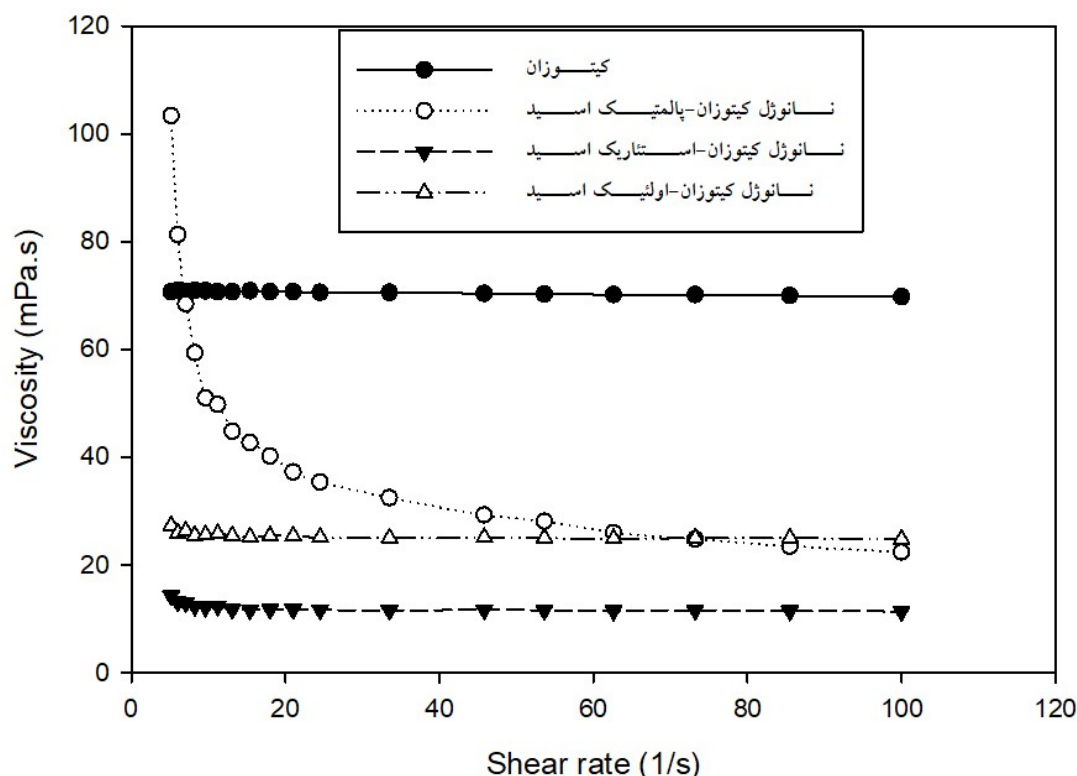
همانطور که در جدول ۴-۲ مشاهده می شود تمامی نانوذله ها دارای مقدار پتانسیل زتا مثبت در محدوده میان ۳۱/۸ تا ۴۷/۸ میلی ولت و ماکزیمم پتانسیل زتا مربوط اسید به اولئیک اسید ۴۷/۸ میلی ولت می باشد.

مطالعات زیادی در مورد فرمولاسیون نانو/میکروژله کیتوزان با استفاده از پیونددهنده های عرضی مختلف گزارش شده است [۱۷۹، ۱۸۰]. به عنوان مثال، پوجانا و همکاران در سال ۲۰۱۲، به وسیله پیوند عرضی کیتوزان با پلی اتیلن گلیکول دی کربوکسیلیک اسید و تارتاریک اسید، نانوذرات کیتوزان را

سنتز کردند [۷۸]، اندازه ذرات در حالت متورم حدود ۲۰۰-۷۰۰ نانومتر گزارش شده بود که در تطابق با کار حاضر می‌باشد. در یک پژوهش دیگر، نانو ذرات کیتوزان با اندازه تقریبی ۵۰ نانومتر از طریق پیوند عرضی بین کیتوزان و گنیپین سنتز شد [۱۸۱].

۴-۳-۳- ویسکوزیته محلول کیتوزان و نانو ژل‌ها

در ادامه ویسکوزیته محلول‌های ۱ درصد نانوژل‌های مختلف به همراه محلول ۱ درصد کیتوزان مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۴-۲) نتایج به دست آمده نشان داده شده است.



شکل (۴-۲) ویسکوزیته به عنوان تابعی از نرخ برش برای محلول‌های ۱ درصد نانوژل‌های مختلف و همچنین کیتوزان

با توجه به شکل (۴-۲) می‌توان مشاهده کرد که در مورد نمونه‌های نانوژل در سرعت‌های برشی کم رفتار سودوپلاستیک (رقیق شونده با برش) مشاهده شد. البته این رفتار سودوپلاستیک در مورد نمونه نانوژل کیتوزان-پالمیتیک اسید مشهودتر بود که احتمالاً بدین دلیل است که چون نانوژل کیتوزان-پالمیتیک اسید دارای اندازه کوچکتری نسبت به دیگر نانوژل‌ها می‌باشد آگلومریزاسیون در آن بیشتر شده و در نتیجه ایجاد یک شبکه بزرگ قویتر و ساختار مستحکم تری نسبت به دیگر نانوژل‌ها کرده است که سبب مشهودتر بودن رفتار سودوپلاستیک نسبت به دیگر نانوژل‌ها در آن گردیده است. یک رفتار جریان رقیق شونده با برش ممکن است رایج‌ترین تشابه رئولوژیکی بین سیستم‌های مختلف سیالات از جمله مذاب/محلول‌های پلیمر، سوسپانسیون‌ها و امولسیون‌ها باشد. این رفتار به‌طور کلی این‌طور توضیح داده می‌شود که از جهت‌گیری زنجیره‌ای یا هم‌ترازی میکرو ساختار با جهت جریان

ناشی می‌شود که کشش منطقه‌ای را کاهش می‌دهد [۱۸۲]. این ویژگی رئولوژیکی کیفیت حسی را در محصولات غذایی، دارویی، آرایشی و بهداشتی افزایش می‌دهد و درجه بالایی از اختلاط، قابلیت پمپاژ و قابلیت تخلیه در حین فرآوری و/یا استفاده واقعی از آن‌ها را تضمین می‌کند [۱۸۳].

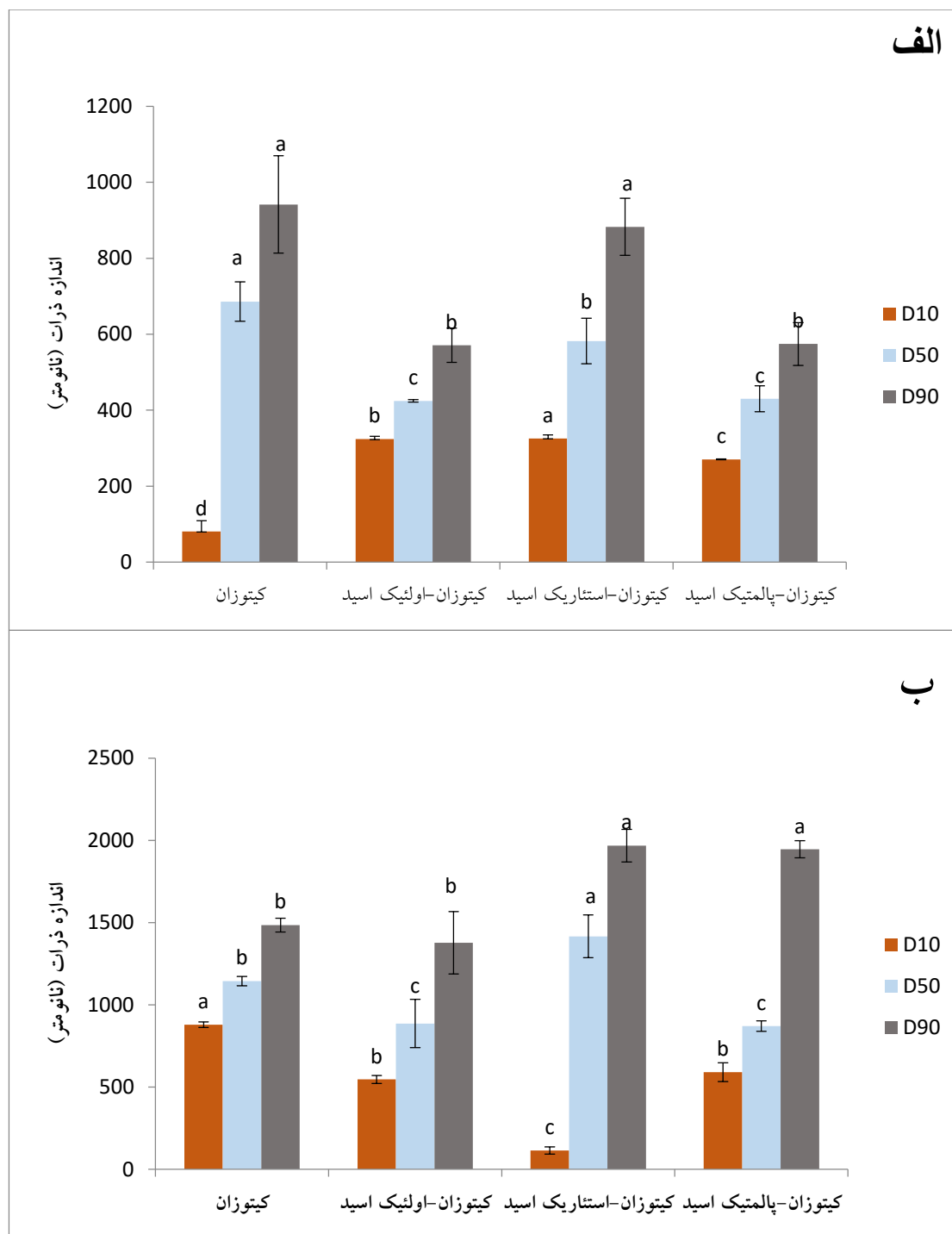
در مورد نمونه‌های نانوذله در سرعت‌های برشی بالا رفتار نیوتنی مشاهده شد اما در مورد نمونه کیتوزان در تمام سرعت‌های برشی رفتار نیوتنی مشاهده شد. با توجه به شکل (۴-۲) می‌توان مشاهده کرد که ویسکوزیته نمونه کیتوزان نسبت به نمونه‌های نانوذله بالاتر بود. کمتر بودن ویسکوزیته محیط در نمونه‌های نانوذله احتمالاً به دلیل تبدیل ساختارهای رشته‌ای به ساختارهای کروی و تشکیل نانوذرات می‌باشد که این باعث کمتر شدن برهمکنش‌های بین رشته‌های کیتوزان شده است. با توجه به شکل (۴-۲) می‌توان مشاهده کرد که کمترین ویسکوزیته مربوط به نانوذله کیتوزان-استتاریک اسید بود که این احتمالاً به دلیل اختلاف طول زنجیره دو اسید چرب است که نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره اسید چرب به دلیل افزایش خاصیت غیر قطبی کیتوزان، تشکیل ساختارهای کروی و ذره‌ای افزایش یافته است که این باعث کاهش برهمکنش بین رشته‌ها و در نتیجه کاهش ویسکوزیته شده است.

با توجه به این نتایج می‌توان تفسیر کرد که در مورد امولسیون‌هایی که به وسیله کیتوزان پایدار می‌شوند، احتمالاً پایداری امولسیون بیشتر مربوط به افزایش ویسکوزیته محیط است؛ اما در مورد امولسیون‌های پایدار شده با نانوذله، پایداری بیشتر بر اساس مکانیسم امولسیون‌های پیکرینگ و از طریق جذب ذرات بر سطح قطرات روغن می‌باشد.

۴-۵- اندازه ذرات امولسیون پیکرینگ و پخش‌پذیری مجدد

امولسیون‌های پودر شده

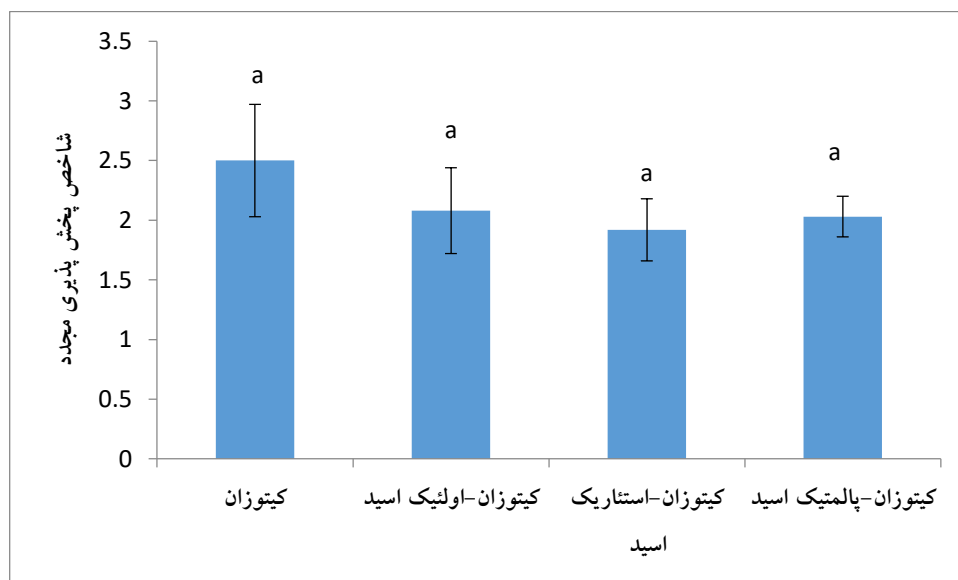
در ادامه تحقیق با استفاده از نانوذله‌های مختلف و کیتوزان به همراه مالتودکسترین به عنوان پایدارکننده، امولسیون‌های روغن شاهدانه در آب تهیه و سپس با استفاده از نانو خشک‌کن پاششی خشک شدند. اندازه ذرات امولسیون در حالت اولیه و همچنین در حالتی که مجدداً پودرها در آب پخش شدند اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل در شکل (۴-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۴) اندازه ذرات امولسیون‌های اولیه روغن شاهدانه در آب پایدار شده با نانوذله‌های مختلف و همچنین کیتوزان (الف) و امولسیون‌های ثانویه حاصل از پخش مجدد پودر امولسیون‌های اولیه خشک‌شده در آب (ب)

با توجه به شکل (۳-۴) واضح است که تفاوت قابل توجهی در توزیع اندازه قطرات و میانگین اندازه قطرات امولسیون‌های تهیه‌شده با استفاده از مواد مختلف دیواره وجود دارد. این را می‌توان به تفاوت در ساختار مولکولی و خصوصیات فیزیکوشیمیایی مواد تشکیل‌دهنده دیواره نسبت داد.

همان‌طور که در شکل (۴-۳-الف) مشاهده می‌شود، D_{90} و D_{50} امولسیون پیکرینگ تازه تهیه‌شده پایدار شده به‌وسیله کیتوزان در میان دیگر فرمولاسیون‌ها بیشترین مقدار را داشت که اختلاف معنی‌داری در سطح ۵ درصد با نمونه‌های دیگر داشت. تفاوت اندازه ذرات امولسیون پایدار شده با کیتوزان در مقایسه با اندازه ذرات امولسیون‌های پایدار شده با نانوذرات را می‌توان با توجه به نوع مکانیسم امولسیون تولیدی توجیه کرد. همان‌طور که در مورد نتایج شکل (۴-۲) بیان شد مکانیسم اصلی پایداری امولسیون‌های پایدار شده با کیتوزان احتمالاً از طریق افزایش ویسکوزیته است، اما در مورد امولسیون‌های پایدار شده با نانوذله مکانیسم موجود در امولسیون‌های پیکرینگ یعنی جذب نانوذرات روی سطح قطرات روغن غالب است. با توجه به شکل (۴-۲) می‌توان مشاهده کرد که ویسکوزیته محلول کیتوزان نسبت به محلول نانوذله بیشتر بوده است به همین دلیل احتمالاً افزایش ویسکوزیته محیط از ریزتر شدن قطرات روغن توسط نیروی برشی حاصل از همزن جلوگیری کرده است که این یافته در تطابق با نتایج مطالعات محققین قبلی می‌باشد [۱۸۴]. با مقایسه نتایج شکل (۴-۳-الف و ۴-۳-ب) می‌توان مشاهده کرد که در مورد تمام نمونه‌ها اندازه ذرات در حالت امولسیون ثانویه بیشتر از امولسیون‌های اولیه بوده است. به‌منظور بررسی بهتر تفاوت میزان پخش‌پذیری پودرهای حاصل از امولسیون‌های مختلف شاخص پخش‌پذیری مجدد محاسبه شد که نتایج حاصله در شکل (۴-۵) نشان داده‌شده است.



شکل (۴-۵) شاخص پخش‌پذیری مجدد امولسیون‌های مختلف با استفاده از پایدارکننده‌های مختلف

با توجه به شکل (۴-۴) مشاهده می‌شود که اگرچه نمونه پایدار شده با کیتوزان دارای شاخص پخش‌پذیری مجدد بیشتری در مقایسه با نمونه‌های دیگر است اما از نظر آماری اختلاف معنی‌داری در سطح ۵ درصد با نمونه‌های دیگر ندارد. علاوه بر این در مورد تمام نمونه‌ها شاخص پخش‌پذیری مجدد بیشتر از ۱/۵ بود که نشان‌دهنده عدم بازیابی بطور کامل پودرها به امولسیون اولیه است. شاخص

پخش‌پذیری مجدد بالاتر از ۱/۵ به این معنی است که همجوشی^{۶۷} قطرات امولسیون در طی خشک‌کردن پاششی روی داده است [۱۵۵, ۱۸۵].

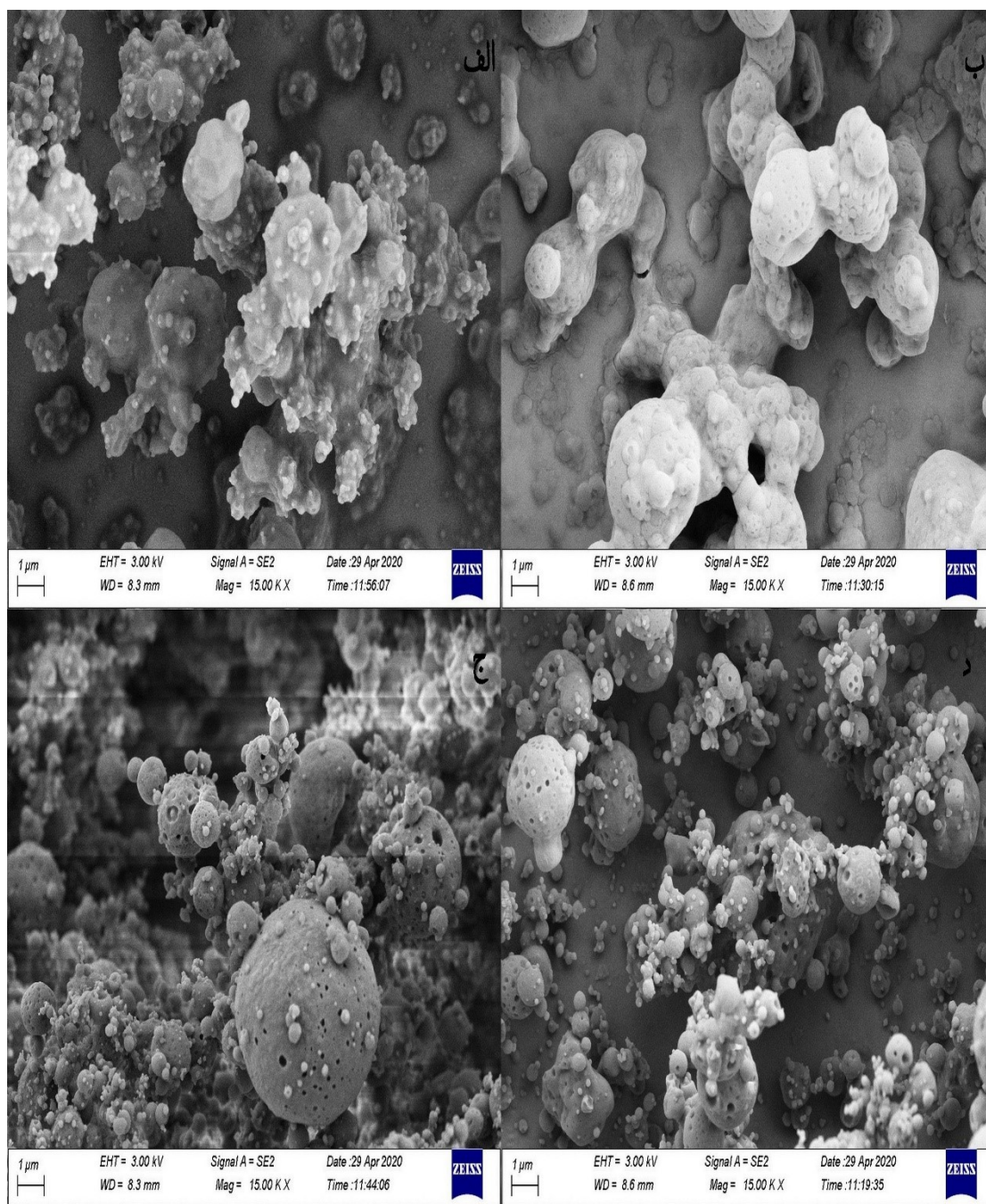
۴-۶- مشخصات پودرهای خشک‌شده

۴-۶-۱- مورفولوژی پودر (FESEM)

از آنجایی که SEM اطلاعات مهمی راجع به مورفولوژی ذره همچون اندازه، شکل، ساختار سطحی ذرات فراهم می‌کند به‌طور معمول برای بررسی پودرهای خشک‌شده پاششی استفاده می‌شود. مورفولوژی ذرات تهیه‌شده توسط خشک‌کردن پاششی نانو بستگی به شرایط خشک‌کردن و ویژگی‌های خوراک ورودی دارد [۱۸۶].

به‌طور کلی می‌توان گفت تصاویر SEM پودرهای خشک‌شده پاششی در شکل (۴-۵) نشان می‌دهد که نانو کپسول‌ها یک ساختار آگلومره با شکل ذرات کروی و اندازه ذره از ۱۳۹ nm تا ۳/۴۵۵ μm دارند. مزیت حاصل از این شکل ذرات کروی این است که در مقایسه با سایر اشکال به دلیل حداقل بودن مساحت سطحی‌شان به کمترین میزان عوامل فعال سطح نیاز دارند [۱۸۷]. با توجه به شکل (۴-۵) تشکیل همجوشی ذرات کوچک در مورد تمام نمونه‌ها مشهود است اما در مورد پودرهای با پوشش کیتوزان و همچنین کیتوزان-اولئیک اسید این همجوشی بیشتر مشاهده می‌شود. علاوه بر این می‌توان مشاهده کرد که در مورد پودرهای با پوشش کیتوزان و همچنین کیتوزان-اولئیک اسید ساختارهای کروی به خوبی شکل نگرفته است. علت خوب تشکیل نشدن ساختارهای کروی در نمونه با پوشش کیتوزان احتمالاً مربوط به نوع پایداری در امولسیون می‌باشد. با توجه به نتایج بخش ویسکوزیته بیان شد که مکانیسم غالب در پایداری امولسیون‌های پایدار شده با کیتوزان به دلیل افزایش ویسکوزیته بوده است. در این نوع امولسیون‌ها رشته‌های پلیمر در فضای بین قطرات روغن پخش شده هستند. با توجه به این نکته احتمالاً در فرآیند خشک‌کردن نمونه‌های امولسیون پایدار شده با کیتوزان، چون کیتوزان بیشتر به‌صورت رشته‌های در محیط بین قطرات امولسیون وجود داشته است، این رشته‌ها با برهمکنش با یکدیگر باعث همجوشی بیشتر و عدم تشکیل ساختارهای کروی مناسب شده‌اند. با توجه به شکل (۴-۵) می‌توان مشاهده کرد که پودرهای با پوشش کیتوزان-پالمیتیک اسید و کیتوزان-استئاریک اسید ساختارهای کروی بهتری را در مقایسه با پودرهای پوشش داده‌شده با کیتوزان-اولئیک اسید تشکیل داده‌اند. علت این تفاوت احتمالاً به نقطه ذوب اسیدهای چرب مربوط می‌شود که در مورد اسید اولئیک به علت وجود پیوند غیراشباع نقطه ذوب کمتری در مقایسه با دو اسید چرب اسید پالمیتیک و اسید استئاریک دارد [۱۷۷]. این نتایج نشان می‌دهد که نوع اسید چرب متصل شده به کیتوزان در مورفولوژی پودرهای تشکیل‌شده مؤثر است به‌نحوی که اسیدهای با نقطه ذوب بالاتر در ساختار کیتوزان در نهایت باعث تشکیل ذرات کروی‌تر خواهند شد.

⁶⁷agglomeration



شکل (۴-۵) تصاویر SEM پودرهای خشک شده پاششی با مواد دیواره مختلف: کیتوزان/مالتودکستین (الف) کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکستین (ب) کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکستین (ج) کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکستین (د)

در یک پژوهش کارنیرو^{۶۸} و همکاران در سال ۲۰۱۲ تأثیر دیواره‌های مختلف (ترکیب مالتودکستین (MD) با صمغ عربی یا کنستانتره پروتئین آب پنیر یا نشاسته اصلاح شده (Hi-Cap 100TM) (MD and Capsul^{TA}) را بر درونپوشانی روغن دانه کتان بررسی کردند. نتایج تصاویر SEM با مشاهده مورفولوژی سطحی نشان داد که ذرات دارای شکل کروی و اندازه‌های متفاوت و همچنین بدون ترک

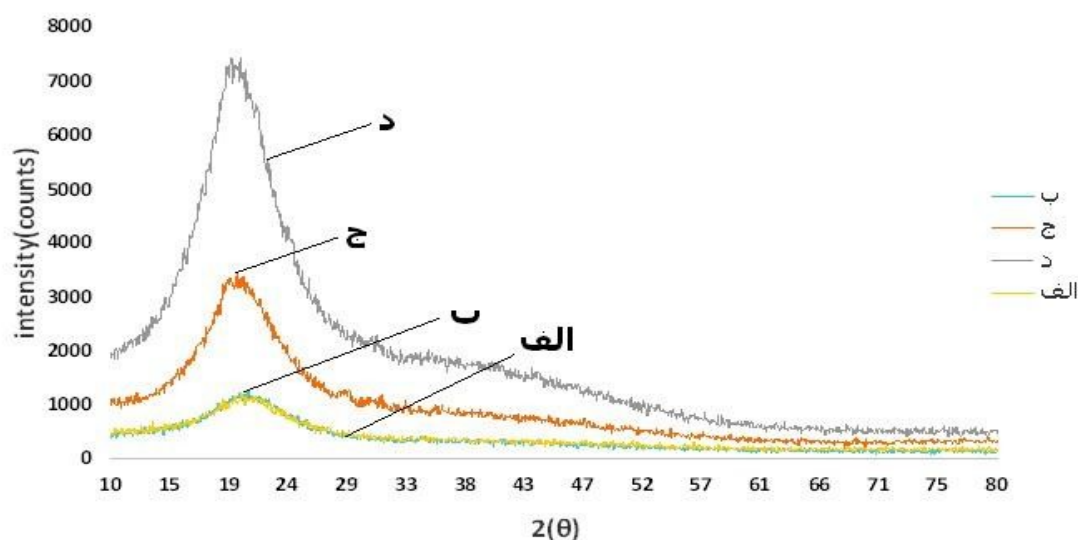
⁶⁸ Carneiro et al.

یا شکاف آشکار هستند که این یک مزیت محسوب می‌شود، زیرا این بدان معنی است که کپسول‌ها نفوذپذیری کمتری به گازها دارند که افزایش محافظت و نگهداری از مواد فعال را سبب می‌شود. علاوه بر این تنوع در اندازه یک ویژگی معمول ذرات تولیدشده توسط خشک کردن پاششی است. ترکیب‌های مختلف مواد دیواره بر مورفولوژی میکرو ذرات تأثیر می‌گذارد که در هنگام مقایسه تصاویر حاصل از ترکیب MD: Hi-Cap با دیگران بیشتر مشهود است زیرا این ترکیب منجر به تولید میکروسفرهایی با سطح صاف‌تر و دندانهای بودن یا زبری کمتر می‌شود. [۱۱۶]. طبق نظر (Ré (1998 چنین نقص‌هایی (دندانها) هنگامی ایجاد می‌شوند که روند آهسته‌ای از تشکیل فیلم در هنگام خشک شدن قطرات اتمیزه شده وجود دارد، وجود فرورفتگی‌های سطح مرتبط می‌باشد با فرورفتگی‌های ایجادشده در طی مراحل اولیه خشک شدن که قطرات دچار آن می‌شوند [۱۸۸].

۴-۶-۲- آنالیز XRD

آنالیز پراکنش اشعه ایکس برای پودرهای درونپوشانی شده به منظور تعیین طبیعت کریستالی نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر انجام شد.

تعیین ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از طریق تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس برای ارزیابی پایداری میکرو ذرات مهم است. نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در شکل (۴-۶) نشان داده شده است. به عنوان یک روند کلی، مواد کریستالی پیک‌های تیز و مشخصی را به دلیل شکل منظم خود نشان می‌دهند در حالی که مواد آمورف پیک‌های پهن‌تری را به دلیل حالت نامنظم خود نشان می‌دهند [۱۸۹].



شکل (۴-۶) الگوی XRD پودرهای خشک شده پاششی با مواد دیواره مختلف: کیتوزان/مالتودکسترین (الف) کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین (ب) کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین (ج) کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین (د)

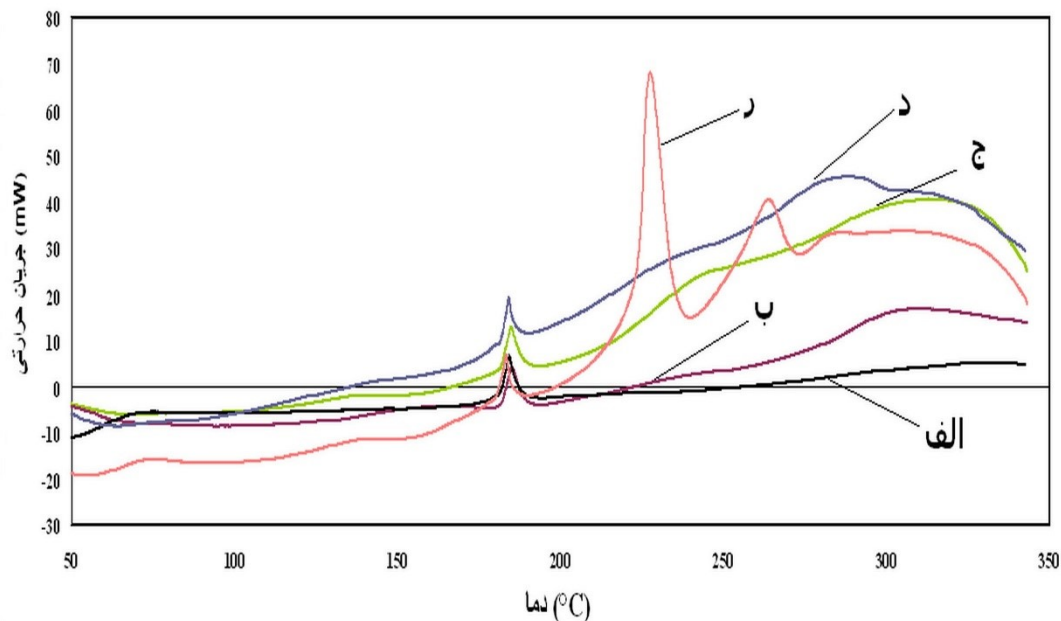
همانطور که در شکل (۴-۶) نشان داده شده است شدت پیک در 2θ حدود 22° برای پودر درونپوشانی شده با کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین برابر $7421/7$ می باشد که از شدت پیک های دیگر پودرهای درونپوشانی شده بزرگ تر است، پس از آن پودرهای درونپوشانی شده با کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین (ج) با شدت پیک $3447/6$ و سپس پودرهای درونپوشانی شده با کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین (ب) با شدت پیک $1272/7$ و در آخر کمترین شدت پیک مربوط به پودرهای درونپوشانی شده با کیتوزان/مالتودکسترین (الف) با شدت پیک $1186/9$ است. این داده ها نشان دهنده این است که پودر درونپوشانی شده با کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین (د) کریستالیتی بیشتری نسبت دیگر پودرها دارد. کاهش در کریستالیتی، کاهش برهمکنش های بین مولکولی را نشان می دهد [۱۹۰]. همچنین پودر درونپوشانی شده با کیتوزان/مالتودکسترین دارای بالاترین حالت آمورف می باشد. طبیعت آمورف پودر درونپوشانی شده در برنامه های غذایی سودمند است زیرا باعث پراکندگی زیاد در آب می شود [۱۹۱].

۴-۶-۳- بررسی پایداری اکسیداتیو با DSC

شکل (۴-۷) منحنی های DSC نمونه های پودر حاصل از خشک کردن پاششی و همچنین روغن مایع شاهدانه را نشان می دهد. مونتگدو و همکاران^{۶۹} و الکسوسکی و همکاران^{۷۰} شرح دادند که سیگنال DSC در محدوده دمایی 100°C تا 250°C اساساً با اکسیداسیون مرتبط است در حالی که تغییرات در بالاتر از این محدوده دمایی با تجزیه حرارتی مرتبط است [۱۹۲، ۱۹۳].

⁶⁹ S. I. Martínez-Montegudo et al.

⁷⁰ M. Ulkowski et al.



شکل (۷-۴) منحنی DSC دما-غیر ثابت روغن شاهدانه (الف) و پودرهای خشک شده با مواد دیواره مختلف: کیتوزان/مالتودکسترین (ب) کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین (ج) کیتوزان-اولئیک اسید/مالتودکسترین (د) کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین (ر)

دمای شروع (T_{on}): از محاسبه تانژانت پرشیب‌ترین بخش نمودار جریان حرارتی منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی بدست می‌آید. مقدار T_{on} دمایی است که در آن یک افزایش سریع در جریان حرارتی رخ می‌دهد که مناسب‌ترین پارامتر برای اکسیداسیون لیپید تحت شرایط غیر دما ثابت گزارش شده است و بسیار مرتبط با تشکیل پراکسیدها است. دمای شروع (T_{on}) معمولاً به‌عنوان یک پارامتر مشخص‌کننده قابلیت اکسیداتیو روغن در نظر گرفته می‌شود [۱۹۳، ۱۹۴، ۱۹۵]. T_{on} برون‌یابی شده از نمودار به‌عنوان یک معیار از ثبات نسبی روغن در برابر اکسیداسیون در نظر گرفته می‌شود. گزارش شده است که T_{on} مناسب‌ترین پارامتر برای اکسیداسیون لیپید در شرایط غیر دما ثابت است زیرا بسیار با تشکیل پراکسیدها مرتبط است. وقتی که اکسیداسیون نمونه رخ می‌دهد یک پیک که مساحت آن متناسب با مقدار گرمای آزاد شده به‌وسیله نمونه است توسط دستگاه ثبت می‌شود [۱۹۶].

در مورد نمونه‌های پودر مختلف، گرمای آزاد شده به‌وسیله روغن اکسید شده به‌عنوان یک سیگنال جریان حرارتی (y-axis) تابعی از دما (X-axis) در شکل (۷-۴) نشان داده شده است. به‌وسیله داده‌های بدست آمده از نرم‌افزار دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی مقدار اولین T_{on} پودر درونپوشانی شده با دیواره کیتوزان-اولئیک اسید برابر $182/9^{\circ}\text{C}$ ، مقدار T_{on} پودر درونپوشانی شده با دیواره کیتوزان-پالمیتیک اسید برابر $182/5^{\circ}\text{C}$ ، مقدار T_{on} پودر درونپوشانی شده با دیواره کیتوزان-

استتاریک اسید برابر $181/1^{\circ}\text{C}$ ، مقدار T_{on} پودر درونپوشانی شده با دیواره کیتوزان برابر $182/2^{\circ}\text{C}$ و مقدار T_{on} برای روغن شاهدانه مایع برابر $169/6^{\circ}\text{C}$ می باشد. داده های بدست آمده از آنالیز DSC پودرهای درونپوشانی شده با دیواره های مختلف در اولین T_{on} تفاوت قابل ملاحظه ای از یکدیگر نداشتند اما T_{on} روغن شاهدانه پایین تر از پودرهای درونپوشانی شده بود که این موضوع نشان دهنده افزایش پایداری اکسیداتیو روغن شاهدانه درونپوشانی شده در مقایسه با روغن درونپوشانی نشده می باشد و همچنین نشان دهنده اثر محافظت کنندگی درونپوشانی می باشد. این افزایش مقدار در T_{on} همچنین نشان دهنده این است که مواد دیواره توانسته اند روغن شاهدانه را در مقابل اکسیداسیون مقاوم تر کنند.

علاوه بر آن همان طور که در شکل (۴-۷) مشاهده می کنیم در مورد نمونه روغن شاهدانه پایدار شده با نانوذله کیتوزان-استتاریک اسید دو پیک دیگر هم مشاهده می شود که در نتیجه آن دو دمای شروع (T_{on}) 226°C و 257°C مرتبط با آن ها به دست می آید. دمای 226°C چون در محدوده زیر 250°C می باشد را می توان به فرایند اکسیداسیون روغن مرتبط دانست؛ اما دمای شروع مربوط به 257°C چون بیشتر از 250°C است را نمی توانیم به فرایند اکسیداسیون مرتبط بدانیم و احتمالاً مربوط به فرایندهای تجزیه ای است. در مورد روغن شاهدانه درونپوشانی شده با نانوذله کیتوزان-استتاریک اسید پیک مشاهده شده در 226°C ممکن است در نتیجه اکسیداسیون های بعدی می باشد که این احتمالاً در اثر خروج تدریجی روغن در اثر حرارت از ساختار پودر می باشد. با توجه به مشاهده دو دمای شروع در مورد پودر حاوی نانوذله کیتوزان-استتاریک اسید می توان بیان داشت که دیواره حاوی نانوذله کیتوزان-استتاریک اسید بهتر توانسته است از اکسیداسیون روغن شاهدانه جلوگیری کند.

۴-۶-۴- ارزیابی رنگ پودرها

رنگ یکی از مهم ترین شاخص های کیفیت محصولات خشک است زیرا در پذیرش مشتری و ارزش تجاری محصولات تأثیر می گذارد. علاوه بر این، فرآیند خشک کردن می تواند روی رنگ محصول نهایی تأثیر بگذارد و از این رو تعیین آن بسیار مهم است. جدول (۴-۳) نتایج مربوط به اندازه گیری رنگ پودرهای مختلف را با مقادیر پارامترهای رنگ سنجی L^* ، a^* ، b^* را ارائه می دهد. در نمودار رنگی CIELab، مقادیر a^* نشان می دهد که رنگ از قرمز (+) به سبز (-) تغییر می کند، مقادیر b^* نشان می دهد که رنگ از زرد (+) به آبی (-) تغییر می یابد، در حالی که مقادیر L^* مربوط به روشنایی کمتر یا بیش تر است.

تجزیه و تحلیل رنگ پودرهای روغن شاهدانه درونپوشانی شده نشان داد که مقدار روشنایی L^* پودرهای مختلف اختلاف معنی داری در سطح ۵ درصد با یکدیگر نداشتند. همچنین روغن شاهدانه درونپوشانی شده با کیتوزان-اولئیک اسید دارای مقدار a^* بالاتر از بقیه نمونه ها بود که سبزی کمتری را نشان داد که با توجه به اینکه نمونه روغن شاهدانه رنگ سبز داشت می توان نتیجه گرفت که نشت کمتر روغن شاهدانه سبزرنگ به سطح پودرهای درونپوشانی شده با این ماده دیواره باعث a^* کمتر

شده است اگرچه اختلاف معنی داری را در سطح ۵ درصد با نمونه‌های کیتوزان و کیتوزان-استئاریک اسید نشان نداد. همچنین بیشترین مقدار b^* که زردی بیشتر را نسبت به بقیه نشان می‌دهد مربوط به پودر روغن شاهدانه درونپوشانی شده با کیتوزان و کیتوزان-استئاریک اسید بود.

جدول (۳-۴) مقادیر آنالیز رنگ پودرهای درونپوشانی شده با مواد دیواره مختلف

دیواره	L^*	a^*	b^*
کیتوزان	$61/89 \pm 11/62^a$	$-0/6 \pm 0/61^{ab}$	$7/54 \pm 11/09^a$
کیتوزان-پالمیتیک اسید	$62/39 \pm 6/15^a$	$-1/44 \pm 0/80^a$	$3/38 \pm 0/77^b$
کیتوزان-استئاریک اسید	$67/52 \pm 6/45^a$	$-1/26 \pm 0/62^{ab}$	$6/5 \pm 0/66^a$
کیتوزان-اولئیک اسید	$71/46 \pm 11/57^a$	$0/08 \pm 0/67^b$	$3/05 \pm 0/65^b$

حروف a-b نشان‌دهنده معنی داری در سطح ۵ درصد می‌باشد.

در پژوهشی توسط لکشمی و همکاران^{۷۱} در سال ۲۰۱۹، ارزیابی رنگ پودرهای درونپوشانی شده توسط کیتوزان-پروتئین آب‌پنیر توسط دستگاه هانتربل انجام شد که نتایج این آزمون رنگ زرد مایل به سفید را نشان داد [۱۹۱]. در یک پژوهش دیگر توسط اتالورا و همکاران^{۷۲} در سال ۲۰۱۵، آنالیز رنگ پودرهای بتالین‌های حاصل از میوه کاکتوس درونپوشانی شده با استفاده از موسیلاژ ساقه کاکتوس و مالتودکسترین و با روش خشک کردن پاششی توسط رنگ‌سنج هانتربل برای بدست آوردن مقادیر CIELab انجام شد. نتایج رنگ قرمز-بنفش و شیب به رنگ تریچه را نشان داد و همچنین در رنگ ۲ نمونه پودر درونپوشانی شده توسط مالتودکسترین و نمونه حاوی موسیلاژ ساقه کاکتوس به همراه مالتودکسترین تفاوت قابل ملاحظه‌ای در مقادیر L^* ، a^* ، b^* یافت نشد [۱۹۷].

۴-۷- نتیجه‌گیری

نتایج پروفایل اسیدهای چرب روغن شاهدانه میزان بالای غیر اشباعیت و همچنین نسبت ۳:۱ تقریبی (n-6/n-3) اسیدهای چرب را نشان داد. پیوند شیمیایی میان کیتوزان و اسید پالمیتیک، اسید استئاریک، اسید اولئیک با استفاده از EDC حاصل شد و آنالیز ATR تشکیل پیوند و تشکیل نانوزل را تأیید کرد. نتایج حاصل از آزمون اندازه ذره و پتانسیل زتا نشان داد که نانوذرات به کوچکی اندازه ۲۳۵nm نیز تشکیل شده است که در این میان نانوزل کیتوزان-پالمیتیک اسید دارای کوچک‌ترین اندازه بود. همچنین پتانسیل زتای بالاتر از ۳۰mv برای تمامی نانوزل‌های تهیه‌شده نشان از پایداری این نانوذرات بود. امولسیون‌های پیکرینگ با استفاده از نانوذرات سنتز شده تهیه گردید و سپس توسط خشک‌کن پاششی تبدیل به پودر گردید. نتایج نشان داد که در مورد تمام نمونه‌ها اندازه ذرات امولسیون در حالت پخش مجدد بزرگ‌تر از امولسیون‌های اولیه بود. همچنین تفاوت معنی داری بین تیمارهای مختلف در مورد شاخص پخش‌پذیری وجود نداشت. بررسی مرفولوژی پودرهای خشک‌شده

⁷¹ Lekshmi et al.

⁷² Otálora et al.

نشان داد که وجود اسیدهای چرب اشباع در ساختار کیتوزان باعث بهبود ساختار کروی ذرات شده بود. بهترین کریستالیتی در مورد پودر روغن شاهدانه پوشش داده شده با نانوذله کیتوزان-پالمیتیک اسید/مالتودکسترین به دست آمد. همچنین بهترین پایداری اکسیداتیو برای پودر روغن شاهدانه پوشش داده شده با نانوذله کیتوزان-استئاریک اسید/مالتودکسترین به دست آمد. این پژوهش آشکار ساخت که ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پودرهای روغن شاهدانه پوشش داده شده با نانوذله کیتوزان همچون اندازه، مرفولوژی و کریستالیت و همچنین پایداری اکسیداتیو تحت تأثیر نوع اسید چرب مورد استفاده در ساختار کیتوزان بوده است.

۴-۸- پیشنهادات

- ۱- اثر نسبت‌های مختلف مواد دیواره و روغن بر پودرهای خشک شده پاششی مورد ارزیابی قرار گیرد.
- ۲- پایداری پودرهای تولیدی در طی مدت نگهداری مورد بررسی قرار گیرد.
- ۳- قابلیت استفاده در محصولات غذایی و ارزیابی حسی و مدت ماندگاری محصول تهیه شده با روغن شاهدانه درونپوشانی شده مورد ارزیابی قرار گیرد.

- [١] B. D. Oomah, M. Busson, D. V. Godfrey, and J. C. G. Drover, "Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil," *Food Chemistry*, vol. 76, no. 1, pp. 33-43, 2002/01/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00245-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00245-X).
- [٢] J. E. Kinsella, B. Lokesh, and R. A. Stone, "Dietary n-3 polyunsaturated fatty acids and amelioration of cardiovascular disease: possible mechanisms," *The American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 52, no. 1, pp. 1-28, 1990, doi: 10.1093/ajcn/52.1.1.
- [٣] K. Yusuf, A. Olaniyan, E. Atanda, and I. Sulieman, "Effects of heating temperature and seed condition on the yield and quality of mechanically expressed groundnut oil," *Int J Technol Enhanc Emerg Eng Res*, vol. 2, pp. 73-78, 2014.
- [٤] A. J. Dijkstra, & Segrers, J. C , . .() .*Production and refining of oils and fats*, J. L. H. Gunstone, & A. J. Dijkstra (Eds.), ed., 3rd ed. In F. D.: CRC Press, 2007, pp. 143–251.
- [٥] E. Choe and D. B. Min, "Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 5, no. 4, pp. 169-186, 2006/09/01 2006, doi: 10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x.
- [٦] C. Pérez-Alonso, J. Cruz-Olivares, J. F. Barrera-Pichardo, M. E. Rodríguez-Huezo, J. G. Báez-González, and E. J. Vernon-Carter, "DSC thermo-oxidative stability of red chili oleoresin microencapsulated in blended biopolymers matrices," *Journal of Food Engineering*, vol. 85, no. 4, pp. 613-624, 2008/04/01/ 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.08.020>.
- [٧] S. Shamaei, A. Kharaghani, S. S. Seiedlou, M. Aghbashlo, F. Sondej, and E. Tsotsas, "Drying behavior and locking point of single droplets containing functional oil," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 1750-1760, 2016/07/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.06.009>.
- [٨] S. Raeisi, S. M. Ojagh, S. Y. Quek, P. Pourashouri, and F. Salaün, "Nano-encapsulation of fish oil and garlic essential oil by a novel composition of wall material: Persian gum-chitosan," *LWT*, vol. 116, p. 108494, 2019/12/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108494>.
- [٩] U. R. Pothakamury and G. V. Barbosa-Cánovas, "Fundamental aspects of controlled release in foods," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 6, no. 12, pp. 397-406, 1995/12/01/ 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-6460\(95\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0924-6460(95)00044-3).
- [١٠] A. Shefer and S. Shefer, "Novel encapsulation system provides controlled release of ingredients," (in English), *Food technol. (Chic.)*, vol. 57, no. 11, pp. 40-42, 2003.
- [١١] D. Liu, Z. Li, Y. Zhu, Z. Li, and R. Kumar, "Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ionic chelating agent: Adsorption and desorption performance," *Carbohydrate Polymers*, vol. 111, pp. 469-476, 2014/10/13/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.018>.
- [١٢] P. Robert, P. García, N. Reyes, J. Chávez, and J. Santos, "Acetylated starch and inulin as encapsulating agents of gallic acid and their release behaviour in a hydrophilic system," *Food Chemistry*, vol. 134, no. 1, pp. 1-8, 2012/09/01/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.019>.
- [١٣] M. Beyki, S. Zhavah, S. T. Khalili, T. Rahmani-Cherati, A. Abollahi, M. Bayat, M. Tabatabaei, and A. Mohsenifar, "Encapsulation of *Mentha piperita* essential

- oils in chitosan–cinnamic acid nanogel with enhanced antimicrobial activity against *Aspergillus flavus*," *Industrial Crops and Products*, vol. 54, pp. 310-319, 2014/03/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.033>.
- [١٤] M. A. M. El-hamahmy, A. I. ElSayed, and D. C. Odero, "Physiological effects of hot water dipping, chitosan coating and gibberellic acid on shelf-life and quality assurance of sugar snap peas (*Pisum sativum* L. var. macrocarpon)," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 11, pp. 58-66, 2017/03/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.12.0.٠٢>
- [١٥] Y. Yang, Z. Fang, X. Chen, W. Zhang, Y. Xie, Y. Chen, Z. Liu, and W. Yuan, "An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications," (in English), *Frontiers in Pharmacology*, Review vol. 8, no. 2-٢٠١٧, ٨٧May-23 2017, doi: 10.3389/fphar.2017.00287.
- [١٦] M. Fuchs, C. Turchiuli, M. Bohin, M. E. Cuvelier, C. Ordonnaud, M. N. Peyrat-Maillard, and E. Dumoulin, "Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration," *Journal of Food Engineering*, vol. 75, no. 1, pp. 27-35, 2006/07/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.047>.
- [١٧] X.-D. LIU, T. FURUTA, H. YOSHII, and P. LINKO, "Retention of emulsified flavor in a single droplet during drying," *Food Science and Technology Research*, vol. 6, no. 4, pp. 335-339, 2000.
- [١٨] X.-D. Liu, T. Atarashi, T. Furuta, H. Yoshii, S. Aishima, M. Ohkawara, and P. Linko, "MICROENCAPSULATION OF EMULSIFIED HYDROPHOBIC FLAVORS BY SPRAY DRYING," *Drying Technology*, vol. 19, no. 7, pp. ٢٠٠١ ٣١/٠٧/٢٠٠١, ١٣٧٤-١٣٦١doi: 10.1081/drt-100105293.
- [١٩] S. M. Jafari, E. Assadpoor, B. Bhandari, and Y. He, "Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying," *Food Research International*, vol. 41, no. 2, pp. 172-183, 2008/01/01/ 2008, doi : <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.11.002>.
- [٢٠] P. Bouloc, *Hemp: industrial production and uses*. CABI, 2013.
- [٢١] B. Chabbert, B. Kurek, and O. Beherec, "Physiology and botany of industrial hemp," *Hemp: industrial production and uses*, pp. 27-47, 2013.
- [٢٢] R. Przybylski, "HempRevival of a forgotten oilseed crop," University of Lethbridge, Canada, 2006 .
- [٢٣] P. Johnson, "Industrial hemp: a critical review of claimed potentials for *Cannabis sativa*," (in English), *Tappi Journal*, vol. 82, no. 7, pp. 113.١٩٩٩, ١٢٣-
- [٢٤] G. Leson, "Hemp Foods in North America," *Journal of Industrial Hemp*, vol. 11, no. 1, pp. 87-93, 2006/04/21 2006, doi: 10.1300/J237v11n01_08.
- [٢٥] V. L. Vantreese, *Industrial hemp: Global operations, local implications*. Department of Agricultural Economics, University of Kentucky, 1998.
- [٢٦] J. C. Callaway and D. W. Pate, "5 - Hempseed Oil," in *Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils*, R. A. Moreau and A. Kamal-Eldin Eds.: AOCS Press, 2009, pp. 185-213.
- [٢٧] S. F. Blade, K. Ampong-Nyarko ,and R. Przybylski, "Fatty Acid and Tocopherol Profiles of Industrial Hemp Cultivars Grown in the High Latitude Prairie Region of Canada," *Journal of Industrial Hemp*, vol. 10, no. 2, pp. 33-43, 2006/01/04 2006, doi: 10.1300/J237v10n02_04.
- [٢٨] J.-L. Deferne and D. W. Pate, "Hemp seed oil: A source of valuable essential fatty acids," *Journal of the International Hemp Association*, vol. 3, no. 1, pp. 4-7, 1996.

- [٢٩] G. Leson and P. Pless, "Hemp seed and hemp oil," *Cannabis and cannabinoids: Pharmacology, toxicology and therapeutic potential*, 2002.
- [٣٠] E. L. Clark, *Cannabis Sativa for Health and Hemp*. Nova Science Publisher, 2011.
- [٣١] O. V. Grigoriev, "Application of Hempseed (*Cannabis sativa* L.) Oil in the Treatment of Ear, Nose and Throat (ENT) Disorders ",*Journal of Industrial Hemp*, vol. 7, no. 2, pp. 5-15, 2002/06/01 2002, doi: 10.1300/J237v07n02_02.
- [٣٢] J. C. Callaway, "Hempseed as a nutritional resource: An overview," *Euphytica*, vol. 140, no. 1, pp. 65-72, 2004/01/01 2004, doi: 10.1007/s10681-004-48.٩-١١
- [٣٣] I. S. Carvalho, I. Miranda, and H. Pereira, "Evaluation of oil composition of some crops suitable for human nutrition," *Industrial Crops and Products*, vol. 24, no. 1, pp. 75-78, 2006/07/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.03.0.٠٥>
- [٣٤] K. S. Layne, Y. K. Goh, J. A. Jumpsen, E. A. Ryan, P. Chow, and M. T. Clandinin, "Normal subjects consuming physiological levels of 18: 3 (n-3) and 20: 5 (n-3) from flaxseed or fish oils have characteristic differences in plasma lipid and lipoprotein fatty acid levels," *The Journal of nutrition*, vol. 126, no. 9, pp. 2130-2140, 1996.
- [٣٥] V. Mediavilla and S. Steinemann, "Essential oil of *Cannabis sativa* L. strains," *J. Int. Hemp Assoc*, vol. 4, pp. 80-82, 1997.
- [٣٦] C. Meier and V. Mediavilla, "Factors influencing the yield and the quality of hemp (*Cannabis sativa* L.) essential oil," *J. Int. Hemp Assoc*, vol. 5, no. 1, pp. 16-20, 1998.
- [٣٧] L. S. Harbige, L. Layward, M. M. Morris-Downes, D. C. Dumonde, and S. Amor, "The protective effects of omega ٩-fatty acids in experimental autoimmune encephalomyelitis (EAE) in relation to transforming growth factor-beta 1 (TGF-β1) up-regulation and increased prostaglandin E2 (PGE2) production," *Clinical & Experimental Immunology*, vol. 122, no. 3, pp. 445-452, 2٠٠٠, ٠١/١٢/٠٠٠doi: 10.1046/j.1365-2249.2000.01399.x.
- [٣٨] G. Stadtmayer, K. Beyer, L. Bardina, and S. H. Sicherer, "Anaphylaxis to ingestion of hempseed (*Cannabis sativa*)," *Journal of allergy and clinical immunology*, vol. 112, no. 1, pp. 216-217, 2003.
- [٣٩] A. Costantino, R. H. Schwartz, and P. Kaplan, "Hemp oil ingestion causes positive urine tests for Δ9-tetrahydrocannabinol carboxylic acid," *Journal of analytical toxicology*, vol. 21, no. 6, pp. 482-485, 1997.
- [٤٠] C. A. Stan, "Stan 19-1981," *Codex Alimentarius Commission: Fats, Oils & Related Products By Codex Alimentarius Commission-Codex Standard for Edible Fats and Oils not Covered by Individual Standards (CODEX STAN 19-1981, Rev. 2-1999)*, 2015.
- [٤١] G. Wolf, "σ-Tocopherol: an Efficient Protector of Lipids against Nitric Oxide—initiated Peroxidative Damage," *Nutrition Reviews*, vol. 55, no. 10, pp. 376-378, 1997.
- [٤٢] N. Balasundram, K. Sundram, and S. Samman, "Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses," *Food Chemistry*, vol. 99, no. 1, pp. 191-203, 2006/01/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042>.
- [٤٣] E. Frankel, "The Oily Press Lipid Library: Lipid Oxidation," ed: PJ Barnes and Associates, Bridgwater, UK.٢٠٠٥ ,
- [٤٤] N. Z. F. Regulation, "General standard for edible fats and edible oils," *A consolidation of the food regulations*, 1984.

- [۴۵] C. Alimentarius, "Codex standard for edible fats and oils not covered by individual standards," *Codex stan*, vol. 19 ,p. 1981, 1999.
- [۴۶] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, and R. Saurel, "Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview," *Food Research International*, vol. 40, no. 9, pp. 1107-1121, 2007/11/01/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.07.004>.
- [۴۷] S. M. Jafari and D. J. McClements, "Chapter One - Nanotechnology Approaches for Increasing Nutrient Bioavailability," in *Advances in Food and Nutrition Research*, vol. 81, F. Toldrá Ed.: Academic Press ,۲۰۱۷ ,pp. 1-30.
- [۴۸] S. Chatterjee and Z. M. A. Judeh, "Impact of encapsulation on the physicochemical properties and gastrointestinal stability of fish oil," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 65, pp. 206-213, 2016/01/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.010>.
- [۴۹] G. A. Reineccius, "The Spray Drying of Food Flavors," *Drying Technology*, vol. 22, no. 6, pp. 1289-1324, 2004/06/01 2004, doi: 10.1081/drt-120038731.
- [۵۰] S. M. Jafari, E. Assadpoor, Y. He, and B. Bhandari, "Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying," *Drying technology*, vol. 26, no. 7, pp. 816-835, 2008.
- [۵۱] S. Abbasi, "Challenges towards characterization and applications of a novel hydrocolloid: Persian gum," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 28, pp. 37-45, 2017/03/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.03.001>.
- [۵۲] C. J. Beristain and E. I. Vernon-Carter, "Studies on the Interaction of Arabic (Acacia senegal) and Mesquite (Prosopis juliflora) Gum as Emulsion Stabilizing Agents for Spray-Dried Encapsulated Orange Peel Oil," *Drying Technology*, vol. 13, no. 1-2, pp. 455-461, 1995/01/01 1995, doi: 10.1080/07373939508916965.
- [۵۳] R. Buffo and G. Reineccius, "Optimization of gum acacia/modified starch/maltodextrin blends for the spray drying of flavors," *Perfumer & flavorist*, vol. 25, no. 4, pp. 45-54, 2000.
- [۵۴] S. Krishnan, A. C. Kshirsagar, and R. S. Singhal, "The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent," *Carbohydrate Polymers*, vol. 62, no. 4, pp. 309-315, 2005/12/14/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.03.020>.
- [۵۵] A. M. Bakowska-Barczak and P. P. Kolodziejczyk, "Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation," *Industrial Crops and Products*, vol. 34, no. 2, pp. 1301-1309, 2011/09/01/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.002>.
- [۵۶] D. T. Piorkowski and D. J. McClements, "Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications," *Food Hydrocolloids*, vol. 42, pp. 5-41, 2014/12/15/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.07.009>.
- [۵۷] U. Klinkesorn, P. Sophanodora, P. Chinachoti, and D. J. McClements, "Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin," *Food Research International*, vol. 37, no. 9, pp. 851-859, 2004/01/01/ 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.05.001>.
- [۵۸] E. Assadpour, Y. Maghsoudlou, S.-M. Jafari, M. Ghorbani, and M. Aalami, "Optimization of folic acid nano-emulsification and encapsulation by maltodextrin-whey protein double emulsions," *International Journal of*

- Biological Macromolecules*, vol. 86, pp. 197-207, 2016/05/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.064>.
- [۵۹] F. Tamjidi, M. Shahedi, J. Varshosaz, and A. Nasirpour, "Nanostructured lipid carriers (NLC): A potential delivery system for bioactive food molecules," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 19, pp. 29-43, 2013/07/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.03.002>.
- [۶۰] S. M. Jafari, M. Fathi, and I. Mandala, "Chapter 13 - Emerging product formation," in *Food Waste Recovery*, C. M. Galanakis Ed. San Diego: Academic Press, 2015, pp. 293-317.
- [۶۱] M.-L. Briuglia, C. Rotella, A. McFarlane, and D. A. Lamprou, "Influence of cholesterol on liposome stability and on in vitro drug release," *Drug Delivery and Translational Research*, vol. 5, no. 3, pp. 231-242, 2015/06/01 2015, doi: 10.1007/s13346-015-0220-8.
- [۶۲] A. Faridi Esfanjani and S. M. Jafari, "Biopolymer nano-particles and natural nano-carriers for nano-encapsulation of phenolic compounds," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 146, pp. 532-543, 2016/10/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.06.053>.
- [۶۳] C. Arpagaus, "Nano spray dryer B-90: literature review and applications," *Büchi Inf Bull*, vol. 63, no. 8, 2011.
- [۶۴] J. R. Ruiz, E. V. Ortiz, and M. C. Segura, "Encapsulation of vegetable oils as source of omega-3 fatty acids for enriched functional foods," *Critical reviews in food science and nutrition*, vol. 57, no. 7, pp. 1423-1434, 2017.
- [۶۵] J. Rodríguez, M. J. Martín, M. A. Ruiz, and B. Clares, "Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives," *Food Research International*, vol. 83, pp. 41-59, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.032>.
- [۶۶] M. Vinceković, M. Viskić, S. Jurić, J. Giacometti, D. Bursać Kovačević, P. Putnik, F. Donsì, F. J. Barba, and A. Režek Jambrak, "Innovative technologies for encapsulation of Mediterranean plants extracts," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 69, pp. 1-12, 2017/11/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.001>.
- [۶۷] S. T. Khalili, A. Mohsenifar, M. Beyki, S. Zhavah, T. Rahmani-Cherati, A. Abdollahi, M. Bayat, and M. Tabatabaei, "Encapsulation of Thyme essential oils in chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antimicrobial activity against *Aspergillus flavus*," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 60, no. 1, pp. 502-508, 2015/01/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.07.054>.
- [۶۸] K. Raemdonck, J. Demeester, and S. De Smedt, "Advanced nanogel engineering for drug delivery," *Soft Matter*, vol. 5, no. 4, pp. 707-715, 2009.
- [۶۹] L. Chen and M. Subirade, "Chitosan/ β -lactoglobulin core-shell nanoparticles as nutraceutical carriers," *Biomaterials*, vol. 26, no. 30, pp. 6041-6053, 2005/10/01/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.011>.
- [۷۰] A. Baxter, M. Dillon, K. D. Anthony Taylor, and G. A. F. Roberts, "Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 14, no. 3, pp. 166-169, 1992/06/01/ 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80007-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80007-8).
- [۷۱] A. K. Singla and M. Chawla, "Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects - an update," *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 53, no. 8, pp. 1047-1067, 2001/08/01 2001, doi: 10.1211/0022357011776441.

- [٧٢] Y. Kato, H. Onishi, and Y. Machida, "Application of chitin and chitosan derivatives in the pharmaceutical field," *Current Pharmaceutical Biotechnology*, vol. 4, no. 5, pp. 303-309, 2003.
- [٧٣] O. Skaugrud and E. Onsoyen, "Metal Recovery Using Chitosan," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology JCTBDC*, vol. 49, no. 4, 1990.
- [٧٤] T. Chandy and C. P. Sharma, "Chitosan-as a Biomaterial," *Biomaterials, Artificial Cells and Artificial Organs*, vol. 18, no. 1, pp. 1-24, 1990/01/01 1990, doi: 10.3109/107311990009117286.
- [٧٥] H. S. Kas, "Chitosan: Properties, preparations and application to microparticulate systems," *Journal of Microencapsulation*, vol. 14, no. 6, pp. 689-711, 1997/01/01 1997, doi: 10.3109/02652049709006820.
- [٧٦] I. G. Needleman and F. C. Smales, "In vitro assessment of bioadhesion for periodontal and buccal drug delivery," *Biomaterials*, vol. 16, no. 8, pp. 617-624, 1995/01/01/ 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)93859-C](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)93859-C).
- [٧٧] L.-Y. Wang, Y.-H. Gu, Q.-Z. Zhou, G.-H. Ma, Y.-H. Wan, and Z.-G. Su, "Preparation and characterization of uniform-sized chitosan microspheres containing insulin by membrane emulsification and a two-step solidification process," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 50, no. 2, pp. 126-135, 2006/07/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.006>.
- [٧٨] M. A. Pujana, L. Pérez-Álvarez, L. C. Cesteros Iturbe, and I. Katime, "Water dispersible pH-responsive chitosan nanogels modified with biocompatible crosslinking-agents," *Polymer*, vol. 53, no. 15, pp. 3107-3116, 2012/07/06/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.05.022>.
- [٧٩] N. Dogan and T. H. McHugh, "Effects of Microcrystalline Cellulose on Functional Properties of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose Microcomposite Films," *Journal of Food Science*, vol. 72, no. 1, pp. E016-E022, 2007/01/01 2007, doi: 10.1111/j.1750.3841.00067.0.237-x.
- [٨٠] E. S. K. Tang, M. Huang, and L. Y. Lim, "Ultrasonication of chitosan and chitosan nanoparticles," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 265, no. 1, pp. 103-114, 2003/10/20/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(03\)00035-8](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(03)00035-8).
- [٨١] L. Richert, F. Boulmedais, P. Lavalle, J. Mutterer, E. Ferreux, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel, and C. Picart, "Improvement of Stability and Cell Adhesion Properties of Polyelectrolyte Multilayer Films by Chemical Cross-Linking," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 2, pp. 284-294, 2004/03/01 2004, doi: 10.1021/bm0342281.
- [٨٢] D. J. McClements, "Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance," *Soft Matter*, vol. 7, no. 6, pp. 2297-2316, 2011.
- [٨٣] C.-Y. Lin and L.-W. Chen, "Comparison of fuel properties and emission characteristics of two- and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods," *Fuel*, vol. 87, no. 10, pp. 2154-2161, 2008/08/01/ 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.017>.
- [٨٤] O. Behrend, K. Ax, and H. Schubert, "Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 77-85, 2000/04/01/ 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(99\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(99)00029-2).
- [٨٥] K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, K. Machida, S. Takeda, K. Tamamitsu, and M. Atobe, "Highly clear and transparent nanoemulsion preparation under surfactant-free conditions using tandem acoustic

- emulsification," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 20, pp. 5765-5767, 2011.
- [^{٨٦}] P. Becher, "Emulsion applications," *Emulsions: Theory and Practice*, pp. 429-459, 2001.
- [^{٨٧}] E. J. Windhab, M. Dressler, K. Feigl, P. Fischer, and D. Megias-Alguacil, "Emulsion processing—from single-drop deformation to design of complex processes and products," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 8, pp. 2101-2113, 2005/04/01/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.12.003>.
- [^{٨٨}] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, no. 1, pp. 21-41, 2002/03/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0).
- [^{٨٩}] B. Binks and S. Lumsdon, "Effects of oil type and aqueous phase composition on oil–water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 13, pp. 2959-2967, 2000.
- [^{٩٠}] B. Binks and S. Lumsdon, "Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size ", *Langmuir*, vol. 17, no. 15, pp. 4540-4547, 2001.
- [^{٩١}] Y. Zhang, B. Su, S. Ramakrishna, and C. Lim, "Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable UHMWPEO-doped chitosan solution system," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 1, pp. 136-141, 2008.
- [^{٩٢}] X .Song, Y. Yang, J. Liu, and H. Zhao, "PS colloidal particles stabilized by graphene oxide," *Langmuir*, vol. 27, no. 3, pp. 1186-1191, 2011.
- [^{٩٣}] D. Yu, Z. Lin, and Y. Li, "Octadecenylsuccinic anhydride pickering emulsion stabilized by γ -methacryloxy propyl trimethoxysilane grafted montmorillonite," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 422, pp. 100-109, 2013/04/05/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.032>.
- [^{٩٤}] Y. Yang, Z. Fang, X. Chen, W. Zhang, Y. Xie, Y .Chen, Z. Liu, and W. Yuan, "An overview of Pickering emulsions: solid-particle materials, classification, morphology, and applications," *Frontiers in pharmacology*, vol. 8, p. 287, 2017.
- [^{٩٥}] X. Yang, E. Bakaic, T. Hoare, and E. D. Cranston, "Injectable polysaccharide hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals: morphology, rheology, degradation, and cytotoxicity," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 12, pp. 4447-4455, 2013.
- [^{٩٦}] J. Wu and G.-H. Ma, "Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference," *Small*, vol. 12, no. 34, pp. 4633-4648, 2016/09/01 2016, doi: 10.1002/sml.201600877.
- [^{٩٧}] S. Fujisawa, E. Togawa, and K. Kuroda, "Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 18, no. 1, pp. 959-971, 2017/12/31 2017, doi: 10.1080/14686996.2017.1401423.
- [^{٩٨}] U. Klinkesorn, "The Role of Chitosan in Emulsion Formation and Stabilization," *Food Reviews International*, vol. 29, no. 4, pp. 371-393, 2013/10/02 2013, doi: 1.٨٧٥٥٩١٢٩/٢.١٣/٨١٨.١٣/٠/١.٠٨.
- [^{٩٩}] H. Liu, C. Wang, S. Zou, Z. Wei, and Z. Tong, "Simple, reversible emulsion system switched by pH on the basis of chitosan without any hydrophobic modification," *Langmuir*, vol. 28, no. 30, pp. 11017-11024, 2012.
- [^{١٠٠}] M. H .Asfour, H. Elmotasem, D. M. Mostafa, and A. A. A. Salama, "Chitosan based Pickering emulsion as a promising approach for topical application of rutin in a solubilized form intended for wound healing: In vitro and in vivo

- study," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 534, no. 1, pp. 325-338, 2017/12/20/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.044>.
- [١٠١] D. Wu, L. Zhu, Y. Li, X. Zhang, S. Xu, G. Yang, and T. Delair, "Chitosan-based Colloidal Polyelectrolyte Complexes for Drug Delivery :A Review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 238, p. 116126, 2020/06/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116126>.
- [١٠٢] M. Atarian, A. Rajaei, M. Tabatabaei, A. Mohsenifar, and H. Bodaghi, "Formulation of Pickering sunflower oil-in-water emulsion stabilized by chitosan-stearic acid nanogel and studying its oxidative stability," *Carbohydrate Polymers*, vol. 210, pp. 47-55, 2019/04/15/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.008>.
- [١٠٣] C. Anandharamakrishnan, *Spray drying techniques for food ingredient encapsulation*. John Wiley & Sons, 2015.
- [١٠٤] K. Masters, "Drying of droplets/sprays," *Spray drying handbook*, pp. 309-351, 1991.
- [١٠٥] A. B. D. Nandiyanto and K. Okuyama, "Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges," *Advanced Powder Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 1-19, 2011/01/01/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.09.011>.
- [١٠٦] K. Okuyama, M. Abdullah, I. Wuled Lenggoro ,and F. Iskandar, "Preparation of functional nanostructured particles by spray drying," *Advanced Powder Technology*, vol. 17, no. 6, pp. 587-611, 2006/01/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1163/156855206778917733>.
- [١٠٧] R. Murugesan and V. Orsat, "Spray Drying for the Production of Nutraceutical Ingredients—A Review," *Food and Bioprocess Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 3-14, 2012/01/01 2012, doi: 10.1007/s11947-011-0638-z.
- [١٠٨] S. A. Mahdavi, S. M. Jafari, M. Ghorbani, and E. Assadpoor, "Spray-drying microencapsulation of anthocyanins by natural biopolymers: A review," *Drying technology*, vol. 32, no. 5, pp. 509-518, 2014.
- [١٠٩] C. Arpagaus, D. Rütli, and M. Meuri, "Enhanced solubility of poorly soluble drugs via spray drying," *Drug Delivery Strategies for Poorly Water-Soluble Drugs*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 551-585, 2013.
- [١١٠] T. Wong and P. John, "Advances in spray drying technology for nanoparticle formation," *Handbook of Nanoparticles*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 1-16, 2٠١٥
- [١١١] L. Mao, Y. H. Roos, C. G. Biliaderis, and S. Miao, "Food emulsions as delivery systems for flavor compounds: A review," *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 57, no. 15, pp. 3173-3187, 2017/10/13 2017, doi: 10.1080/10408398.2015.١٠٩٨٥٨٩.
- [١١٢] C. M. Asensio, A. J. Paredes, M. P. Martin, D. A. Allemandi, V. Nepote, and N. R. Grosso, "Antioxidant Stability Study of Oregano Essential Oil Microcapsules Prepared by Spray-Drying," *Journal of Food Science*, vol. 82, no. 12, pp. 2864-2872 ,٢٠١٧٠١/١٢/٢٠١٧ ,doi: 10.1111/1750-3841.13951.
- [١١٣] M. Basha, A. H. Salama, and S. El Awdan, "Reconstitutable spray dried ultra-fine dispersion as a robust platform for effective oral delivery of an antihyperlipidemic drug," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 532, no. 1, pp. 478-490, 2017/10/30/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.09.033>.

- [١١٤] D.-J. Jang, E. J. Jeong, H.-M. Lee, B.-C. Kim, S.-J. Lim, and C.-K. Kim, "Improvement of bioavailability and photostability of amlodipine using redispersible dry emulsion," *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 28, no. 5, pp. 405-411, 2006/08/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2006.04.013>.
- [١١٥] C. Vega and Y. H. Roos, "Invited Review: Spray-Dried Dairy and Dairy-Like Emulsions—Compositional Considerations," *Journal of Dairy Science*, vol. 89, no. 2, pp. 383-401, 2006/02/01/ 2006, doi: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(06\)72103-8](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(06)72103-8).
- [١١٦] H. C. F. Carneiro, R. V. Tonon, C. R. F. Grosso, and M. D. Hubinger, "Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials," *Journal of Food Engineering*, vol. 115, no. 4, pp. 443-451, 2013/04/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.033>.
- [١١٧] K. L. Christensen, G. P. Pedersen, and H. G. Kristensen, "Preparation of redispersible dry emulsions by spray drying," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 212, no. 2, pp. 187-194, 2001/01/16/ 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(00\)00596-2](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(00)00596-2).
- [١١٨] A. M. Goula and K. G. Adamopoulos, "Effect of Maltodextrin Addition during Spray Drying of Tomato Pulp in Dehumidified Air: II. Powder Properties," *Drying Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 726-737, 2008/05/12 2008, doi: 10.1080/07347390701400000.
- [١١٩] J. M. G. da Costa, S. V. Borges, A. A. C. T. Hijo, E. K. Silva, G. R. Marques, M. Â. Cirillo, and V. M. d. Azevedo, "Matrix structure selection in the microparticles of essential oil oregano produced by spray dryer," *Journal of Microencapsulation*, vol. 30, no. 8, pp. 717-727, 2013/12/01 2013, doi: 10.3109/02652048.2013.778909.
- [١٢٠] R. V. d. B. Fernandes, S. V. Borges, and D. A. Botrel, "Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil," *Carbohydrate Polymers*, vol. 101, pp. 524-532, 2014/01/30/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.083>.
- [١٢١] I. Katouzian and S. M. Jafari, "Nano-encapsulation as a promising approach for targeted delivery and controlled release of vitamins," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 53, pp. 34-48, 2016/07/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.05.002>.
- [١٢٢] H.-K. Chan and P. C. L. Kwok, "Production methods for nanodrug particles using the bottom-up approach," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 63, no. 6, pp. 406-416, 2011/05/30/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.011>.
- [١٢٣] M. Bowen, R. Turok, and Y.-F. Maa, "Spray Drying of Monoclonal Antibodies: Investigating Powder-Based Biologic Drug Substance Bulk Storage," *Drying Technology*, vol. 31, no. 13-14, pp. 1441-1450, 2013/10/26 2013, doi: 10.1080/07373937.2013.796968.
- [١٢٤] H. Brandenberger and B. Labortechnik, "Development of a novel high-performance Cyclone to increase the Yield in a Mini Spray Dryer," *Best@ Buchi Evaporation Inf Bull*, vol. 27, 2003.
- [١٢٥] C. Arpagaus and M. Meuri, "Laboratory scale Spray drying of inhalable particles: a review," in *Respiratory Drug Delivery*, 2010, vol. 2, pp. 469-476 .
- [١٢٦] X. Li, N. Anton, C. Arpagaus, F. Bellesteix, and T. F. Vandamme, "Nanoparticles by spray drying using innovative new technology: The Büchi

- Nano Spray Dryer B-90," *Journal of Controlled Release*, vol. 147, no. 2, pp. 304-310, 2010/10/15/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.07.113>.
- [127] K. Schmid, C. Arpagaus, and W. Friess, "Evaluation of the Nano Spray Dryer B-90 for pharmaceutical applications," *Pharmaceutical Development and Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 287-294, 2011/08/01 2011, doi: 10.3109/10837450.2010.485320.
- [128] A. Büchi Labortechnik, "Nano Spray Dryer B-90 Brochure, Flawil, Switzerland, 11592236 en 1012," ed, 2010.
- [129] S. H. Lee, D. Heng, W. K. Ng, H.-K. Chan, and R. B. H. Tan, "Nano spray drying: A novel method for preparing protein nanoparticles for protein therapy," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 403, no. 1, pp. 192-200, 2011/01/17/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.10.012>.
- [130] C. Arpagaus, "A Novel Laboratory-Scale Spray Dryer to Produce Nanoparticles," *Drying Technology*, vol. 30, no. 10, pp. 1113-1121, 2012/08/01 2012, doi: 10.1080/07373937.2012.686949.
- [131] A. L. Feng, M. A. Boraey, M. A. Gwin, P. R. Finlay, P. J. Kuehl, and R. Vehring, "Mechanistic models facilitate efficient development of leucine containing microparticles for pulmonary drug delivery," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 409, no. 1, pp. 156-163, 2011/05/16/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.02.049>.
- [132] T. H. Smouse, "Factors affecting oil quality and stability," *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*, pp. 17-36, 1995.
- [133] E. A. Coppin and O. A. Pike, "Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 78, no. 1, pp. 13-18, 2001/01/01 2001, doi: 10.1007/s11746-001-0212-4.
- [134] F. Shahidi and Y. Zhong, "Lipid oxidation and improving the oxidative stability," *Chemical society reviews*, vol. 39, no. 11, pp. 4067-4079, 2010.
- [135] F. D. Gunstone, J. L. Harwood, and A. J. Dijkstra, *The lipid handbook with CD-ROM*. CRC press, 2007.
- [136] J. Kinsella, "Food components with potential therapeutic benefits: the n-3 polyunsaturated fatty acids of fish oils," *Food technology (USA)*, 1986.
- [137] R. J. Hamilton and J. B. Rossell, "Analysis of oils and fats," Elsevier Applied Science Publishers, 1986 .
- [138] S. E. Hill, "Comparison: Measuring Oxidative Stability," *Inform*, vol. 5, pp. 104-109, 1994.
- [139] K. Warner, E. N. Frankel, and T. L. Mounts, "Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 66, no. 4, pp. 558-564, 1989/04/01 1989, doi: 10.1007/bf02885448.
- [140] C. K. Cross, "Oil stability: A DSC alternative for the active oxygen method," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 47, no. 6, pp. 229-230, 1970/06/01 1970, doi: 10.1007/bf02638879.
- [141] S. M. Dyszel, "Characterization of macadamia nuts by differential scanning calorimetry for country of origin," *Thermochimica Acta*, vol. 166, pp. 291-300, 1990.
- [142] S. M. Dyszel, "Characterization of peanuts by DSC for country of origin," *Thermochimica Acta*, vol. 226, pp. 265-274, 1993.

- [١٤٣] E. Kaisersberger, "DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils," *Thermochimica Acta*, vol. 151, pp. 83-90, 1989/09/25/ 1989, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85339-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85339-0).
- [١٤٤] C. P. Tan and I. A. Nehdi, "DSC analysis of vegetable oils: Relationship between thermal profiles and chemical composition," in *Differential Scanning Calorimetry*: CRC Press, 2014, pp. 22-45.
- [١٤٥] E. Chiavaro, *Differential scanning calorimetry: Applications in fat and oil technology*. CRC Press, 2014.
- [١٤٦] M. Odlyha, "Characterisation of aged paint films by differential scanning calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 134, pp. 85-90, 1988/10/01/ 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)85221-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)85221-3).
- [١٤٧] R. L. Hassel, "Thermal analysis: An alternative method of measuring oil stability," *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 53, no. 5, pp. 179-181, 1976/05/01 1976, doi: 10.1007/bf02633299.
- [١٤٨] L. L. Yu, K. K. Zhou, and J. Parry, "Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils," *Food Chemistry*, vol. 91, no. 4, pp. 723-729, 2005/08/01/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.044>.
- [١٤٩] R. Abuzaytoun and F. Shahidi, "Oxidative stability of flax and hemp oils," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 83, no. 10, pp. 8٨٦١-٨٨٥٦, ٢٠٠٦٠١/١٠/٢٠٠٦ doi: 10.1007/s11746-006-5037-7.
- [١٥٠] A. T. Girgih, C. C. Udenigwe, and R. E. Aluko, "Reverse-phase HPLC Separation of Hemp Seed (*Cannabis sativa* L.) Protein Hydrolysate Produced Peptide Fractions with Enhanced Antioxidant Capacity," *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 68, no. 1, pp. 39-46, 2013/03/01 2013, doi: 10.1007/s11130-013-0340-6.
- [١٥١] S.-S. Teh and J. Birch, "Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 30, no. 1, pp. 26-31, 2013/05/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.01.004>.
- [١٥٢] M. Crimaldi, S. Faugno, M. Sannino, and L. Ardito, "Optimization of hemp seeds (*Canapa sativa* L.) oil mechanical extraction," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 58, pp. 373-378, 2017.
- [١٥٣] A. Rajaei, M. Hadian, A. Mohsenifar, T. Rahmani-Cherati, and M. Tabatabaei, "A coating based on clove essential oils encapsulated by chitosan-myristic acid nanogel efficiently enhanced the shelf-life of beef cutlets," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 14, pp. 137-145, 2017/12/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.10.005>.
- [١٥٤] B. R. Shah, Y. Li, W. Jin, Y. An, L. He, Z. Li, W. Xu, and B. Li, "Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation," *Food Hydrocolloids*, vol. 52, pp. 369-377, 2016/01/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.015>.
- [١٥٥] J. Xie, Y. Luo, Y. Chen, Y. Liu, Y. Ma, Q. Zheng, P. Yue, and M. Yang, "Redispersible Pickering emulsion powder stabilized by nanocrystalline cellulose combining with cellulosic derivatives," *Carbohydrate Polymers*, vol. 213, pp. 128-137, 2019/06/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.064>.
- [١٥٦] E. Hosseini, A. Rajaei, M. Tabatabaei, A. Mohsenifar, and K. Jahanbin, "Preparation of Pickering Flaxseed Oil-in-Water Emulsion Stabilized by

- Chitosan-Myristic Acid Nanogels and Investigation of Its Oxidative Stability in Presence of Clove Essential Oil as Antioxidant," *Food Biophysics*, pp. 1-13, 2019.
- [١٥٧] A. F. Esfanjani, S. M. Jafari, E. Assadpoor, and A. Mohammadi, "Nano-encapsulation of saffron extract through double-layered multiple emulsions of pectin and whey protein concentrate," *Journal of Food Engineering*, vol. 165, pp. 149-155, 2015/11/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.022>.
- [١٥٨] P. J. Rao and H. Khanum, "A green chemistry approach for nanoencapsulation of bioactive compound – Curcumin," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 65, pp. 695-702, 2016/01/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.070>.
- [١٥٩] T. Wang, Q. Hu, M. Zhou, J. Xue, and Y. Luo, "Preparation of ultra-fine powders from polysaccharide-coated solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers by innovative nano spray drying technology," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 511, no. 1, pp. 219-222, 2016/09/10/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.07.005>.
- [١٦٠] Y. Esparza, T.-D. Ngo, and Y. Boluk, "Preparation of powdered oil particles by spray drying of cellulose nanocrystals stabilized Pickering hempseed oil emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 598, p. 124823, 2020/08/05/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124823>.
- [١٦١] E. Rudnik, A. Szczucinska, H. Gwardiak, A. Szulc, and A. Winiarska, "Comparative studies of oxidative stability of linseed oil," *Thermochimica Acta*, vol. 370, no. 1, pp. 135-140, 2001/04/04/ 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00781-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00781-4).
- [١٦٢] C. P. Tan, Y. B. Che Man, J. Selamat, and M. S. A. Yusoff, "Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods," *Food Chemistry*, vol. 79, no. 3, pp. 385-389, 2002/03/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00272-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00272-2).
- [١٦٣] B. Qi, Q. Zhang, X. Sui, Z. Wang, Y. Li, and L. Jiang, "Differential scanning calorimetry study—Assessing the influence of composition of vegetable oils on oxidation," *Food Chemistry*, vol. 194, pp. 601-607, 2016/03/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.148>.
- [١٦٤] A. Guimarães-Inácio, C. R. L. Francisco, V. M. Rojas, R. d. S. Leone, P. Valderrama, E. Bona, F. V. Leimann, A. A. C. Tanamati, and O. H. Gonçalves, "Evaluation of the oxidative stability of chia oil-loaded microparticles by thermal, spectroscopic and chemometric methods," *LWT*, vol. 87, pp. 498-506, 2018/01/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.09.031>.
- [١٦٥] X.-G. Chen, C. M. Lee, and H.-J. Park, "O/W Emulsification for the Self-Aggregation and Nanoparticle Formation of Linoleic Acid Modified Chitosan in the Aqueous System," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 51, no. 10, pp. 3135-3139, 2003/05/01 2003, doi: 10.1021/jf0208482.
- [١٦٦] Y. Nomura, M. Ikeda, N. Yamaguchi, Y. Aoyama, and K. Akiyoshi, "Protein refolding assisted by self-assembled nanogels as novel artificial molecular chaperone," *FEBS Letters*, vol. 553, no. 3, pp. 271-276, 2003/10/23 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(03\)01028-7](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(03)01028-7).
- [١٦٧] Y. Ma, Y. Yang, J. Xie, J. Xu, P. Yue, and M. Yang, "Novel nanocrystal-based solid dispersion with high drug loading, enhanced dissolution, and

- bioavailability of andrographolide," *International journal of nanomedicine*, vol. 13, p. 3763, 2018.
- [١٦٨] S. Westland, "Review of the CIE system of colorimetry and its use in dentistry," *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, vol. 15, pp. S5-S12, 2003.
- [١٦٩] R. D. Paravina, *Esthetic color training in dentistry*. Mosby.٢٠٠٤ ,
- [١٧٠] R. D. Paravina, G. Majkic, F. H. Imai, and J. M. Powers, "Optimization of Tooth Color and Shade Guide Design," *Journal of Prosthodontics*, <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2007.00189.x> vol. 16, no. 4, pp. 269-276, 2007/07/01 2007, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2007.00189.x>.
- [١٧١] T. D. Parker, D. A. Adams, K. Zhou, M. Harris, and L. Yu, "Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-pressed Edible Seed Oils," *Journal of Food Science*, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2.٠٠٣tb09632.x> vol. 68, no. 4, pp. 1240-1243, 2003/05/01 2003, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09632.x>.
- [١٧٢] V. Mikulcová, V. Kašpárková, P. Humpolíček, and L. Buňková, "Formulation, characterization and properties of hemp seed oil and its emulsions," *Molecules*, vol. 22, no. 5, p. 700, 2017.
- [١٧٣] C. Leizer, D. Ribnicky, A. Poulev, S. Dushenkov, and I. Raskin, "The Composition of Hemp Seed Oil and Its Potential as an Important Source of Nutrition," *Journal of Nutraceuticals, Functional & Medical Foods*, vol. 2, no. 4, pp. 35-53, 2000/12/01 2000, doi: 10.1300/J133v02n04_04.
- [١٧٤] t. N. Z. F. Regulation, "General standard for edible fats and edible oils," *A consolidation of the food regulations*, 1984.
- [١٧٥] R. S. Hosseini and A. Rajaei, "Potential Pickering emulsion stabilized with chitosan-stearic acid nanogels incorporating clove essential oil to produce fish-oil-enriched mayonnaise," *Carbohydrate Polymers*, vol. 241, p. 116340, 2020/08/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.1.١٦٣٤٠>.
- [١٧٦] N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones, and D. Weller, "FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 266, no. 1, pp. 178-184, 2003/10/01/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)0.٤-٠٤٦٩](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)0.٤-٠٤٦٩).
- [١٧٧] F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies*. John Wiley & Sons, 2005.
- [١٧٨] Y. Shahparast, M. Eskandani, A. Rajaei, and A. Y. Khosroushahi, "Preparation, Physicochemical Characterization and Oxidative Stability of Omega-3 Fish Oil/ α -Tocopherol-co-Loaded Nanostructured Lipidic Carriers," *Advanced pharmaceutical bulletin*, vol. 9, no. 3, p. 393, 2019.
- [١٧٩] A. Nasti, N. M. Zaki, P. De Leonardis, S. Ungphaiboon, P. Sansongsak, M. G. Rimoli, and N. Tirelli, "Chitosan/TPP and chitosan/TPP-hyaluronic acid nanoparticles: systematic optimisation of the preparative process and preliminary biological evaluation," *Pharmaceutical research*, vol. 26, no. 8, pp. 1918-1930, 2009.
- [١٨٠] J. Lee, C. Lee, T. H. Kim, E. S. Lee, B. S. Shin, S.-C. Chi, E.-S. Park, K. C. Lee, and Y. S. Youn, "Self-assembled glycol chitosan nanogels containing palmityl-acylated exendin-4 peptide as a long-acting anti-diabetic inhalation system," *Journal of Controlled Release*, vol. 161, no. 3, pp. 728-734, 2012/08/10/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.05.029>.
- [١٨١] F. Maggi, S. Ciccarelli, M. Diociaiuti, S. Casciardi, and G. Masci, "Chitosan nanogels by template chemical cross-linking in polyion complex micelle nanoreactors," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 10, pp. 3499-3507, 2011.

- [١٨٢] G. Harrison, G. Franks, V. Tirtaatmadja, and D. Boger, "Suspensions and polymers-Common links in rheology," *Korea-Australia Rheology Journal*, vol. 11, no. 3, pp. 197-218, 1٩٩٩
- [١٨٣] B. Katzbauer, "Properties and applications of xanthan gum," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, no. 1, pp. 81-84, 1998/01/03/ 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00180-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00180-8).
- [١٨٤] E. Hosseini, A. Rajaei, M. Tabatabaei, A. Mohsenifar, and K. Jahanbin, "Preparation of Pickering Flaxseed Oil-in-Water Emulsion Stabilized by Chitosan-Myristic Acid Nanogels and Investigation of Its Oxidative Stability in Presence of Clove Essential Oil as Antioxidant," *Food Biophysics*, vol. 15, no. , pp. 216-228, 2020/06/01 2020, doi: 10.1007/s11483-019-09612-z.
- [١٨٥] X. Zhang, J. Guan, R. Ni, L. C. Li, and S. Mao, "Preparation and Solidification of Redispersible Nanosuspensions," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 103, no. 7, pp. 2166-2176 ,٢٠١٤ /٠١/٠٧/٢٠١٤ ,doi: <https://doi.org/10.1002/jps.24015>.
- [١٨٦] C. Arpagaus, A. Collenberg, D. Rütli, E. Assadpour, and S. M. Jafari, "Nano spray drying for encapsulation of pharmaceuticals," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 546, no. 1, pp. 19 ,٢٠١٨ /٣٠/٠٧/٢٠١٨ ,٢١٤-٤ doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.05.037>.
- [١٨٧] H. Bunjes, *Characterization of solid lipid nano-and microparticles*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- [١٨٨] M. I Ré, "MICROENCAPSULATION BY SPRAY DRYING," *Drying Technology* ,vol. 16, no. 6, pp. 1195-1236, 1998/01/01 1998, doi: 10.1080/07373939808917460.
- [١٨٩] O. A. Caparino, J. Tang, C. I. Nindo, S. S. Sablani, J. R. Powers, and J. K. Fellman, "Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine ‘Carabao’ var.) powder," *Journal of Food Engineering*, vol. 111, no. 1, pp. 135-148, 2012/07/01/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.010>.
- [١٩٠] M. Ravi, S. Song, J. Wang, R. Nadimicherla, and Z. Zhang, "Preparation and characterization of biodegradable poly(ε-caprolactone)-based gel polymer electrolyte films," *Ionics*, vol. 22, no. 5, pp. 661-670, 2016/05/01 2016, doi: 10.1007/s11581-015-1586-9.
- [١٩١] R. G. K. Lekshmi, M. Rahima, N. S. Chatterjee, C. S. Tejpal, K. K. Anas, K. V .Vishnu, K. Sarika, K. K. Asha, R. Anandan, and M. Suseela, "Chitosan – Whey protein as efficient delivery system for squalene: Characterization and functional food application," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 135, pp. 855-863 ,٢٠١٩ /١٥/٠٨/٢٠١٩ ,doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.153>.
- [١٩٢] S. I. Martínez-Monteagudo, M. D. Saldaña, and J. J. Kennelly, "Kinetics of non-isothermal oxidation of anhydrous milk fat rich in conjugated linoleic acid using differential scanning calorimetry," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 107, no. 3, pp. 973-981, 2012.
- [١٩٣] M. Ulkowski, M. Musialik, and G. Litwinienko, "Use of Differential Scanning Calorimetry To Study Lipid Oxidation. 1. Oxidative Stability of Lecithin and Linolenic Acid," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 23, pp. 9073-9077, 2005/11/01 2005, doi: 10.1021/jf051289c.
- [١٩٤] T. A. Pereira and N. P. Das, "The effects of flavonoids on the thermal autoxidation of palm oil and other vegetable oils determined by differential

- scanning calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 165, no. 1, pp. 129-137, 1990/07/30/ 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80212-H](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80212-H).
- [^{١٩٥}] B. Kowalski, "Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats .DSC studies," *Thermochimica Acta*, vol. 184, no. 1, pp. 49-57, 1991/07/17/ 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80134-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80134-5).
- [^{١٩٦}] B. Kowalski, K. Ratusz, D. Kowalska, and W. Bekas, "Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 106, no. 3, pp. 165-169, 2004/03/01 2004, doi: 10.1002/ejlt.200300915.
- [^{١٩٧}] M. C. Otálora, J. G. Carriazo, L. Iturriaga, M. A. Nazareno, and C. Osorio, "Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*Opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents," *Food Chemistry*, vol. 187, pp. 174-181, 2015/11/15/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.090>.

Abstract

The main objectives of this study were to encapsulate hempseed oil using different chitosan nanogels and to investigate the morphology, particle size and oxidative stability of the powders produced. In the first stage, chitosan-palmitic acid, chitosan-stearic acid and chitosan-oleic acid nanogels were prepared. The results of the ATR spectra showed a successful binding between chitosan and palmitic, stearic and oleic fatty acids. Also, the particle size and zeta potential of chitosan-palmitic, chitosan-stearic and chitosan-oleic nanogels were 395.2, 462.2 and 475.7 nm and 31.8, 43.4 and 47.8 mV, respectively. These results showed that with increasing the chain length as well as the unsaturation of the fatty acid, the particle size and the zeta potential of the nanogel increased. Then, Hempseed oil was encapsulated with spray drying method using different nanogels based on chitosan and maltodextrin with equal weight ratios. Scanning electron microscopy images showed the size of the dried powders ranged from 139 nm to 455.3 μ m. The results of X-ray diffraction analysis revealed that hempseed oil encapsulated with chitosan-palmitic acid nanogel wall material with maltodextrin had better crystallinity compared to other walls. The results of differential scanning calorimetric analysis showed that the oxidative stability of hempseed oil increased with the encapsulation. Also, hempseed oil encapsulated with chitosan-stearic acid nanogel/maltodextrin had the highest oxidative stability. Color characteristics of encapsulated powders were determined by L^* values (from 61.89 61 ± 11.62 to 71.46 ± 11.57), a^* (from -1.44 ± 0.80 to 0.08 ± 0.67) and b^* (from 3.05 ± 0.65 to 7.54 ± 1.09) which showed that different wall materials were able to cover the greenish color of hemp seed oil acceptably.

Keywords: Nanogel, Hempseed oil, encapsulation, Pickering emulsion, Oxidative stability



Faculty of Agriculture
M.Sc. Thesis in Food Industry

Investigation of physical properties of encapsulated hempseed oil powder
with chitosan wall material by spray drying method

By: Behnam Ebrahimi

Supervisor:
Dr. Ahmad Rajaei

Advisor:
Dr. Mohammad Hadi Movahednejad

January 2021