

Investigating the factors affecting the stability of emulsions stabilized by nanoparticles and their application in food industries

Fatemeh Heidari Dalfard¹, Sedighe Tavasoli², Seid Mahdi Jafari^{3,4*}

¹Department of Food Science and Technology, University of Jiroft, Kerman, Iran

²Department of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

³Department of Food Materials & Process Design Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: smjafari@gau.ac.ir

⁴Halal Research Center of IRI, Iran Food and Drug Administration, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

Article Info

Article type:
Research Full Paper

Article history:
Received: 2024-5-21
Revised: 2024-8-23
Accepted: 2024-9-15

Keywords:
Pickering emulsion
Nanoparticle
Stability mechanism
Food application

ABSTRACT

In recent years, researchers have focused on Pickering emulsions, which are stabilized by both hydrophilic and hydrophobic solid nanoparticles. These emulsions offer greater stability and environmental compatibility compared to traditional emulsions. This increased compatibility is largely due to the potential use of stabilizing nanoparticles derived from biological sources, such as protein nanoparticles. Additionally, the irreversible adsorption of colloidal particles at the water-oil interface creates a physical barrier that prevents the collision and interaction of dispersed phase droplets, greatly enhancing the physicochemical stability of Pickering emulsions. The effectiveness of these solid particles in stabilizing emulsions depends on their wettability and shape. Additionally, factors like the type of oil, particle concentration, proportion of each phase, and the sequence in which ingredients are added during emulsion preparation all play a role in determining the stability of the resulting Pickering emulsions. Colloidal particles utilized in stabilizing Pickering emulsions can be derived from different inorganic and organic sources. These particles come in various shapes and sizes based on their origin and how they are produced. Recently, there has been a growing concern about the health impacts of non-edible particles and a rising public interest in natural products. To address this, there has been a significant effort towards developing Pickering emulsions that are stabilized with edible particles. Organic nanoparticles can be prepared using a wide range of natural polymers like polysaccharids and proteins, which have garnered special attention for their biodegradable and biocompatible properties. This has led researchers to focus more on using these particles to stabilize Pickering emulsions in the food industry. In food industry applications, Pickering emulsions can be utilized to create oleogels from the emulsion systems. This allows the transformation of liquid oils with low viscosity into a gel or structured emulsion with a high internal phase, serving as a solid fat substitute. Additionally, they can be used for developing active packaging by incorporating bioactive compounds like antioxidants

or antimicrobials into packaging films for a controlled release during the food storage period. Moreover, these emulsion systems show great promise for developing functional products. This is because, along with water and oil components of the emulsion, the stabilizing particles can also serve as carriers for hydrophilic or hydrophobic bioactive compounds. Such emulsions, characterized by high physicochemical stability, can function effectively as an encapsulation system for bioactive compounds, enhancing both their stability and bioavailability. This review aims to investigate the stabilization mechanism, factors influencing the stability of Pickering emulsions, and the nanoparticles utilized as stabilizers. It also explores the applications of Pickering emulsions in the food industry.

Cite this article: Heidari Dalfard, F., Tavasoli, S., Jafari, S. M. 2024. Investigating the factors affecting the stability of emulsions stabilized by nanoparticles and their application in food industries.

Food Processing and Preservation Journal, 16(3), 19-54.



"Authors retain the copyright and full publishing rights"

DOI: 10.22069/fppj.2024.22467.1814

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



بررسی عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پایدار شده با نانو ذرات و کاربرد آن‌ها در صنایع غذایی

فاطمه حیدری دلفارد^۱، صدیقه توسلی^۲، سیدمهدی جعفری^{۳*}

^۱ استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه جیرفت، کرمان، ایران

^۲ دانش‌آموخته دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران .

^۳ استاد، گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران، رایانامه: smjafari@gau.ac.ir

^۴ مرکز تحقیقات حلال جمهوری اسلامی ایران، سازمان غذا و داروی ایران، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی-پژوهشی تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۰۱ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۵ واژه‌های کلیدی: امولسیون پیکرینگ نانوذره مکانیسم پایداری کاربرد غذایی	امولسیون‌های پایدار شده با نانوذرات جامد آب دوست و آب گریز که به آن‌ها امولسیون‌های پیکرینگ نیز گفته می‌شود، در سال‌های اخیر، به علت پایداری و سازگاری بیشتر آن‌ها با محیط زیست در مقایسه با امولسیون‌های معمولی، مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. سازگاری بیشتر این نوع سامانه‌های امولسیونی با محیط زیست، به امکان بالاتر بکارگیری نانو ذرات پایدارکننده با منشأ زیستی مانند نانو ذرات پروتئینی مربوط می‌شود. همچنین جذب برگشت‌ناپذیر ذرات کلئیدی در سطح مشترک آب و روغن، با ایجاد ممانعت کننده فیزیکی مانع از برخورد و تماس گویچه‌های فاز پراکنده و در نتیجه افزایش قابل توجه پایداری فیزیکوشیمیایی امولسیون‌های پیکرینگ می‌گردد. کارایی پایدارکنندگی ذرات جامد عمدتاً به قابلیت ترشوندگی و مورفولوژی آن‌ها بستگی دارد. عوامل مهم دیگری مانند ماهیت روغن، غلظت ذرات، کسر حجمی فازهای تشکیل دهنده و ترتیب افزودن مواد اولیه طی آماده‌سازی امولسیون بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ حاصل مؤثر می‌باشند. ذرات کلئیدی مورد استفاده در تولید و پایداری سازی امولسیون‌های پیکرینگ از منابع مختلف غیرآلی و آلی به دست می‌آیند. این ذرات بسته به ماهیت و روش تولید طیف وسیعی از شکل و اندازه را شامل می‌شوند. به دلیل نگرانی در مورد اثرات نامطلوب ذرات غیرخوراکی بر سلامت و افزایش آگاهی و علاقه عمومی به محصولات با منشأ طبیعی، در سال‌های اخیر، توسعه امولسیون‌های پیکرینگ پایدارشده با ذرات خوراکی اهمیت قابل توجهی یافته است. طیف وسیعی از پلیمرهای طبیعی می‌توانند به منظور تهیه نانوذرات آلی مورد استفاده قرار گیرند. در این رابطه، پلیمرهای طبیعی به دلیل ویژگی‌هایی همچون زیست تخریب‌پذیری و زیست سازگاری به‌طور ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. ازاین‌رو در سال‌های اخیر تلاش محققان به‌سوی استفاده از این ذرات جهت پایداری امولسیون‌های پیکرینگ مورد استفاده در صنعت غذا رونق بیشتری یافته است. ازجمله کاربردهای امولسیون‌های پیکرینگ در صنعت غذا می‌توان به استفاده از امولسیون‌های

پیکرینگ برای توسعه فناوری تولید اولئوژل بر پایه امولسیون و متعاقباً تبدیل روغن مایع با ویسکوزیته پایین به ژلی نرم یا امولسیون با فاز داخلی بالا و بکارگیری آن به عنوان جایگزین چربی و همچنین توسعه بسته‌بندی‌های فعال با وارد ساختن ترکیبات زیست‌فعال مانند ترکیبات ضد اکسایشی یا ضد میکروب در فرمولاسیون فیلم‌های بسته‌بندی و رهایش کنترل شده آن‌ها طی دوره نگهداری محصولات غذایی اشاره کرد. همچنین این سامانه‌های امولسیونی یک استراتژی امیدوارکننده برای توسعه محصولات عملگرا می‌باشند؛ زیرا علاوه بر فازهای آب و روغن امولسیون، ذرات پایدارکننده نیز می‌توانند به عنوان حامل ترکیبات زیست‌فعال عمل کنند. این نوع امولسیون‌ها با پایداری فیزیکوشیمیایی بالا، می‌توانند به عنوان یک سامانه ریزپوشانی برای ترکیبات زیست‌فعال به کاررفته و همچنین پایداری و قابلیت زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها را بهبود بخشند. این مقاله مروری به معرفی، تشریح مکانیسم پایداری، عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ و نانوذرات مورد استفاده به عنوان پایدارکننده امولسیون‌های پیکرینگ و کاربرد امولسیون‌های پیکرینگ در صنعت غذا می‌پردازد.

استناد: حیدری دلفارد، فاطمه؛ توسلی، صدیقه؛ جعفری، سیدمهدی. (۱۴۰۳). بررسی عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پایدار شده با نانو ذرات و کاربرد آن‌ها در صنایع غذایی. *فرآوری و نگهداری مواد غذایی*، ۱۶ (۳)، ۵۴-۱۹



"حق نشر و حقوق کامل انتشار برای نویسندگان محفوظ است"

DOI: 10.22069/fppj.2024.22467.1814

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

امولسیون به مخلوط پایدار دو یا چند مایع غیرقابل امتزاج در یکدیگر گفته می‌شود که به کمک عوامل امولسیون‌کننده، یکی از مایعات به صورت گویچه‌های کوچک در مایع دیگر پخش شده باشد. سیستم‌های امولسیونی کاربرد گسترده‌ای در صنعت غذا دارند. به عنوان مثال، محصولاتمانند کره، بستنی، سس‌ها و فراورده‌های گوشتی را نمی‌توان بدون سیستم‌های امولسیونی تولید کرد (۱). از انواع سیستم‌های امولسیونی می‌توان به امولسیون‌های ساده آب در روغن یا روغن در آب، امولسیون‌های دو یا چندگانه آب در روغن در آب یا روغن در آب در روغن و همچنین نانو و میکرو امولسیون‌ها و در نهایت امولسیون‌های پیکرینگ اشاره نمود.

تشکیل امولسیون یک فرایند دینامیک و غیرخود به خودی می‌باشد که برای پراکنده ساختن یکی از مایعات به صورت گویچه‌های کوچک در فاز پیوسته نیاز به مقدار قابل توجهی انرژی مکانیکی دارد. از جمله روش‌های تولید امولسیون می‌توان به تکان دادن ساده، مخلوط کردن با سیستم‌های روتور-استاتور، تزریق مایع از طریق غشاها، متخلخل، هموژنایزهای فشار بالا و ژراتورهای فراصوت اشاره نمود. برای شکستن یک گویچه به اندازه‌های کوچک‌تر، شکل قطره باید تغییر یابد و این تغییر در طول اعمال نیروی برشی یا هم زدن رخ می‌دهد. قابل ذکر است، ویژگی‌های امولسیون بسته به فاکتورهای مختلف مانند دما، سرعت هم زدن، زمان و فشار قابل تغییر است. به طور کلی برای تشکیل امولسیون اختلاط ناپذیری فازهای امولسیون، هم زدن به منظور پراکنده ساختن یک مایع در مایع دیگر و وجود امولسیفایرها ضروری می‌باشند (۲).

فرایندهای مختلفی می‌توانند موجب ناپایداری فیزیکوشیمیایی امولسیون‌ها طی دوره نگهداری و در

نهایت شکسته شدن آن‌ها گردند. از جمله فرایندهای ناپایدارکننده می‌توان به تفکیک گرانشی^۱ اشاره نمود. در این نوع ناپایداری گویچه‌های فاز پراکنده تحت نیروی گرانش یا نیروی گریز از مرکز تجمع یافته و به تدریج لایه‌ای غلیظ را در بالای نمونه امولسیون تشکیل می‌دهند. بر اساس قانون استوکس سه روش برای جلوگیری از این پدیده وجود دارد که عبارتند از: کاهش میانگین اندازه گویچه‌های فاز پراکنده، کاهش اختلاف دانسیته فازهای امولسیون و افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته. لازم به ذکر است پدیده خامه‌ای شدن در امولسیون‌های روغن در آب رایج‌تر است، درحالی‌که امولسیون‌های آب در روغن تمایل بیشتری به ته‌نشینی دارند.

انبوهش^۲، نوع دیگری از ناپایداری است که در سیستم‌های امولسیونی مشاهده می‌شود. این ناپایداری زمانی رخ می‌دهد که دافعه کافی برای دور نگه داشتن گویچه‌های فاز پراکنده از هم وجود نداشته باشد تا بر جاذبه واندروالس غلبه کند. در نتیجه گویچه‌ها بدون تغییر ماهیت به یکدیگر متصل می‌شوند. در این نوع ناپایداری عموماً ادغام گویچه‌ها جهت تشکیل گویچه بزرگ‌تر رخ نداده؛ در نتیجه کاهش سطحی وجود ندارد. در صورتی‌که نزدیک شدن دو یا چند گویچه فاز پراکنده منجر به تشکیل گویچه بزرگ‌تر گردد، این پدیده برگشت‌ناپذیر در هم آمیختن^۳ نامیده می‌شود. این ناپایداری به صورت جزئی یا کامل رخ می‌دهد. در حالت جزئی اتصال گویچه‌ها منجر به تشکیل قطره بزرگ‌تر نمی‌گردد؛ درحالی‌که حالت کامل ممکن است حتی به معکوس شدن فاز بیانجامد. مهم‌ترین ویژگی این نوع ناپایداری، افزایش اندازه گویچه‌های فاز پراکنده و کاهش سطح است.

¹ Creaming or Sedimentation

² Flocculation

³ Coalescence

نوع دیگر ناپایداری امولسیون رسیدگی استوالد^۱ است. این ناپایداری بیشتر در امولسیون‌های با توزیع اندازه گسترده گویچه‌های فاز پراکنده رخ می‌دهد. برخورد بین گویچه‌ها به ایجاد یک گویچه کوچک‌تر و بزرگ‌تر منجر می‌شود. گویچه‌های کوچک‌تر تشکیل شده یا در فاز پیوسته حل شده و یا در سطح فاز پیوسته قرار می‌گیرند. برگشت فاز نیز فرایندی است که طی آن امولسیون روغن در آب به امولسیون آب در روغن و یا بالعکس تبدیل می‌شود. این ناپایداری به دلایل مختلفی از جمله متبلور شدن چربی در امولسیون، تغییر شکل هندسی مولکول فعال‌کننده سطحی در سیستم‌های امولسیونی رخ می‌دهد (۳، ۴). به‌طور کلی هریک از فرایندهای نام‌برده می‌تواند منجر به جدایی فازهای امولسیون و یا تخریب ساختار آن گردد؛ لذا توسعه سیستم‌های امولسیون پایدار در برابر هریک از این ناپایداری‌ها نیازی ضروری جهت افزایش کاربرد آن‌ها در محصولات مختلف، به‌ویژه محصولات غذایی می‌باشد.

امولسیون‌های معمول پایدار شده با سورفکتانت‌ها یا ماکرو مولکول‌های آمفی‌فیل با حلالیت خوب (پروتئین‌ها یا پلی‌ساکاریدها) معمولاً از نظر ترمودینامیکی پایداری بالایی نداشته و تمایل به دو فاز شدن طی دوره نگهداری دارند (۵، ۶). در سال‌های اخیر، کاربرد امولسیون‌های پیکرینگ توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. برخلاف امولسیون‌های معمول پایدار شده با امولسیفایرهای مولکولی، پیکرینگ امولسیون‌های پایدار شده با ذرات کلوئیدی آلی یا غیرآلی، پایداری بالاتری را در برابر پدیده‌های انعقاد و رسیدگی استوالد، نشان می‌دهند (شکل ۱) (۷، ۸). دلیل اصلی این تفاوت با توجه به مکانیسم متمایز پایداری‌شوندگی آن‌ها توضیح داده می‌شود. پایداری‌سازی امولسیون‌های معمول عمدتاً با

ترکیبی از تثبیت الکتروستاتیک، کاهش کشش بین سطحی و تثبیت فضایی با کمک سورفکتانت‌ها یا ماکرومولکول‌های محلول انجام می‌شود. جذب سطحی امولسیفایرها در سطح مشترک آب و روغن در این سیستم‌های امولسیونی معمولاً برگشت‌پذیر است. در امولسیون‌های پیکرینگ ذرات جذب شده در سطح مشترک آب و روغن مانع فیزیکی را ایجاد کرده که می‌تواند مانع از برخورد و تماس گویچه‌های فاز پراکنده شود. قابل‌ذکر است، جذب این ذرات کلوئیدی در سطح مشترک برگشت‌ناپذیر می‌باشد. به دلیل جذب ذرات، امولسیون‌های پیکرینگ بار سطحی بیشتر و سطوح مشترک از ضخامت بالاتری نسبت به امولسیون‌های معمولی برخوردار می‌باشند (۹).

ذرات کلوئیدی باقابلیت بالای پایداری‌کنندگی برای امولسیون‌های پیکرینگ باید دارای ویژگی‌های مشخصی باشند: (۱) آن‌ها باید به‌طور نسبی توسط هر دو فاز آب و روغن قابلیت ترشوندگی داشته‌باشند. (۲) بار سطحی آن‌ها نباید خیلی بالا باشد، در غیر این صورت به دلیل اثرات دافعه الکتروستاتیک قادر نیستند به‌طور قوی در سطح مشترک جذب شوند. (۳) نانوذرات باید از اندازه‌ای کوچک‌تر از اندازه گویچه‌های روغن برخوردار باشند (۱۰، ۱۱).

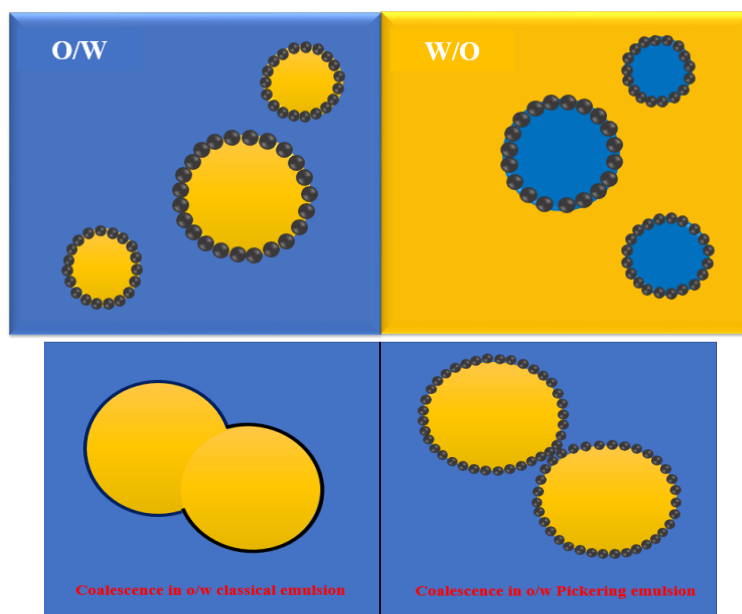
قابلیت ترشوندگی و اندازه ذرات دو عامل اصلی مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ می‌باشند. با توجه به آب‌گریزی ذرات، امولسیون‌های پیکرینگ ساده را می‌توان به دو نوع اصلی روغن در آب (O/W) و آب در روغن (W/O) تقسیم کرد (۱۲). قابلیت تر شدن مناسب و اندازه ذرات باعث می‌شود ذرات به‌طور برگشت‌ناپذیر به سطح مشترک آب و روغن جذب شده و با ایجاد یک ممانعت فضایی از تجمع گویچه‌های فاز پراکنده جلوگیری کنند. بعلاوه، امولسیون‌های پیکرینگ به دلیل عدم بکارگیری سورفکتانت‌ها به‌عنوان دوستدار محیط‌زیست در نظر

¹ Ostwald ripening

که می‌توان از امولسیون‌های پیکرینگ برای تحویل ترکیبات مغذی مانند کورکومین و هیسپریدین استفاده کرد. علاوه بر این، برخی از مواد زیست فعال مانند کریستال‌های کورکومین را می‌توان به‌طور مستقیم به‌عنوان پایدارکننده امولسیون‌های پیکرینگ مورد استفاده قرارداد (۱۴). با توسعه امولسیون‌های پیکرینگ در سال‌های اخیر، کاربردهای بیشتری از این سیستم‌های امولسیون‌ی مانند جایگزین‌های چربی، پوشش‌های خوراکی و غیره ارائه شده است که در ادامه بحث خواهند شد. در این بررسی، اصول اولیه مربوط به امولسیون‌های پیکرینگ مانند مکانیسم پایداریشوندگی و عوامل مؤثر بر آن مورد بحث واقع شد. علاوه بر این به نانوذرات مورد استفاده جهت پایداریسازی امولسیون‌های پیکرینگ و همچنین کاربرد امولسیون‌های پیکرینگ اشاره می‌شود.

گرفته می‌شوند؛ که در کاربردهای غذایی، این مزیت حائز اهمیت بوده و موجب افزایش ایمنی و در نتیجه مقبولیت محصول از دید مصرف‌کننده می‌گردد. در این راستا، تنها امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با ذرات با درجه خوراکی، قابل استفاده در فرمولاسیون محصولات غذایی می‌باشند (۱۳). ذرات با درجه خوراکی عمدتاً شامل ذرات پلی ساکاریدی، پروتئینی، فلاونوئیدی و کریستال‌های چربی می‌شوند. لازم به ذکر است، برخی از این ذرات دارای ویژگی‌های مطلوب جهت تولید و پایداریسازی امولسیون‌های پیکرینگ نبوده و نیاز به برخی اصلاحات برای رسیدن به عملکرد مطلوب دارند.

امولسیون‌های پیکرینگ با پایداری عالی و قابلیت خوراکی محدوده کاربرد وسیعی دارند. یکی از کاربردهای اصلی امولسیون‌های پیکرینگ، تحویل مواد زیست فعال است. بسیاری از مطالعات تأیید کرده‌اند



شکل ۱- شکل بالا: امولسیون‌های پیکرینگ آب در روغن و روغن در آب؛ شکل پایین: تفاوت پایداری امولسیون پیکرینگ با امولسیون متداول در مقابل ناپایداری کوآلوسنس.

Figure 1. Top schematic: Pickering water-in-oil (W/O) and oil-in-water (O/W) emulsions; Bottom schematic: Comparison of stability between Pickering emulsions and classical emulsions regarding coalescence.

مکانیسم پایدارشوندگی امولسیون‌های پیکرینگ: خواص امولسیون می‌تواند بدون تغییر باقی بماند که این ویژگی به‌عنوان "پایداری امولسیون" شناخته می‌شود. با این حال، از آنجایی که امولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند، خواص آن‌ها در طول زمان تغییر خواهد کرد. بی‌ثباتی سیستم‌های امولسیونی می‌تواند تحت تأثیر مکانیسم‌های مختلفی رخ دهد. قطرات با چگالی بیشتر از فاز پیوسته تمایل به ته‌نشین شدن^۱ و تشکیل یک لایه در کف امولسیون دارند. در مقابل قطرات با چگالی کمتر نسبت به فاز پیوسته، تمایل به بالا رفتن و تشکیل لایه‌ای از قطرات در بالای امولسیون دارند که در این حالت خامه‌ای شدن^۲ رخ می‌دهد (۱۳، ۱۴).

در مقایسه با امولسیفایرهای رایج و امولسیون‌های پایدار شده توسط آن‌ها، امولسیون‌های پیکرینگ از پایداری فیزیکی شیمیایی بالاتری برخوردار می‌باشند (شکل ۱، تصویر شماتیک پایین). این پایداری بالا به واسطه جذب برگشت‌ناپذیر ذرات جامد باقابلیت مرطوب‌شوندگی مناسب، تشکیل لایه محافظ سخت و ایجاد سطوح مشترک (روغن/آب) قابل کنترل بوده که امکان ریزپوشانی، انتقال و رهایش کنترل شده ترکیبات زیست‌فعال را نیز فراهم می‌سازند. پایداری بالاتر امولسیون‌های پیکرینگ در برابر ناپایداری‌هایی مانند رسیدگی استوالد و ادغام مزیت فوق‌العاده آن‌ها نسبت به امولسیون‌های معمولی بوده که به‌کارگیری آن‌ها را در تولید محصولات متنوع با شرایط مختلف امکان‌پذیر می‌سازد (۱۵، ۱۶).

به‌طورکلی چندین عامل را می‌توان در ایجاد پایداری فوق‌العاده سیستم‌های امولسیونی پیکرینگ مؤثر دانست؟ $(C_{0.5\theta})$ (مثلاً ۱) و π^2 نسبتاً ΔF_{ads} ای اتصال ذرات جامد به سطوح مشترک که موجب جذب تقریباً

دائمی آن‌ها در سطح گویچه‌های فاز پراکنده می‌گردد؛ ایجاد ممانعت فضایی محدودکننده حرکت ذرات در لایه؛ وجود فشار مؤثره در فیلم مایع مانع تخریب فیلم نازک و اثر رئولوژیکی فیلم که بر نشت آن تأثیرگذار است (۱۷). در عمل، علاوه بر موارد اشاره شده، تشکیل شبکه ذرات در فضای بین گویچه‌های فاز غیرپیوسته نیز می‌تواند عامل مؤثر دیگری بر پایدارسازی بالای امولسیون‌های پیکرینگ باشد.

عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ: کارایی پایدارکنندگی ذرات جامد عمدتاً به ترشوندگی و مورفولوژی آن‌ها بستگی دارد. پارامترهای مهم دیگر شامل ماهیت روغن، غلظت ذرات، کسر حجمی فازهای تشکیل‌دهنده و ترتیب افزودن مواد اولیه طی آماده‌سازی امولسیون می‌باشند.

خاصیت ترشوندگی: جذب یک ذره در فصل مشترک آب و روغن به‌شدت تحت تأثیر قابلیت ترشوندگی آن است که به زاویه تماس (θ) آن در فصل مشترک بستگی دارد؛ لذا ترشوندگی ذرات در فصل مشترک آب و روغن نوع امولسیون پیکرینگ (w/o یا o/w) را نیز تعیین خواهد کرد (۱۸). طبق قانون بانکروفت^۳ ذرات با ماهیت آب دوست (دارای زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه) و آب گریز (دارای زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه) به ترتیب برای پایدارسازی امولسیون‌های روغن در آب و آب در روغن مناسب می‌باشند. ذراتی که به‌طور کامل در فازهای آب یا روغن تر شوند، در این فازها پراکنده مانده و قادر به تشکیل سیستم امولسیونی پایدار نمی‌باشند (شکل ۲) (۱۸، ۱۹). انرژی مورد نیاز برای حذف یک ذره از سطح مشترک آب و روغن توسط معادله زیر به دست می‌آید:

۲ شعاع ذرات، σ کشش سطحی در حد واسط آب و روغن است. برای ذرات با زاویه تماس متوسط انرژی

¹ Sedimentation

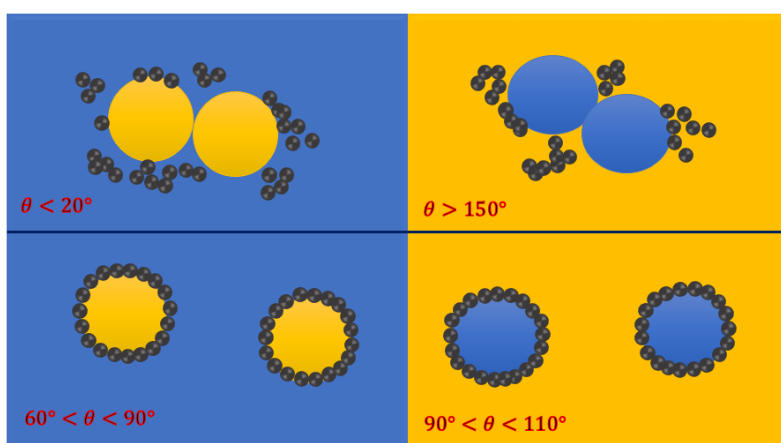
² Creaming

³ Bancroft rule

مشترک در بالاترین حد خود قرار خواهد داشت. به‌طورکلی اتصال برگشت ناپذیر ذرات در فصل مشترک زمانی اتفاق می‌افتد که زاویه تماس بین ۳۰ تا ۱۵۰ درجه باشد؛ که در آن انرژی مورد نیاز برای ذرات جهت جداسازی بسیار بیشتر از انرژی براونی است (۲۱).

جداسازی بسیار بیشتر از انرژی حرارتی است و جذب ذرات در سطح مشترک آب و روغن برگشت‌ناپذیر است (۲۰).

مطالعات نشان داده‌اند که امولسیون‌های پیکرینگ زمانی به پایداری بهینه دست می‌یابند که ذرات ترشوندگی متوسطی از خود نشان دهند. در این شرایط انرژی لازم برای جدا شدن یک ذره از فصل



شکل ۲- تاثیر قابلیت ترشوندگی بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ.

Figure 1. The effect of wettability on the stability of Pickering emulsions.

امولسیون‌های پیکرینگ ایفا می‌کنند. قابل ذکر است که شکل ذرات می‌تواند با تغییر ترشوندگی ذرات و تأثیر بر برهم‌کنش بین ذرات همجوار، تأثیر عمیقی بر پایداری‌سازی این سیستم‌های امولسیونی داشته باشد (۲۳).

ذرات کروی گسترده‌ترین ذرات کلوئیدی مورد مطالعه بوده و عمدتاً شامل سه نوع می‌باشند: (۱) ذرات کروی معدنی مانند نانوذرات سیلیکا، تیتانیوم دی‌اکسید، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و کلسیم کربنات (۲) ذرات کروی آلی مانند پلی استایرن و کیتوزان (۳) ذرات بیوژنیک مانند گرانول نشاسته، پروتئین زئین، آب‌پنیر و لاکتوفرین. پیشرفت‌های صورت گرفته در تحقیقات علمی، تنوع سورفکتانت-

به‌طورکلی کارایی نانوذرات به‌عنوان پایدارکننده به میزان زیادی به خاصیت ترشوندگی آن‌ها بستگی دارد و این ویژگی به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر آب‌گریزی ذرات قرار دارد (۹). خاصیت ترشوندگی نانوذرات را می‌توان با اصلاح سطح نانوذرات تنظیم کرد.

شکل نانوذرات: ذرات جامد را می‌توان بر اساس شکل آن‌ها به دو نوع اصلی طبقه‌بندی کرد: کروی منظم و غیرکروی با مورفولوژی ناهمسان (میله‌ای، دیسکی، مکعبی و لوله‌ای) (۲۲). شکل ذرات کلوئیدی پایدارکننده تحت تأثیر عواملی مانند منشأ، خواص، ساختارها و روش‌های آماده‌سازی آن‌ها تعیین می‌گردد. شکل‌های مختلف نانوذرات منجر به تفاوت در چگالی، انرژی جذب ذرات و نیروهای مویرگی می‌شود که همگی نقش مهمی در پایداری‌سازی

های کلوئیدی مانند ذرات بیضوی^۱، دایمر^۲، میله‌ای^۳ و ذرات ورقه‌ای^۴ شکل را گسترش داده است.

نوع و مورفولوژی ذرات جامد می‌تواند ویژگی‌های امولسیون پیکرینگ را تعدیل کند. به‌طور خاص شکل ذرات بر رفتار آن‌ها در سطح مشترک و در نتیجه توانایی آن‌ها در پایداری امولسیون مؤثر است. انرژی دفع ذرات با شکل‌های مختلف به پارامترهای مختلفی بستگی دارد؛ برای مثال برای ذرات کروی به کشش سطحی، شعاع نانوذرات و زاویه تماس بستگی دارد؛ درحالی‌که برای ذرات میله‌ای به طول، قطر و ماهیت آب‌دوست یا آب‌گریزی^۵ آن‌ها بستگی دارد (۷، ۲۳). ذرات میله‌ای مانند نانولوله‌های کربن و نانوکریستال‌های سلولز، به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان سورفکتانت‌های کلوئیدی برای پایداری امولسیون‌های پیکرینگ تهیه و به کار گرفته شدند (۲۲، ۲۴).

ذرات دایمر از دو حباب مجزا تشکیل شده‌اند و بسته به اندازه دو حباب ممکن است شکلی شبیه به دمبل یا شبیه به قارچ نشان دهند. برای مثال، ذرات دایمر آمفی‌فیل با یک حباب آب‌گریز پلی استایرن و حباب آب‌دوست سیلیکا می‌توانند به‌طور موفقیت‌آمیزی امولسیون‌های آب در روغن را پدیدار سازند. ذرات ورقه‌ای اساساً دوبعدی بوده و سورفکتانت‌های مناسبی برای امولسیون‌های پیکرینگ می‌باشند. از ذرات ورقه‌ای می‌توان به اکسیدهای گرافن، خاک رس لاپونیت و هیدروکسیدهای دولایه اشاره نمود. از آنجایی‌که ذرات ورقه‌ای عمدتاً دارای بار سطحی می‌باشند، عملکرد آن‌ها در تشکیل امولسیون و پایداری به‌شدت تحت تأثیر

الکترولیت‌ها و pH قرار می‌گیرد. اضافه کردن الکترولیت‌ها یا تغییر مقدار pH می‌تواند پتانسیل زتا ذرات ورقه‌ای را کاهش داده که جذب آن‌ها را بر سطح مشترک و در نتیجه تشکیل و پایداری امولسیون را تسهیل می‌کند.

اندازه نانوذرات: اندازه نانوذرات، دو ویژگی کلیدی پایداری و اندازه گویچه‌های فاز پراکنده امولسیون پیکرینگ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ذرات کوچک‌تر تمایل به جذب سریع‌تر در فصل مشترک آب و روغن دارند و هنگام الحاق قطرات پراکنده مانند یک مانع قوی عمل می‌کنند. این رفتار نانوذرات به جلوگیری از الحاق قطرات و پایداری امولسیون کمک می‌کند (۲۵). با این حال، مطالعات نشان می‌دهد که حفظ اندازه ذرات در محدوده خاصی برای دستیابی به بهترین پایداری ضروری است. به عبارت دیگر، ذرات جامد با اندازه خیلی بزرگ یا خیلی کوچک ممکن است اثر منفی بر پایداری امولسیون داشته باشند. برای مثال، امولسیون‌های پیکرینگ پدیدار شده با نانوذرات نشاسته سیب‌زمینی و ذرت با قطر ۱۰۰ تا ۲۲۰ نانومتر در مقایسه با نمونه‌های با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر یا بیشتر از ۲۲۰ نانومتر، پایداری بهتری از خود نشان دادند (۲۶).

غلظت نانوذرات: غلظت ذرات کلوئیدی در فاز پیوسته نیز یک فاکتور مهم است که می‌تواند بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ تأثیر بگذارد. در امولسیون‌های متداول برای رسیدن به یک عملکرد خوب در پایداری امولسیون، غلظت سورفکتانت‌های مولکولی در فاز پیوسته باید بالاتر از غلظت بحرانی میسل باشد. در مقادیر بالاتر از سطح بحرانی، سورفکتانت‌های مولکولی میسل تشکیل داده و جذب سطحی آن‌ها بر سطح قطره به حداکثر مقدار خود می‌رسد. ذرات جامد که به‌عنوان سورفکتانت‌های کلوئیدی عمل می‌کنند، متفاوت از سورفکتانت‌های

¹ Ellipsoidal Particles

² Dimer particles

³ Rod-like particles

⁴ Flaky particles

⁵ Amphiphilicity

مولکولی می‌باشند. این ذرات ابتدا بر سطح گویچه‌های فاز پراکنده، به‌طور برگشت‌ناپذیری جذب شده و سطح آن‌ها را می‌پوشانند. هنگامی که غلظت ذرات پایداری‌کننده افزایش می‌یابد، ذرات اضافی ساختار شبکه‌ای را در اطراف هر گویچه تشکیل داده که ضمن جداسازی آن‌ها، با افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته، پایداری امولسیون را بهبود می‌بخشند. در غلظت پایین ذرات، امولسیون‌ها از پایداری مناسبی برخوردار نمی‌باشند؛ زیرا گویچه‌های فاز پراکنده تا حدی توسط نانوذرات پوشیده شده و به‌ندرت نانوذرات اضافی در فاز پیوسته وجود دارند (۶، ۲۷).

تأثیر غلظت ذرات بر امولسیون پیکرینگ نیز عمدتاً شامل سه فاکتور است: چگالی ذرات بر سطح گویچه‌های فاز پراکنده، اندازه گویچه‌ها و ویسکوزیته سیستم امولسیون. به‌طور کلی، چگالی ذره بر سطح گویچه تا زمانی که گویچه‌ها به‌طور کامل توسط ذرات، با افزایش غلظت ذره، پوشش داده شوند، افزایش خواهد یافت. درحالی‌که اندازه گویچه‌ها، همزمان با افزایش غلظت ذرات تا زمانی که به حداقل مقدار برسد، کاهش می‌یابد. برای یک سیستم با نسبت ثابت آب به روغن سطح کل قطرات با کاهش اندازه گویچه افزایش می‌یابد؛ بنابراین با افزایش غلظت ذرات، سطح کل که می‌تواند به‌طور کامل توسط ذرات پوشش داده شود، افزایش‌یافته و اندازه گویچه می‌تواند کاهش یابد. افزایش بیشتر در غلظت ذرات به ذرات اضافی در فاز پیوسته منجر خواهد شد که ممکن است ضمن جذب چندلایه بر روی سطح گویچه‌ها، ساختار شبکه‌ای سیمانی را تشکیل دهد که منجر به ظهور ژل‌های امولسیونی می‌گردد (۲۷).

نوع و کسر حجمی فازهای مختلف: با توجه به معادله یانگ (۱) اندازه زاویه تماس به میزان قابل‌توجهی به فاز روغنی بستگی دارد. بنابراین انتخاب نوع روغن بسیار حائز اهمیت است. تغییر

قطبیت فاز روغن با تأثیر بر اندازه زاویه تماس می‌تواند بر پایداری امولسیون اثر بگذارد. از سوی دیگر، نوع فاز پیوسته و پراکنده بر قدرت جذب ذرات در فصل مشترک آب و روغن مؤثر است. به‌طوری‌که افزایش قطبیت فاز پراکنده استفاده شده در امولسیون می‌تواند کشش بین سطحی فصل مشترک آب و روغن را کاهش داده؛ در نتیجه انرژی جداسازی ذرات از فصل مشترک آب و روغن کاهش می‌یابد. فاز آبی نیز بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ، عمدتاً با تغییر خواص ذرات، تأثیر می‌گذارد. pH های مختلف فاز آبی و قدرت‌های یونی، بار روی سطح ذرات را تغییر داده و متعاقباً بر تعامل بین ذرات جامد تأثیر می‌گذارند (۲۴).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{po} - \gamma_{pw}}{\gamma_{ow}} \quad (۱)$$

معادله یانگ: γ_{po} ، γ_{pw} و γ_{ow} به ترتیب کشش بین سطحی ذره-روغن، ذره-آب و روغن-آب می‌باشند.

جزء حجمی فازهای تشکیل‌دهنده امولسیون نیز با تأثیر بر اندازه گویچه‌های فاز پراکنده و نوع امولسیون اثر قابل‌توجهی بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ دارند. طبق نتایج پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه، با افزایش جزء حجمی روغن، اندازه گویچه‌های فاز پراکنده نیز افزایش می‌یابد. درواقع، با افزایش جزء حجمی روغن و متعاقباً کاهش جزء حجمی فاز پیوسته آبی، غلظت نانوذرات کلونی‌دی جهت پوشش سطح گویچه‌های فاز پراکنده و پایداری‌سازی لایه بین سطحی شکل‌گرفته در طول تشکیل امولسیون کاهش یافته، در نتیجه با تضعیف سد مانع‌کننده نانوذرات در سطح مشترک، امکان افزایش اندازه گویچه‌ها به دنبال کوآلوسنس ناشی از انبوهش و رسیدگی استوالد فراهم می‌گردد. از سوی دیگر، تراکم بالای گویچه‌های روغن احاطه شده توسط نانوذرات در پیکرینگ امولسیون‌های با درصد

بالای روغن و ایجاد شبکه نانوذرات بین گویچه‌های مجاور موجب کاهش توانایی حرکت آن‌ها و ارتباط بین گویچه‌ها شده و بدین ترتیب، ضمن ایجاد ساختار شبه ژل و افزایش ویسکوزیته، از فرایند ادغام گویچه‌های روغن و یا خامه‌ای شدن جلوگیری می‌کند (۲۸-۳۳). اگر چه برخی از محققین نیز به معکوس شدن فاز در نمونه‌های پیکرینگ امولسیون با افزایش جزء حجمی روغن اشاره کردند (۳۴، ۳۵).

pH و قدرت یونی: نانوذرات با ترشوندگی سطحی قابل تغییر گزینه مناسبی برای تولید امولسیون‌های روغن در آب یا آب در روغن می‌باشند. تغییرات pH، آب‌گریزی و متعاقباً ترشوندگی سطحی نانوذرات را تغییر می‌دهد؛ بنابراین از تغییر pH محلول می‌توان برای تنظیم ذرات در فصل مشترک آب و روغن استفاده و بر نوع امولسیون تأثیر گذاشت. این تغییرات تأثیر قابل توجهی را بر فعل‌وانفعالات الکتروستاتیک بین ذرات و رفتار جذب بین سطحی آن‌ها نشان داده است. این امر به نوبه خود می‌تواند منجر به پراکندگی یا انبوهش گویچه‌های فاز پراکنده گردد. وقتی مقدار pH به نقطه ایزو الکتریک می‌رسد، دافعه الکتروستاتیک بین ذرات ضعیف است و ترشوندگی در دو فاز کمتر می‌شود؛ در نتیجه، اندازه ذرات امولسیون افزایش یافته که منجر به ناپایداری آن می‌شود. برای مثال در یک مطالعه، نانوذرات نشاسته بسته به سطح pH درجات مختلفی از آب‌گریزی را نشان دادند. امولسیون‌های پیکرینگ تولید شده توسط نانوذرات مذکور، ویسکوزیته بالایی را از خود نشان داده و در سطوح pH برابر با ۱۰ و ۶ پایدار ماندند (۲۳، ۲۵).

قدرت یونی نیز یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ است و تغییرات آن تحت تأثیر تغییرات نوع و مقدار الکترولیت در فاز پیوسته امولسیون می‌باشد. تغییر قدرت یونی با تأثیر

بر بارهای سطحی و آب‌گریزی نانوذرات قادر به تغییر رفتار جذبی آن‌ها در سطح مشترک، ویژگی‌های رئولوژیکی امولسیون و متعاقباً پایداری آن است. یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که دافعه الکتروستاتیک محدود باعث می‌شود که ذرات متصل نشده به هم نزدیک شده و شبکه‌هایی بین گویچه‌ها تشکیل دهند. تصور بر این است که این شبکه‌ها دارای توانایی کافی برای جلوگیری از نزدیک شدن و ادغام گویچه‌ها بوده و به‌طور بالقوه تأثیر قابل توجهی بر افزایش ویسکوزیته و پایداری امولسیون دارند (۳۶).

انواع نانوذرات: ذرات کلئیدی مورد استفاده در تولید و پایدارسازی امولسیون‌های پیکرینگ از منابع مختلف غیرآلی (سیلیکا، هیدروکسی آپاتیت، اکسید آهن، رس و موارد دیگر) و آلی (مانند پلیمرهای آلی و بیوپلیمرهای طبیعی) به دست می‌آیند. این ذرات بسته به ماهیت و روش تولید طیف وسیعی از شکل و اندازه را شامل می‌شوند (۳۷).

نانوذرات غیر آلی: تحقیقات بسیاری بر امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات غیرآلی انجام شده است. این گروه از نانوذرات، به دلیل در دسترس‌پذیری تجاری، اندازه ذرات مختلف و کاملاً مشخص، مساحت سطح و آب‌گریزی قابل تنظیم مورد توجه می‌باشند. در مطالعات بسیاری این ذرات به‌عنوان ذرات با درجه غذایی نامبرده شده و با اطلاعات سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA^۱) و سازمان امنیت غذایی اروپا (EFSA^۲) مطابقت دارند. برای مثال به گفته FDA، سیلیکا و همچنین اشکال نامحلول سیلیکات‌ها به‌طور کلی برای استفاده مستقیم در مواد غذایی بی‌خطر شناخته می‌شوند. EFSA همچنین گزارش داده است که سیلیکات‌ها (برای مثال دی اکسید سیلیکون و آمورف) افزودنی‌های غذایی

¹ Food and Drug Administration

² European Food Safety Authority

تأیید شده در اتحادیه اروپا بوده؛ در نتیجه دی‌اکسید سیلیکون می‌تواند به‌طور ایمن در مواد غذایی به مقدار بیش از ۱۵۰۰ میلی‌گرم در روز استفاده گردد (۳۸).

نانوذرات سیلیکا دارای خواص منحصر به فردی مانند پایداری شیمیایی بالا، زیست‌سازگاری و رهایش هدفمند و کنترل شده می‌باشند. باند Si-O مسئول پایداری بالاتر این نانوذرات است. نانوذرات سیلیکا به دلیل کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، سهولت سنتز و اصلاح سطح قابل تنظیم، انتخاب‌های خوبی برای استفاده به‌عنوان حامل‌های ترکیبات زیست فعال می‌باشند. سیلیکای متخلخل شامل تعداد زیادی از منافذ خالی است؛ بنابراین می‌توان ترکیبات زیست فعال را در آن ریزپوشانی کرد. سه نوع اصلی از نانوذرات سیلیکا وجود دارد، جامد، مزومتخلخل و غیرمتخلخل. نانوذره سیلیکا به دلیل مقرون‌به‌صرفه و زیست سازگار بودن یکی از گسترده‌ترین ذرات جامد مورد مطالعه به‌عنوان امولسیفایر امولسیون‌های پیکرینگ است. قابل ذکر است، نانوذرات سیلیکای خالص دارای گروه‌های هیدروکسیل فراوان بر سطح خود بوده؛ ازاین‌رو بیش‌ازحد آب‌دوست می‌باشند؛ بنابراین نمی‌توان از آن‌ها بدون اعمال اصلاح سطح فیزیکی یا شیمیایی، به‌طور مستقیم برای پایدارسازی امولسیون‌های پیکرینگ استفاده کرد. ازجمله سایر ذرات غیرآلی دیگر که ممکن است در مواد غذایی استفاده شوند و خواص پایدارکنندگی داشته‌باشند، می‌توان به ذرات کلسیم کربنات و دی‌اکسید تیتانیوم اشاره کرد.

نانوذرات آلی: به دلیل نگرانی در مورد اثرات نامطلوب ذرات غیرخوراکی بر سلامت و افزایش آگاهی و علاقه عمومی به محصولات با منشأ طبیعی، در سال‌های اخیر، توسعه امولسیون‌های پیکرینگ پایدارشده با ذرات خوراکی اهمیت قابل توجهی یافته است (۳۹). طیف وسیعی از پلیمرهای طبیعی

می‌توانند به‌منظور تهیه نانوذرات آلی مورد استفاده قرار گیرند. در این رابطه، پلیمرهای طبیعی به دلیل ویژگی‌هایی همچون زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری به‌طور ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. ازاین‌رو در سال‌های اخیر تلاش محققان به‌سوی استفاده از این ذرات جهت پایداری امولسیون‌های پیکرینگ افزایش یافته است (۲۶). چندین نکته برای انتخاب و یا طراحی بیوذرات مناسب جهت آماده‌سازی امولسیون‌های پیکرینگ پایدار باید در نظر گرفته شود: ۱) ذرات باید توانایی پایدارسازی امولسیون برای مدت زمان مشخصی را دارا باشند؛ ۲) باید به‌طور کامل از ترکیبات طبیعی و با استفاده از روش‌های مناسب تولید شوند؛ ۳) قادر به حفظ پایداری امولسیون طی فرآوری، نگهداری و کاربردهای بعدی باشند؛ ۴) فاقد اثرات منفی بر کیفیت محصول نهایی باشند (۳۷).

انواع مختلفی از پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، لیپیدها و بیوپلیمرهای هیبریدی (ترکیبی از دو یا چند بیوپلیمر) در مطالعات مختلف استفاده و مورد بررسی قرار گرفته است (جدول ۱) (۳۸). بین ذرات خوراکی مطالعه شده، ذرات بر پایه پروتئین یا پلی‌ساکارید به دلیل اثرات بیولوژیک قابل توجه، قیمت پایین و دسترس پذیری بالاتر در طبیعت، توجه بیشتری را به خود معطوف ساخته‌اند؛ لذا در سال‌های اخیر توجه به استفاده از نانوذرات زیست تخریب‌پذیر بر پایه پروتئین/ پلی‌ساکارید در صنعت دارو و غذا با اهداف مختلف از ریزپوشانی ترکیبات زیست فعال تا تولید امولسیون‌های ساختار یافته افزایش یافته است.

در مطالعات صورت گرفته، سه روش اصلی برای تولید طیف وسیعی از ذرات بیوپلیمری بکار گرفته شده است: ۱) جداسازی از منابع طبیعی با روش‌هایی مانند انحلال، سانتریفیوژ، فیلتراسیون؛ ۲) شکستن ساختارهای بیولوژیکی ماکرو با روش‌های top-

down شامل هموژنیزاسیون، هیدرولیز و آسیاب و (۳) شکل گیری ساختارهای کلوئیدی جدید از واحدهای سازنده کوچک تر با روش های bottom-up مانند تجمع، اتصال عرضی، کریستالیزاسیون و رسوب.

ذرات کلوئیدی بر پایه پروتئین: پروتئین ها، بیوپلیمرهای آمفوفیلی هستند که به طور گسترده در فرمولاسیون های غذایی استفاده می شوند. ذرات بر پایه پروتئین، به عنوان امولسیفایرهای پیکرینگ، عمدتاً به فرم های ذرات، فیبریل ها، میکرو و نانوذلهای می باشند (۲۴). ذرات پروتئینی معمولاً به روش رسوب ضد حلال یا تیمار حرارتی آماده می شوند (۳۹). فیبریل های پروتئینی به واسطه خودآرایی پروتئین ها یا پپتیدها تشکیل می شوند (۴۰، ۴۱). تشکیل میکروژل های پروتئینی نتیجه مجموعه ای از برهمکنش های پیچیده حذف الکتروستاتیک، دنا تورا سیون حرارتی پروتئین، تجمع و تشکیل پیوندهای دی سولفیدی بین و درون پروتئینی می باشد. نانوذلهای پروتئینی نیز توسط یک روش خودآرایی مبتنی بر دنا تورا سیون حرارتی ساده یا اتصال عرضی کووالانسی آماده می گردند (۲۴، ۴۲، ۴۳). شرایط محلول و پارامترهای مرتبط با فرآوری تأثیر قابل توجهی بر مورفولوژی و ریزساختار نانوذرات حاصل دارد (۱۷). طیفی از ذرات کلوئیدی بر پایه پروتئین (مانند کازئین، پروتئین های آب پنیر، ژلاتین، پروتئین سویا، زئین، گلیادین، کافیرین و...) برای تشکیل و پایدارسازی امولسیون های پیکرینگ استفاده شده است که به برخی از آنها در ادامه اشاره می شود.

ذرات کلوئیدی بر پایه پروتئین حیوانی: یکی از پروتئین های مطرح جهت استفاده به عنوان پایدارکننده های پیکرینگ، پروتئین های آب پنیر است. پروتئین های آب پنیر محصول جانبی صنعت لبنی بوده و شامل بتا-لاکتوگلوبولین، آلفا-لاکتالبومین، آلبومین سرمی، ایمونوگلوبولین ها و پروتئین های جزئی دیگر

می باشند. این پروتئین ها به دلیل داشتن فعالیت سطحی بالا و توانایی تشکیل سطوح مشترک ویسکوالاستیک مقاوم به کوآلوسنس گویچه های امولسیون، به عنوان امولسیفایرهای طبیعی مهم محسوب می شوند (۴۴).

پروتئین های آب پنیر می توانند، از طریق برخی از فرایندها مانند حرارت دهی، تیمار با ماکروویو، خشک کردن پاششی و تیمار با فشار هیدروستاتیک بالا، به انواع ژل ها یا نانوفیبریل استفاده شوند. این ذرات انتخاب بسیار مناسبی برای پایدارسازی امولسیون های پیکرینگ حاوی ترکیبات زیست فعال می باشند (۴۵، ۴۶). به عنوان مثال، بررسی ویژگی های بین سطحی میکروژل های بتا-لاکتوگلوبولین نشان داد، میکروژل های دارای بار کمتر (در pH ۵/۶) در مقایسه با میکروژل های دارای بار بیشتر (در pH ۷/۴ و ۳/۲) توانایی تشکیل تک لایه قوی تری را در سطح مشترک دارند؛ بنابراین افزودن نمک می تواند منجر به قرارگیری متراکم تر نانوذرات در سطح مشترک گردد (۴۷). همچنین میکروژل های پروتئین آب پنیر، فرموله شده توسط حرارت دادن محلول مولکول های پروتئین آب پنیر (۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه) تحت شرایط کنترل شده pH و قدرت یونی و سپس فیلتر کردن و خشک کردن انجمادی، توانایی بالایی را برای تشکیل امولسیون های پیکرینگ پایدار در برابر انبوهش و ادغام گویچه های فاز پراکنده نشان دادند (۴۸). در مطالعه ای دیگر، ذرات ژلی پروتئین آب پنیر سنتز شده با استفاده از تیمارهای فراصوت و فشار بالای هیدروستاتیک به عنوان یک پایدارکننده پیکرینگ مؤثر استفاده شدند. حضور میکروژل آب پنیر در سطح گویچه های روغن در امولسیون های پیکرینگ موجب تأخیر در هضم لیپید گردید. این تأثیر به توانایی لایه میکروژل در جلوگیری از رسیدن لیپاز به لیپید نسبت داده شد (۴۹).

ذرات میکروژل توده‌ای شدن خودبه‌خودی را
نزدیک به pH ایزوالکتریک پروتئین از خود نشان داده
و در این شرایط، شبکه ساختار یافته‌ای از ذرات
تجمع یافته در فاز آبی، بدون ادغام گویچه‌های فاز
پراکنده

تشکیل می‌شود. ترکیب تشکیل لایه ذرات در سطح مشترک و شبکه ساختاریافته از ذرات تجمع یافته در فاز پیوسته، پایداری موثری را فراهم می‌سازد. لازم به ذکر است، سطح معینی از دانسیته بار به منظور تشکیل میکروژل و جلوگیری از توده‌ای شدن بیش از حد پروتئین و تشکیل خوشه‌های بزرگ یا ژل مورد نیاز می‌باشد (۱۷). همچنین وجود اتصالات عرضی دی سولفیدی بین مولکولی انسجام ساختاری داخلی آن‌ها را در محدوده وسیعی از pH تضمین می‌کند. فیبرهای پروتئینی نیز نقش مهمی در پایداری سازی امولسیون‌های پیکرینگ ایفا می‌کنند. گائو و همکاران (۲۰۱۷) توانایی فیبریل‌های بتا-لاکتوگلوبولین را در پایداری سازی امولسیون‌های پیکرینگ با قطر گویچه بین ۱۱ تا ۱۹ میکرومتر نشان داده و مقاومت عالی این امولسیون‌ها را در pH دور از نقطه ایزوالکتریک و در غلظت‌های مناسب فیبریل گزارش کردند (۲۶). نانوفیبریل‌های ایزوله پروتئینی آب پنیر سنتز شده از طریق گرم آبی^۱، در غلظت ۵٪ منجر به تشکیل امولسیون‌های پیکرینگ با حجم بالای فاز درونی (۹۰٪) بسیار پایدار با ساختار شبه جامد گردید. تصاویر میکروسکوپی از امولسیون نشان‌دهنده پوشش‌دهی کامل گویچه‌های روغن توسط نانوفیبریل‌ها و تشکیل یک لایه سطح مشترک چگال و ویسکوالاستیک بوده است. این مشاهده به انعطاف‌پذیری نانوفیبریل‌ها به دلیل نسبت ابعاد و قدرت مکانیکی بزرگ نسبت داده شد که قرار گرفتن بر سطح گویچه و ایجاد یک محافظت بهتر را موجب گردید (۵۰).

بسیاری از مطالعات دیگر نیز توانایی کازئین، فراوان‌ترین پروتئین شیر، را در تشکیل امولسیون پیکرینگ پایدار گزارش کردند (۵۴-۵۱). چن و همکاران (۲۰۱۹) نشان دادند که نانوزل‌های کازئین

تهیه شده به وسیله اتصال عرضی با گلو تارآلدهید می‌تواند به عنوان یک پایدارکننده مؤثر برای امولسیون پیکرینگ تغلیظ شده، بدون هرگونه افزودنی، استفاده شود. زمانی که پتانسیل سطحی این نانوزل‌ها در pH و قدرت یونی معین نزدیک به خنثی باشد، به طور موثری جذب سطح مشترک آب و روغن شده و قادر به تشکیل امولسیون پیکرینگ تغلیظ شده حتی در غلظت کم (۰/۵٪) می‌باشد (۵۳). در مطالعه‌ای در رابطه با ذرات ژلاتین، تان و همکاران (۲۰۱۷) به تأثیر قابل توجه غلظت ذرات ژلاتین بر تشکیل، ریزساختار و توزیع اندازه گویچه‌های فاز پراکنده امولسیون‌های پیکرینگ اشاره کردند (۵۵). طبق بررسی‌های انجام شده بر نانوذرات ژلاتین اتصال عرضی یافته، ساختار مولکولی ژلاتین نیز می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر اندازه گویچه‌های فاز پراکنده و پایداری امولسیون در برابر خامه‌ای شدن داشته باشد (۵۶، ۵۷). فنگ و همکاران (۲۰۱۹) نیز بیان کردند، نانوذرات ژلاتین با درجه خوراکی، توزیع اندازه ذرات محدود و قابلیت پراکنش خوب تنها در pH برابر ۱۲ قابل دستیابی است. امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با این نانو ذرات، یکنواختی و پایداری خوبی را بدون جدا شدن فاز حتی پس از ۳۰ روز نگهداری نشان دادند (۵۸).

ذرات پلیمری بر پایه پروتئین گیاهی: پروتئین‌های گیاهی به دلیل در دسترس بودن پایدار و قیمت پایین نقش مهمی را در توسعه امولسیون‌های پیکرینگ ایفا می‌کنند. بخش قابل توجه‌ای از پژوهش‌ها در این زمینه بر پروتئین‌های سویا، ژئین، گلیادین متمرکز شده است. ایزوله پروتئینی سویا فراوان‌ترین پروتئین در بین محصولات پروتئینی سویا بوده که دارای ۹۰٪ پروتئین می‌باشد. این محصول به دلیل داشتن ارزش تغذیه‌ای بالا، ویژگی‌های عملکردی، قیمت پایین و مزایای سلامتی بخش، یکی از معدود پروتئین‌های گیاهی است که می‌تواند جایگزین پروتئین حیوانی

¹ Hydrothermal

گردد. وجود گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز در ساختار ایزوله‌های پروتئینی سویا قادر به کاهش کشش سطحی در سطح مشترک آب و روغن بوده و نیاز به اصلاح شیمیایی به‌منظور بهبود ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی ندارد (۵۹). متداول‌ترین روش برای تولید ذرات پایدارکننده پروتئین سویا، توده‌ای ساختن آن‌ها به‌صورت ذرات توسط فرایند حرارت دهی می‌باشد. این فرایند الگوی برهمکنش درون ذرات را به میزان قابل توجهی تغییر می‌دهد. نانوذرات پروتئینی تیمار شده با حرارت ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی و پایداری نگهداری و همچنین پایداری در برابر انجماد و رفع انجماد بهتری را نشان می‌دهند (۴۴).

پروتئین‌های پرولامین آمفوفیل موجود در برخی از گیاهان، در آب و روغن نامحلول و در محلول‌های الکلی آبی محلول می‌باشند. این پروتئین‌ها آب‌گریزی سطحی بالایی داشته که نیروی محرکه تمایل آن‌ها به خودآرایی و تشکیل ذرات کروی در حضور آب است (۶۰). نانوذرات پروتئین‌های پرولامین، مانند زئین، گلپادین و کافیرین، پایدارکننده‌های پیکرینگ خوبی محسوب می‌شوند. این نانوذرات نه محلول در آب بوده و نه محلول در روغن؛ در نتیجه در طول نگهداری سامانه امولسیون بدون تغییر باقی می‌مانند. تشکیل نانوذرات از پروتئین‌های پرولامین با روش‌هایی مانند رسوب ضد حلال، تبخیر حلال و یا روش مبتنی بر pH صورت می‌گیرد (۶۱).

نانوذرات زئین به‌طور گسترده‌ای برای تشکیل پایدارسازی امولسیون‌های پیکرینگ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این نانوذرات عمدتاً با روش رسوب ضد حلال^۱ سنتز می‌شوند. این روش شامل حل کردن ماده آلی در یک حلال مناسب، عمدتاً یک محلول الکلی یا استیک اسید خالص سپس پراکنده ساختن فاز آلی در فاز آبی و در نهایت حذف حلال می‌شود. زئین

حاصل می‌تواند به‌صورت خود به خودی به نانوذرات تبدیل شود (۶۲). در یک مقایسه بین نانوذرات زئین و ایزوله پروتئینی آب پنیر، امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با نانوذرات زئین پایداری حرارتی بالاتری را به جدا شدن فازها و کاهش مدول‌های نگهداری نشان دادند (۶۳). نانوذرات کافیرین نسبتاً آب‌دوست آماده شده به روش رسوب ضد حلال با قطر میانگین حدود ۲۰۷ نانومتر و زاویه تماس ۱۲۵ درجه نیز قادر به تشکیل امولسیون‌های پیکرینگ با پایداری نگهداری نسبتاً خوب بودند (۶۴). تعداد زیادی از پروتئین‌های گیاهی دیگر مانند پروتئین نخود و پروتئین سبوس برنج وجود دارند که برای تولید امولسیون‌های پیکرینگ زیست‌تخریب‌پذیر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، نانوذرات ایزوله پروتئینی نخود با قطر هیدرودینامیک ۱۶۵-۱۳۴ نانومتر (در pH ۳) قادر به پایدارسازی امولسیون‌های پیکرینگ روغن در آب می‌باشند (۶۵).

ناپایداری ساختاری ذرات بر پایه پروتئین در پاسخ به شرایط محیطی مختلف و ترشوندگی نامناسب برخی از آن‌ها، کاربرد نانوذرات پروتئینی را به‌عنوان پایدارکننده‌های پیکرینگ محدود می‌سازد؛ لذا اعمال اصلاحات فیزیکی و شیمیایی بر آن‌ها به‌منظور افزایش کارایی پایدارسازی امولسیون ضروری به نظر می‌رسد (۳۸). به‌عنوان مثال از ترکیب پروتئین‌های نامحلول در آب (زئین و گلپادین) با یک ترکیب پلی-ساکاریدی محلول در آب (۶۶، ۶۷)، اسید آلی (۳۷) و یا پروتئین دیگر (۶۸) به‌منظور افزایش حلالیت نانوذرات مذکور در آب و جذب مؤثر آن‌ها در سطوح مشترک استفاده می‌شود. از مطالعات مشابه دیگر می‌توان به اصلاح سطح ذرات پروتئینی با سورفاکتانت‌ها یا ترکیبات فنولیک اشاره نمود که موجب افزایش کارایی پایدارکنندگی آن‌ها گردید (۶۹).

¹ Anti-solvent precipitation

ذرات پلیمری بر پایه پلی ساکارید: مطالعات گسترده ای بر عملکرد ذرات بر پایه پلی ساکارید به عنوان پیکرینگ پایدارکننده در سامانه های امولسیون خوراکی صورت گرفته است (۳۸). نشاسته، متداول ترین کربوهیدرات در رژیم غذایی انسان، در غلات و غده ها به صورت گرانول های نیمه کریستالی آب دوست در طیف وسیعی از اندازه (۱۰۰-۰/۵ میکرومتر) و شکل (کروی، بیضوی و چند وجهی) وجود دارد. از جمله روش های فیزیکی و شیمیایی مورد استفاده به منظور تولید نانوذرات نشاسته می توان به فرایندهای حرارتی و ژلاتیناسیون نسبی نشاسته، هموزیناسیون با فشار بالا، فراصوت، اکستروژن، پرتودهی گاما، الکتروریسی، الکترواسپری، هیدرولیز اسیدی، نانوترسیب، هیدرولیز آنزیمی و کریستالیزاسیون مجدد و تشکیل کمپلکس پلی-الکترولیت اشاره نمود (۷۰، ۷۱).

قابلیت پایدارسازی نشاسته طبیعی به دلیل آب دوستی بالا محدود بوده؛ لذا با توجه به قابلیت بالای اصلاح فیزیکی و شیمیایی، عمدتاً از گرانول های نشاسته تغییر یافته به منظور پایدارسازی امولسیون های پیکرینگ استفاده می شود. استریفیکاسیون نشاسته با اکتینیل سوکسینیک بی آب (OSA) متداول ترین روش تولید نشاسته اصلاح شده بوده که با جایگزینی نسبی گروه های هیدروکسیل با جانشین های آب گریز، ماهیت آب دوست نشاسته را به آمفوفیل تبدیل می کند (۷۲). لازم به ذکر است، شرایط فرآوری حین اصلاح یا تیمارهای قبل و بعد از آن، میزان مشتق سازی و نحوه توزیع گروه های آب گریز بر گرانول های نشاسته تأثیر قابل توجهی بر ویژگی های فیزیکوشیمیایی نشاسته های اصلاح شده و توانایی امولسیون کنندگی آن ها دارد (۷۳-۷۵).

پلی ساکاریدهای غیر نشاسته ای مانند سلولز و کیتین، به دلیل مقاومت در برابر فرایند هضم سیستم گوارشی توجه ویژه ای را در فرمولاسیون سامانه های امولسیونی طراحی شده برای کنترل اشتها و جلوگیری از چاقی به خود اختصاص داده اند. سلولز فراوان ترین بیوپلیمر زیستی بوده که به صورت الیاف و توده های میکروفیبریل در دیواره سلولی گیاهان یافت می شود. الیاف بلند، انعطاف پذیر و درهم تنیده سلولز دارای نواحی آمورف و کریستالی می باشد. ذرات میله ای شکل میکروکریستال سلولز با هیدرولیز نواحی آمورف توسط اسیدسولفوریک قابل دستیابی می باشد. ادامه هیدرولیز منجر به تولید نانو کریستال های سلولز می گردد. نانو کریستال های سلولز عمدتاً میله ای یا سوزنی شکل بوده و ماهیت کریستالی و نسبت ابعاد بالایی را نشان می دهند. لازم به ذکر است، ویژگی های نانو کریستال سلولز به منبع و روش های استخراج آن بستگی دارد که تأثیر قابل توجهی بر ویژگی های امولسیون کنندگی آن به عنوان پایدارکننده ذره ای به ویژه بر بار سطحی، قابلیت ترشوندگی و اندازه دارد. هر دو محصول هیدرولیز سلولز به طور مؤثری قادر به پایدارسازی امولسیون ها می باشند. اصلاح میکروکریستال های سلولز نیز از طریق جذب پلیمر (مانند جذب کربوکسی متیل سلولز بر میکروکریستال سلولز) بدون استفاده از حلال های آلی و مضر روشی سبز برای استفاده از سلولز در تولید امولسیون های پیکرینگ سازگار با محیط زیست می باشد (۳۸، ۷۶).

بارهای سطحی ذرات نانوسلولز با تنظیم قابلیت مرطوب شونده نقش مهمی را در پایدارسازی امولسیون ها ایفا می کنند. آمورف های کریستالی متفاوت موجب اختلاف در ویژگی های نانوکریستال-های سلولز مانند مورفولوژی، ساختار کریستالی، میزان پیوند هیدروژنی، پتانسیل سطحی و پایداری حرارتی و قابلیت پراکندگی آن ها می گردد (۷۷). به عنوان مثال،

¹ Octenyl succinic anhydride

مطالعات انجام شده نشان داده است، نسبت ابعاد ذرات سلولز تأثیر قابل توجهی بر قابلیت آن‌ها در پوشاندن سطح گویچه‌های فاز پراکنده دارد. این قابلیت از بیش از ۸۰٪ پوشش دهی متراکم سطح گویچه‌ها توسط کوتاه‌ترین ذرات تا ۴۰٪ با بلندترین ذرات می‌تواند متغیر باشد. ناهمسان بودن شکل نانوذرات سلولز نیز می‌تواند تشکیل شبکه‌ای درهم‌تنیده در سطح مشترک روغن-آب را توسعه دهد. انعطاف‌پذیری و قابلیت تغییر شکل نانو کریستال‌های سلولزی بلند قادر به توسعه پل‌های میان گویچه‌های مجاور می‌باشد (۷۸). قرارگیری ذرات سلولز در سطح مشترک روغن-آب از طریق مکانیزم پیکرینگ، ممانعت فضایی (مکانیکی) را در برابر ادغام گویچه‌های فاز پراکنده ایجاد می‌کند. بعلاوه شبکه بین گویچه‌ای حاصل از ذرات پلیمری ناهمسان می‌تواند مشارکت قابل توجهی در این پایداری داشته باشد (۷۹). وینوپراسیس و همکاران (۲۰۱۸) و میتیومرانگ و همکاران (۲۰۱۹)، سامانه امولسیونی را برای ریزپوشانی ویتامین D با استفاده از نانوالیاف سلولز طراحی و توانایی بالای نانوالیاف سلولز را به‌عنوان پیکرینگ امولسیفایر، ضمن حفظ ویتامین D در برابر تنش‌های محیطی نشان دادند. این توانایی به تشکیل پوشش بین‌سطحی ضخیم اطراف گویچه‌های روغن و متعاقباً ایجاد دافعه الکتروستاتیک و فضایی بین آن‌ها نسبت داده شد. ضمن این که نانوالیاف سلولز جذب نشده با افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته و تشکیل شبکه بین گویچه‌های روغن، پایداری امولسیون را بهبود بخشیدند (۳۷، ۸۰).

استفاده از سلولز باکتریایی به‌عنوان پایدارکننده پیکرینگ نیز توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. ساختار فوق مولکولی نانوالیاف سلولز با فرایندهای مکانیکی قابل تغییر می‌باشد. به‌عنوان مثال، لی و همکاران (۲۰۱۹)، از هموژنیزاسیون با فشار بالا

برای تنظیم مورفولوژی و اندازه سلولز باکتریایی استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند، مقدار و اندازه نانوالیاف سلولز می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر سطح مشترک روغن و آب و تقویت اتصال عرضی بین مولکولی و افزایش ممانعت فضایی داشته باشد. فرایندهای مکانیکی روشی سبز و آسان برای تولید پایدارکننده‌های بر پایه نانوالیاف سلولز با درجه خوراکی و سازگار با محیط زیست بوده که قادر به تولید امولسیون‌های پیکرینگ با پایداری مناسب می‌باشند (۶۶). در مطالعه‌ای دیگر، عملکرد بهتر نانوسلولزهای سوزنی شکل در مقایسه با نانوکریستال‌های بیضی شکل آن در پایداریسازی امولسیون نشان داده شد. امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با نانوذرات سوزنی شکل دارای گویچه‌های پراکنده با اندازه دو برابر کوچک‌تر و پایداری بالاتر در برابر سانتیفرژ بودند. اثرات مشاهده شده در این مطالعه، به تفاوت میزان آب‌دوستی و مورفولوژی نانوذرات سلولز نسبت داده شد (۸۱).

کیتین دومین پلی‌ساکارید فراوان در طبیعت و نانوکریستال‌های کیتین حاصل از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، یکی دیگر از پایدارکننده‌های ذره‌ای مناسب برای تشکیل و پایداریسازی امولسیون‌های پیکرینگ می‌باشد. هیدرولیز اسیدی ماده اولیه نیمه کریستالی کیتین موجب تشکیل نانوکریستال‌های میله‌ای شکل باقابلیت محافظت از گویچه‌ها در برابر ادغام از طریق ترکیب پایداریسازی پیکرینگ بین سطحی و تشکیل شبکه شبه ژل در فاز پیوسته می‌شود (۱۷). داستیله کردن نسبی ذرات کیتین می‌تواند روشی جهت بهبود ویژگی‌های بین سطحی کیتین و افزایش قابلیت انحلال آن باشد. در مطالعه بای و همکاران (۲۰۱۹)، نانوذرات کیتین دارای دانسیته بار بالا و نسبت ابعاد متفاوت (۵، ۲۵ و بیشتر ۶۰ نانومتر) کارایی متفاوتی را در پایداریسازی سامانه‌های پیکرینگ نشان دادند.

توانایی این نانوذرات در کاهش کشش سطحی و پایداری سازی سطح مشترک روغن/آب از طریق تشکیل شبکه در فاز پیوسته به اندازه، ترکیب و فرمولاسیون بستگی داشت. قابل ذکر است، فرایند داستیله شدن کیتین قبل از تبدیل شدن به نانوذرات، با افزایش قابلیت ترشوندگی موجب افزایش پایداری سازی الکترو-فضایی می گردد؛ بنابراین پوشش سطحی نانوذرات بر گویچه های روغن و متعاقباً پایداری آن ها در برابر ادغام به راحتی قابل کنترل است (۸۲).

برخلاف کیتین نامحلول، کیتوزان کاتیونی دارای حالیت وابسته به pH بوده و در pH بالا به دلیل کاهش بار مولکولی ایجاد شده در اثر دپروتونه شدن گروه های آمونیوم تجمع می یابد؛ بنابراین امولسیون های پایدار شده توسط ذرات کیتوزان تشکیل شده در pH بالا، با کاهش pH ناپایدار می شوند (۸۳).

ریبیرو و همکاران (۲۰۲۰) ویژگی های امولسیون کنندگی نانوذرات کیتوزان تولید شده به روش های دپروتونه شدن و اتصال عرضی یونی را با یکدیگر مقایسه کردند. نتایج مطالعه آن ها، نشان دهنده پایداری بالاتر گویچه ها در مقادیر کمتر روغن، با استفاده از روش دپروتونه شدن بوده است. بعلاوه، نانوذرات کیتوزان دپروتونه شده برخلاف نانوذرات کیتوزان اتصال عرضی یافته، قادر به تشکیل شبکه سه بعدی در فاز پیوسته و حبس گویچه های روغن می باشند (۳۸). قابلیت مهم دیگر کیتوزان توانایی تشکیل کمپلکس الکتروستاتیک با پلی آنیون یا هیدروکلونید با بار منفی می باشد (۱۷)، که این قابلیت در تشکیل نانوذرات هیبریدی بررسی می شود. لازم به ذکر است، علاوه بر موارد مذکور، ذرات میکروژل بر پایه هیدروکلونید مانند آلژینات یا پکتین به دلیل قابلیت افزایش ویسکوزیته یا تشکیل ژل در فاز پیوسته قادر به افزایش پایداری سامانه های امولسیونی می باشند.

ذرات هیبریدی بر پایه بیوپلیمرها: معمولاً به کارگیری نانوذرات آلی خوراکی به تنهایی به دلیل قابلیت ترشوندگی نامناسب (آب دوستی یا آب گریزی بسیار بالا)، اندازه بزرگ، انعطاف پذیری پایین و در نتیجه ایجاد سطوح مشترک ضعیف بر گویچه های فاز پراکنده همراه با محدودیت هایی جهت حفظ گویچه های فاز پراکنده در مقابل ناپایداری هایی مانند درهم آمیختن یا ادغام و رسیدگی استوالد طی دوره نگهداری و متعاقباً کاهش پایداری امولسیون های پیکرینگ حاصل می باشد. بسیاری از پلی ساکاریدها از ظرفیت امولسیون کنندگی مناسبی برخوردار نبوده و ترکیبات پروتئینی نیز علیرغم نشان دادن فعالیت سطحی بالا، پایداری کمی در برابر تنش های محیطی مانند تغییرات دما، pH و قدرت یونی نشان داده که در نتیجه موجب افزایش ناپایداری امولسیون می گردد (۸۴-۸۷).

اصلاح فیزیکی یا شیمیایی بیوذرات کلونیدی روشی مؤثر برای توسعه امولسیون های پیکرینگ با پایداری بالا می باشد. از جمله روش های مطرح در این زمینه می توان به تشکیل نانوذرات هیبریدی اشاره نمود. این ذرات پایدارکننده می توانند از ترکیبی از بیوپلیمرها یا ترکیب بیوپلیمرها با برخی مولکول های فعال سطحی دیگر مانند ترکیبات فنولیک سنتز شوند که این فرایند موجب بهبود ساختار، پایداری در برابر تنش های محیطی و افزایش قابل توجه کارایی پایدارکنندگی آن ها می گردد (۳۹، ۸۷-۹۱). برای مثال، نانوذرات هیبریدی متشکل از بیوپلیمرهای گلیادین و کیتوزان کارایی بالایی را به عنوان یک پیکرینگ پایدارکننده برای آماده سازی امولسیون های تغلیظ شده (با ۷۰٪ روغن) با پایداری بالا در برابر تنش اکسایش و ناپایداری های فیزیکی در سیستم هضم نشان داده اند (۹۲، ۹۳).

افزایش پایداری امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با نانوذرات هیبریدی متشکل از بیوپلیمرها با شاخه‌های جانبی را می‌توان به تشکیل غشای ضخیم‌تر در سطح مشترک روغن-آب نسبت داد که موجب افزایش ویسکوالاستیسته و پایداری فضایی آن و در نتیجه بهبود ویژگی‌های امولسیون‌کنندگی مانند قابلیت جذب در سطح مشترک و افزایش پایداری فیزیکوشیمیایی در برابر تنش‌های محیطی در مقایسه با هر یک از بیوپلیمرها (به‌طور جداگانه) می‌گردد (۹۴، ۹۵). در یک مطالعه جالب، پایداری بسیار بالای امولسیون‌های پیکرینگ آماده شده توسط نانوذرات گلیادین/زانتان در شرایط محیطی مختلف (pH ۴-۸ و مقدار نمک ۰-۱۰۰۰ mM) به افزایش قابل توجه پتانسیل زتا نانوذرات هیبریدی نسبت داده شد. افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته و تشکیل ساختار سه بعدی از گویچه‌های فاز پراکنده نیز با ایجاد ساختار شبه ژل و محدود ساختن حرکت گویچه‌ها عامل مؤثری در کاهش سرعت خامه‌ای شدن بوده و افزایش دافعه الکتروستاتیک و فضایی بین سطوح مشترک حاصل از نانوذرات گلیادین/زانتان با دانسیته بار بالا موجب افزایش پایداری گویچه‌های فاز پراکنده در برابر ادغام گردید (۹۶). در مطالعه‌ای مشابه، ما و همکاران (۲۰۲۰)، پوشش آنیونی نانوذرات گلیادین را عامل بهبود رفتار رئولوژیکی و افزایش پایداری امولسیون پیکرینگ حاصل در برابر ناپایداری‌های فیزیکی معرفی کردند (۳۱).

کاهش زاویه تماس نانوذرات زئین پس از ترکیب شدن آن با صمغ عربی موجب افزایش جذب آن بر سطوح مشترک و تشکیل لایه‌ای قوی با دانسیته بالا بر سطح گویچه‌های فاز پراکنده و در نتیجه افزایش پایداری امولسیون پیکرینگ و تبدیل آن به امولسیون ژل با پایداری فیزیکی بالا، به‌ویژه در امولسیون‌های تغلیظ شده گردید (۶۷). نتایج مشابهی از پایداری

بالای امولسیون‌های پیکرینگ غلیظ (درصد روغن < ۷۰٪) تهیه شده با نانوذرات هیبریدی متشکل از بیوپلیمرهای اووترانسفرین و صمغ عربی در غلظت کم نیز گزارش شده و این پایداری فوق‌العاده به جذب بالای نانوذرات در سطح مشترک و تشکیل شبکه شبه ژل نسبت داده شد (۹۷). پژوهش‌های دیگری در رابطه باقابلیت پایدار کنندگی بالای ترکیبات کمپلکس یا کنژوگه ذرات هیبریدی بر بهبود پایداری امولسیون‌های پیکرینگ انجام شده است که از بین آن‌ها می‌توان به نانوذرات هوردئین/کیتوزان (۲۳)، ایزوله پروتئینی سویا/نانوالیاف سلولز (۸۷)، ایزوله پروتئینی آب‌پنیر/صمغ بادام (۹۸)، پروتئین سویا/پکتین (۸۵)، بتا-لاکتوگلوبولین/صمغ عربی (۸۴، ۹۹) و اووترانسفرین/کربوکسی متیل کیتوزان (۲۸) اشاره کرد.

لازم به ذکر است، بسته به ماهیت مکانیزم دخیل در تشکیل ذرات هیبریدی، روش‌های مورد استفاده برای آماده‌سازی آن‌ها، به دو گروه کلی تجمعی و تفکیک‌شونده^۱ تقسیم می‌گردند. در فرایندهای تجمعی، نیروی محرکه برای جداسازی فاز برهمکنش جاذبه نسبتاً قوی بین انواع مختلف بیوپلیمر می‌باشد که از آن جمله می‌توان به برهمکنش الکتروستاتیک بین بیوپلیمرهای با بار مخالف اشاره نمود. در فرایندهای تفکیک‌شونده، عامل جداسازی فاز، نیروی دافعه قوی بین انواع مختلف بیوپلیمرها در محلول مانند دافعه فضایی می‌باشد (۱۰۰).

¹ Segregative

جدول ۱- برخی از مطالعات انجام شده بر قابلیت بکارگیری نانوذرات آلی در تشکیل امولسیون‌های پیکرینگ

Table 1. Some studies conducted on using organic particles to creat Pickering emulsions.

ماهیت ذره Particle nature	ذرات پایدارکننده Stabilizer particles	ویژگی‌های ذره Particle properties	نتایج Results	دفرنس Reference
	پروتئین آب‌پنیر	فیبریل	توانایی بالاتر امولسیون‌کنندگی به دلیل فعالیت سطحی بالاتر و کاهش مؤثرتر کشش سطحی؛ تشکیل امولسیون پیکرینگ تغلیظ شده توسط نانوفیبریل‌ها در غلظت ۵٪، بهبود پایداری اکسایشی روغن	(۵۰)
	بتا-لاکتوگلوبولین	فیبریل طول: ۴۰۰-۱۰۰ نانومتر	تشکیل امولسیون پیکرینگ پایدار بدون ادغام گویچه‌های روغن طی ۵۶ روز نگهداری	(۲۶)
	کازئین	نانوزل، کروی قطر: ۱۷۹ نانومتر پتانسیل زتا: ۱۶/۴- میلی-ولت	تشکیل امولسیون پیکرینگ تغلیظ شده بدون نیاز به هر نوع افزودنی در شرایط مشخصی از pH و قدرت یونی حتی در غلظت بسیار پایین (۰/۵٪)	(۴۳)
	اووترانسفرین	فیبریل طول: ۳۳۷ نانومتر	پایدارسازی امولسیون در برابر تغییرات دمایی تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد، قدرت یونی و pH حتی در غلظت ۰/۵٪ نانوذره؛ افزایش قدرت ژلی امولسیون با افزایش قدرت یونی یا pH آن	(۴۰)
پروتئین Protein	ژلاتین	قطر: ۲۷۹/۲-۲۳۵/۹ نانومتر بسته به مدت زمان قرار گرفتن در معرض اتصال-دهنده عرضی	تشکیل امولسیون پیکرینگ پایدار طی سه ماه نگهداری	(۵۵)
	کلاژن	فیبریل طول: ۹۰۰-۶۰۰ نانومتر، قطر: ۲۰ نانومتر و ارتفاع: ۱/۸ نانومتر پتانسیل زتا وابسته به pH از ۲۴/۵۲ میلی‌ولت تا ۱۲/۴۷- میلی‌ولت متغیر	تشکیل امولسیون پیکرینگ پایدار برای بیش از دو هفته نگهداری	(۱۰۱)
	ژئین	قطر: ۴۷/۸ تا ۹۲/۲ نانومتر بسته به pH آماده‌سازی؛ کاهش اندازه و افزایش آب‌دوستی با افزایش pH	دآمیداسیون مولکول‌های ژئین تحت شرایط قلیایی و در نتیجه افزایش حلالیت و ویژگی‌های بین سطحی آن؛ تشکیل امولسیون پیکرینگ پایدار به مدت ۲۸ روز توسط نانوذرات ژئین تیمار شده در شرایط قلیایی	(۱۰۲)
	گلیدین	قطر: ۱۲۰/۱ تا ۴۲۵۶/۵ نانومتر و پتانسیل زتا: ۲۱/۶ تا ۴/۷- میلی‌ولت متغیر بسته به pH	تشکیل امولسیون پیکرینگ ساده و تغلیظ شده پایدار در pH ۴ و بالاتر و ناپایدار در برابر کوآلوسنس در pH ۳	(۱۰۳)
	پروتئین گندم سیاه	قطر: ۲/۲ میکرومتر زاویه تماس: ۸۵/۱ درجه	پوشش‌دهی کامل سطح گویچه‌های روغن و تشکیل لایه‌های بین سطحی	(۱۰۴)

ماهیت ذره Particle nature	ذرات پایدارکننده Stabilizer particles	ویژگی های ذره Particle properties	نتایج Results	رفرنس Reference
		پس از اعمال تیمار حرارتی	مستحکم؛ کاهش اندازه گویچه های فاز پراکنده و بهبود ویسکوالاستیسیته و پایداری نگهداری امولسیون با افزایش غلظت نانوذرات	
پروتئین سویا		قطر: ۹۲ نانومتر افزایش قطر و آب گریزی نانوذرات حاصل از محلول پروتئینی حرارت داده شده در مقایسه با محلول پروتئینی بدون اعمال حرارت	تشکیل امولسیون های پایدار در برابر سه سیکل انجماد و انجمادزدایی توسط نانوذرات حاصل از محلول پروتئینی حرارت داده شده	(۵۹)
پروتئین سویای اصلاح شده		قطر: ۴۲۶ نانومتر پس از تیمار حرارتی؛ افزایش آب- گریزی پس از تیمار حرارتی و افزایش بیشتر با اتصال عرضی	بهبود پایداری امولسیون های پیکرینگ در برابر انجماد و رفع انجماد	(۱۰۵)
پروتئین بادام زمینی		قطر: ۲۶۰-۱۷۸ نانومتر، پتانسیل زتا: ۳۶/۲- تا ۸/۴- میلی ولت و زاویه تماس: ۴۵/۸ تا ۶۶/۳ درجه بسته به قدرت یونی	زاویه تماس نانوذرات حاصل عامل تشکیل امولسیون پیکرینگ پایدار در برابر خامه ای شدن و ادغام گویچه های فاز پراکنده	(۱۰۶)
پروتئین های گیاهی مختلف (ایزوله پروتئینی سویا، نخود، نخود فرنگی، ماش و بذر چیا)		میکروژل	تشکیل پایدارترین امولسیون پیکرینگ توسط میکروژل ایزوله پروتئینی ماش و تشکیل ناپایدارترین امولسیون های پیکرینگ توسط میکروژل ایزوله پروتئینی بذر چیا و نخود	(۱۰۷)
نشاسته		قطر: ۱/۳۷ تا ۱/۴۴ میکرومتر و زاویه تماس: ۳۶/۲ تا ۶۸/۷ درجه بسته درجه جایگزینی با اکتینیل سوکسینیک انهیدرید چندوجهی	جذب مؤثر نشاسته اصلاح شده بر سطح مشترک و تشکیل امولسیون پیکرینگ شبه ژل پایدار روغن در آب	(۱۰۸)
پلی ساکارید Polysaccharide			بهبود قابلیت امولسیون کنندگی نانو کریستال نشاسته و کنترل ویسکوالاستیسیته امولسیون های پایدار شده توسط آن ها با کنترل سطح استیله نمودن سطحی	(۱۰۹)
نانوفیبریل سلولز		-	تشکیل پیکرینگ امولسیون پایدار حاوی ویتامین D و حفظ آن از تنش های محیطی	(۸۰، ۳۷)

بررسی عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون‌های پایدار... / سیدمهدی جعفری و همکاران

ماهیت ذره Particle nature	ذرات پایدارکننده Stabilizer particles	ویژگی‌های ذره Particle properties	نتایج Results	رفرنس Reference
		عرض: ۹۷ نانومتر	تأثیر قابل توجه مقدار و اندازه نانوفیبریل بر سطح مشترک و تقویت اتصال عرضی بین-مولکولی و افزایش ممانعت فضایی	(۱۱۰)
	کیتین	-	کارایی متفاوت نانوذرات کیتین با دانسیته بار و نسبت ابعاد متفاوت در پایداری‌سازی سامانه‌های پیکرینگ؛ افزایش پایداری‌سازی الکترو-فضایی با داسیله شدن کیتین	(۸۲)
		قطر: ۵۰۰-۱۰۰ نانومتر	کاهش اندازه و افزایش آب‌گریزی ذرات کیتوزان با افزایش شدت فرایند، ارائه فعالیت سطحی در pH خنثی، ایجاد شبکه ژلی با برهمکنش ذرات قرار گرفته بر سطح گویچه‌ها و جلوگیری از ناپایداری	(۱۱۱)
	کیتوزان	قطر: نانوذرات کیتوزان ۵۳۸/۵ تا ۹۳۸/۵ نانومتر، زاویه تماس: ۹۴/۱۹ درجه قطر: نانوذرات اتصال عرضی یافته ۳۳۱/۳ تا ۴۱۳/۲ نانومتر، زاویه تماس: ۶۴/۸۹ درجه	قابلیت نانوذرات کیتوزان دپروتونه شده برای تشکیل شبکه سه‌بعدی و حبس گویچه‌های فاز پراکنده در مقایسه با نانوذرات کیتوزان اتصال عرضی یافته	(۳۸)
	ایزوله پروتئینی آب‌پنیر / صمغ بادام	قطر نانوکمپلکس: ۳۱۳ نانومتر	افزایش توانایی ایزوله پروتئینی آب‌پنیر در پایداری‌سازی پیکرینگ تیمول	(۹۸)
	بتا لاکتوگلوبولین / صمغ عربی	قطر: ۲۴۴ نانومتر زاویه تماس: حدود ۹۰ درجه	تشکیل امولسیون‌ژل‌های پیکرینگ با پایداری بالا	(۹۹)
	آلبومین سرم گاوی / نانوکریستال سلولز	قطر: ۵۰۰ در ۳۰ نانومتر (مبله‌ای کوتاه)، ۲۰۰ در ۱۰ نانومتر (سوزنی شکل کوتاه)	تشکیل امولسیون پیکرینگ تغلیظ شده شبه ژل بسیار پایدار	(۱۱۲)
	لیزوزیم / زانتان	قطر: ۷۶-۵۰ نانومتر	توسعه امولسیون پیکرینگ بسیار پایدار با فراهم کردن فعالیت سطحی بالا و افزایش ویسکوزیته	(۱۱۳)
نانوذرات هیبریدی Hybrid particles	اووترانسفرین / صمغ عربی	-	تشکیل امولسیون پیکرینگ تغلیظ شده با فراهم کردن لایه‌های بین سطحی متراکم و شبکه شبه ژل	(۱۱۴)
	پروتئین سفیده تخم مرغ / آلرینات	۴۶۰-۳۵۰ نانومتر زاویه تماس: حدود ۹۰ درجه	تشکیل موفق امولسیون پیکرینگ دارای حجم بالای فاز درونی (۷۰٪) با پایداری بالا در برابر حرارت، انجماد و رفع انجماد	(۱۱۴)
	کمپلکس ایزوله پروتئینی سویا / صمغ زانتان	زاویه تماس: حدود ۹۰ درجه	تشکیل شبکه ژلی و کمک به بهبود پایداری امولسیون پیکرینگ	(۱۱۵)
	کیتوزان / کربوکسی متیل سلولز	قطر: ۲۳۲۰-۹۸۰ نانومتر زاویه تماس: ۵۹-۳۶ درجه	افزایش پایداری امولسیون در برابر تنش-های محیطی مختلف	(۱۱۶)

ماهیت ذره Particle nature	ذرات پایدارکننده Stabilizer particles	ویژگی های ذره Particle properties	نتایج Results	رفرنس Reference
	کربوکسی متیل نشاسته / صمغ زانتان	قطر: ۶۸۵ نانومتر	افزایش پایداری امولسیون پیکرینگ پاسخ دهنده به تغییرات pH با تشکیل شبکه زلی قوی	(۱۱۷)
	کازئینات سدیم / پلی - ساکارید محلول سویا	قطر: ۷۵ نانومتر زاویه تماس: ۶۳/۷ درجه	بهبود زاویه تماس کازئینات سدیم با افزایش پلی ساکارید محلول سویا و اعمال تیمار فراصوت و در نتیجه بهبود قابلیت جذب آن بر سطح مشترک و افزایش قابل توجه پایداری امولسیون پیکرینگ	(۱۱۸)

کاربردهای امولسیون های پیکرینگ: امولسیون های

پیکرینگ در تلاش برای توسعه جایگزین های جدید برای امولسیون های متداول و پاسخ به مسائل یا نگرانی های مصرف کنندگان به مشکلات سلامتی مرتبط با امولسیفایرهای معمولی مورد توجه قرار گرفته اند. در ادامه به طور مختصر به کاربردهای جدید امولسیون های پیکرینگ در صنعت غذا اشاره شده است.

ریزپوشانی و رهایش کنترل شده: فواید سلامتی -

بخش ترکیبات عملگرا که از فرد در برابر اختلالات مرتبط با سبک زندگی محافظت می کند، به سرعت مورد توجه جامعه علمی، صنایع و مصرف کنندگان قرار گرفته است. مهم ترین چالش مطرح در این رابطه، تحت تأثیر قرار گرفتن فعالیت زیستی و زیست دسترس پذیری مواد مغذی در مکان های مورد هدف در دستگاه گوارش، به دلیل تنش های محیطی می باشد. محصولات غذایی عملگرا به محصولات حاوی یک ترکیب زیست فعال یا عملگرا گفته می شود که این ترکیبات به طور طبیعی در محصول اولیه وجود ندارند. ویتامین ها، اسیدهای چرب، فیبر رژیمی، پروتئین ها و ترکیبات فنولیک نمونه هایی از ترکیبات زیست فعال می باشند که معمولاً برای غنی سازی محصولات غذایی استفاده می گردند. این ترکیبات در ماتریکس غذایی به منظور فراهم کردن فواید ضد اکسایشی، فیزیولوژیکی، جلوگیری از برخی بیماری ها مانند

بیماری های قلبی و فشارخون بالا گنجانده می شوند (۱۱۹).

اخیراً تهیه امولسیون های پیکرینگ حاوی ترکیبات زیست فعال ریزپوشانی شده با پایداری بالا مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. این امولسیون ها می توانند ترکیبات زیست فعال را در برابر شرایط نامساعد بدون هیچ گونه عوارض جانبی نگهداری و در زمان و مکان مناسب آزاد کنند (۱۲۰).

چندین پژوهش در رابطه با بکارگیری امولسیون های پایدار شده توسط نانوذرات برای ریزپوشانی و رهایش کنترل شده ترکیبات زیست فعال گزارش شده است (۶، ۷، ۹۷). بوستانی و همکاران (۲۰۲۲) امولسیون های پیکرینگ آب در روغن در آب حاوی ویتامین های ریزپوشانی شده در فاز آبی داخلی و تثبیت شده توسط نانوذرات هوردئین را سنتز کردند (۱۲۱). آل حسینی و همکاران (۲۰۲۱) و وانگ و همکاران (۲۰۲۳) د لیمونن را به ترتیب در امولسیون پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات کیتوزان و ایزوله پروتئین نخود ریزپوشانی کردند (۱۲۲ و ۱۲۳). بر اساس نتایج به دست آمده، امولسیون های پیکرینگ با پایداری فیزیکوشیمیایی بالا، می توانند به عنوان یک سامانه ریزپوشانی برای ترکیبات زیست فعال به کاررفته و همچنین پایداری و قابلیت زیست دسترس پذیری آن ها را بهبود بخشند (۱۲۰). علاوه بر این، ترکیبات زیست فعال را می توان در نانوذرات تثبیت کننده

امولسیون‌های پیکرینگ ریزپوشانی کرد. لو و همکاران (۲۰۱۹) کورکومین را در نانوذرات سلولز ریز پوشانی کردند و به‌عنوان تثبیت‌کننده امولسیون پیکرینگ روغن در آب استفاده کردند (۱۲۴).

بسته‌بندی: ایمنی و کیفیت مواد غذایی منجر به نوآوری‌هایی در توسعه بسته‌بندی مواد غذایی ازجمله بسته‌بندی هوشمند و فعال شده است. آنتی اکسیدان‌ها و ضد میکروب‌ها به‌عنوان مواد فعال در بسته‌بندی مواد استفاده می‌شوند که پایداری مواد غذایی را از نظر شیمیایی و میکروبی بهبود می‌بخشند (۱۲۵). پیشرفت در علم مواد و فناوری‌های ریزپوشانی راه‌حل‌های بسته‌بندی نوآورانه متعددی را برای افزایش عمر مفید و بهبود کیفیت و ایمنی محصولات غذایی فراهم می‌کند. در میان روش‌های متداول ریزپوشانی، امولسیون پیکرینگ عملکرد بسیار خوبی در فرمولاسیون بسته‌بندی مواد غذایی از خود نشان داده است. در حال حاضر، سیستم امولسیون پیکرینگ در بسته‌بندی مواد غذایی تقاضای بالایی دارد که برای کاربردهای عملی در محصولات غذایی بسیار مهم است (۱۲۶). بااین‌وجود، امولسیون‌های پیکرینگ تثبیت شده با ذرات غیرآلی غیرخوراکی را نمی‌توان در صنایع غذایی استفاده کرد. برای استفاده از امولسیون‌های پیکرینگ در بسته‌بندی مواد غذایی نانوذرات با درجه غذایی مورد نیاز است. این ذرات شامل پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها، فلاونوئیدها و موم‌های مشتق شده از گیاهان هستند (۱۲۷).

بکارگیری امولسیون‌های پیکرینگ حاوی ترکیبات زیست‌فعال مانند ترکیبات ضد اکسایشی یا ضد میکروب در فرمولاسیون فیلم‌های بسته‌بندی منجر به توسعه بسته‌بندی‌های فعال گردیده است. هدف از توسعه این نوع بسته‌بندی‌ها، بهبود ماندگاری مواد غذایی از طریق رهایش کنترل شده ترکیب زیست فعال ریز پوشانی شده در طول نگهداری می‌باشد.

نتایج چندین پژوهش در این رابطه نشان داده است که امولسیون‌های پیکرینگ سیستم‌های مناسبی برای بهبود خواص فیلم‌ها و همچنین برای انتقال اجزای آب‌گریز می‌باشند. پایداری بالا، ویسکوزیته پایین، شفافیت و عدم استفاده از سورفکتانت، مزایای استفاده از امولسیون‌های پیکرینگ برای فیلم‌های بسته‌بندی و پوشش‌ها می‌باشند (۵۷). در مطالعه‌ای، والنسیا و همکاران (۲۰۱۹) فیلم بسته‌بندی بر پایه امولسیون پیکرینگ روغن در آب حاوی کورکومین را تولید و تأثیر غلظت روغن بر فعالیت ضد میکروبی و ضد اکسایشی فیلم را بررسی کردند. نتایج به دست آمده از مطالعه آن‌ها، نشان‌دهنده تأثیر غلظت روغن بر خواص فیلم‌ها بوده است. همچنین در غلظت پایین روغن، فعالیت ضد میکروبی افزایش یافته، درحالی‌که در غلظت بالای روغن پایداری حرارتی و فعالیت ضد میکروبی به ترتیب افزایش و کاهش پیدا کردند (۱۲۸). سان و همکاران (۲۰۲۰) نیز با تولید و بررسی فیلم‌های فعال حاوی امولسیون پیکرینگ بارگذاری شده با اسانس دارچین و پایدار شده توسط نانوذرات نشاسته، بهبود ویژگی‌های ضد اکسایشی را گزارش کردند (۸۹). کید و همکاران (۲۰۲۳) فیلم کیتوزان حاوی امولسیون پیکرینگ پایدار شده توسط نانوذرات سلولز حاوی اسانس ریزپوشانی شده را سنتز و تأثیر آن را بر پایداری گوجه‌فرنگی در طول نگهداری بررسی کردند. نتایج نشان داد گوجه‌فرنگی‌های پوشش داده شده دارای پایداری میکروبی و فیزیکی بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش بودند (۱۲۹).

جایگزین چربی: صنعت غذا در حال توسعه محصولات جدیدی است که بر سلامت و رژیم غذایی سالم متمرکز است. چاقی و بیماری‌های قلبی - عروقی مشکلات سلامتی رایج در سراسر جهان بوده که در اغلب موارد به مصرف بیش از حد اسیدهای

چرب اشباع که معمولاً در غذاهای فرآوری شده دیده می‌شوند، ارتباط داده می‌شوند (۱۳۰). با توجه به اهمیت تأمین اسیدهای چرب ضروری و ویتامین‌های محلول در چربی از طریق رژیم غذایی و عدم امکان حذف کامل چربی از برنامه غذایی، توجه پژوهشگران و تولیدکنندگان به جایگزینی اسیدهای چرب اشباع با پروفایل مناسبی از اسیدهای چرب غیراشباع جلب شده است.

یک روش امیدوارکننده، استفاده از امولسیون‌های پیکرینگ برای توسعه فناوری تولید اولئوژل بر پایه امولسیون و متعاقباً تبدیل روغن مایع با ویسکوزیته پایین به ژلی نرم یا امولسیون با فاز داخلی بالا می‌باشد (۱۳۱). به‌عنوان مثال، گائو و همکاران (۲۰۱۹) امولسیون پیکرینگ روغن در آب پایدارشده توسط نانوذرات زئین - سدیم استئارات را برای تولید ژل‌های روغن پیشنهاد کردند. براساس نتایج به دست آمده، امولسیون پیکرینگ با فاز داخلی بالا بافت مناسبی را فراهم کرده و می‌تواند برای کاهش مقدار چربی ترانس یا اشباع در محصولات غذایی مورد استفاده قرار گیرد (۲۶). وانگ و همکاران (۲۰۱۸) محتوای چربی سوسیس را با استفاده از امولسیون پیکرینگ پایدارشده با نانوذرات سلولز کاهش دادند. در تحقیق دیگری از امولسیون پیکرینگ پایدارشده توسط نانوذرات سلولز برای کاهش محتوای چربی بیسکویت استفاده شد (۱۳۲). فنگ و همکاران (۲۰۲۰) امولسیون پیکرینگ اسانس دارچین در آب پایدارشده توسط نانوذرات زئین را سنتز و جایگزین کره کردند. جایگزینی جزئی کره با اسانس دارچین منجر به افزایش ارزش غذایی و تسهیل کنترل رشد کپک شد (۱۳۳).

در امولسیون پیکرینگ با فاز داخلی بالا ذرات می‌توانند یک شبکه ذره - ذره را در فضای بین قطرات تشکیل داده و نقش یک عامل ساختاردهنده را

ایفاکنند. ذرات پایدارکننده می‌توانند به‌طور برگشت‌ناپذیر در فصل مشترک آب و روغن جذب شده و با ایجاد مانع فضایی از تجمع قطرات جلوگیری کنند. این سیستم‌ها می‌توانند به‌عنوان یک جایگزین مستقیم برای روغن به‌منظور کاهش چربی عمل کنند؛ که تقاضای مصرف‌کننده برای محصولات سالم‌تر را برآورده می‌سازد. مزیت دیگر بکارگیری امولسیون‌های پیکرینگ برای جایگزینی چربی‌های غیراشباع به پایداری فیزیکوشیمیایی بالای آن نسبت داده می‌شود که موجب افزایش پایداری اکسایشی اسیدهای چرب غیراشباع می‌گردد (۱۳۴).

سایر کاربردها: پایداری محصولات لبنی ازجمله محصولات مایع (شیر پاستوریزه، شیر استریلیزه و ماست) و محصولات جامد و نیمه جامد (پنیر، خامه تازه، بستنی) به میزان قابل توجهی تحت تأثیر شرایط محیطی طی فرایند تولید و یا دوره نگهداری قرارگرفته و ممکن است منجر به تغییر طعم و کیفیت آن‌ها شود؛ لذا افزودن ترکیبات پایدارکننده یا امولسیفایر برای پایدار کردن این محصولات بر پایه امولسیون ضروری می‌باشد. کازئین موجود در شیر در برابر حرارت مقاوم است و می‌تواند با کلسیم و فسفر ترکیب شده و ذرات کازئین را تشکیل دهد. ذرات کازئین در سوسپانسیون کلئیدی شیر معلق بوده و به‌عنوان سورفکتانت عمل می‌کنند اما در شرایط اسیدی رسوب خواهند کرد. پروتئین‌های آب‌پنیر به گرما حساس بوده و تحت تأثیر گرما رسوب می‌کنند. ازاین‌رو می‌توان از امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده توسط ذرات کلئیدی مقاوم به حرارت و شرایط اسیدی، جهت غنی‌سازی این محصولات استفاده کرد (۱۳۱، ۱۳۵). امولسیون‌های پیکرینگ همچنین می‌توانند در سوپ‌ها، سس‌ها، نان برنجی بدون گلوتن و سایر محصولات به‌عنوان جایگزین برخی از مواد تشکیل‌دهنده استفاده شوند تا کیفیت آن‌ها را بهبود

بخشیده و موجب افزایش ماندگاری گردد. علاوه بر این امولسیون‌های پیکرینگ می‌توانند عوامل آب‌گریز (مانند ویتامین‌ها، اسیدهای چرب ضروری و مواد معدنی) را با پایداری خوب در نوشیدنی‌های شفاف حفظ کنند (۱۳۶).

نتیجه‌گیری

امولسیون‌های پیکرینگ به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم در علم امولسیون و کلوئید ظاهر شده‌اند و اخیراً این علم الهام‌بخش دانشمندان صنعت غذا و دارو در توسعه محصولات جدید و عملگرا بوده است. درواقع، استفاده از ذرات کلوئیدی پایدارکننده می‌تواند یک استراتژی جدید و امیدوارکننده برای ارتباطات کاربردی مهندسی در امولسیون‌های غذایی باشد.

مطالعات انجام شده در زمینه امولسیون‌های پیکرینگ در سال‌های اخیر به دلیل افزایش پایداری فیزیکی، شیمیایی و دوستدار محیط‌زیست بودن آن در مقایسه با امولسیون‌های متداول در زمینه‌های علمی مختلف از جمله علوم مواد غذایی، بیوشیمی، آرایشی و بهداشتی در حال رشد می‌باشد. اگرچه چشم‌انداز

برنامه بسیار گسترده است اما هنوز چالش‌های زیادی در رابطه با تولید نانوذرات خوراکی با پایداری و ظرفیت امولسیون‌کنندگی بالا وجود دارد. تحقیقات آینده باید بیشتر بر بهبود پایداری امولسیون‌های پیکرینگ در فرایند تولید محصولات غذایی به‌ویژه محصولات عملگرا و توسعه ارزش اقتصادی امولسیون‌های پیکرینگ از طریق طراحی ذرات کلوئیدی مهندسی شده در این راستا متمرکز گردد. در اکثر مطالعات انجام شده، امولسیون‌های پیکرینگ توسط یک نوع نانوذره تثبیت شده‌اند. از این‌رو مطالعه بنیادی رفتار چند نانوذره در فصل مشترک امولسیون به‌عنوان تثبیت‌کننده و کاربردهای خاص آن نیز می‌تواند به‌عنوان یک چشم‌انداز امیدوارکننده برای تحقیقات آینده در نظر گرفته شود. علاوه بر این، با توجه به این که تا به امروز اکثر امولسیون‌های پیکرینگ تولید شده امولسیون‌های ساده آب در روغن یا روغن در آب بوده است، تحقیقات آینده می‌تواند بر روی تولید ذرات با خاصیت آب‌دوستی مناسب برای تثبیت امولسیون‌های چندگانه آب در روغن در آب یا روغن در آب در روغن متمرکز شود.

References

1. McClements, D.J. Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2015; ISBN 1498726690.
2. Nour, A. H. (2018). Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies (IJIRSS)*, 1(1).
3. Ravera, F., Dziza, K., Santini, E., Cristofolini, L., & Liggieri, L. (2021). Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288, 102344.
4. Sarathchandraprakash, N. K., Mahendra, C., Prashanth, S. J., Manral, K., Babu, U. V., & Gowda, D. V. S. (2013). Emulsions and emulsifiers. *The Asian Journal of Experimental Chemistry*, 8, 30-45.
5. McClements, D. J. (2012). Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(5), 235-245.
6. Heidari Dalfard, F., Ziaifar, A. M., Jafari, S. M., & Anton, N. (2022). Investigating the effect of nanoparticle concentration and oil content on the physical stability of Pickering emulsion stabilized by chitosan nanoparticles. *Innovative Food Technologies*, 9(2), 167-179.

7. Heidari, F., Jafari, S. M., Ziaifar, A. M., & Anton, N. (2023). Surface modification of silica nanoparticles by chitosan for stabilization of water-in-oil Pickering emulsions. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100381.
8. Matos, M., Laca, A., Rea, F., Iglesias, O., Rayner, M., & Gutiérrez, G. (2018). O/W emulsions stabilized by OSA-modified starch granules versus non-ionic surfactant: Stability, rheological behaviour and resveratrol encapsulation. *Journal of Food Engineering*, 222, 207-217.
9. Jafari, S. M., Doost, A. S., Nasrabadi, M. N., Boostani, S., & Van der Meeren, P. (2020). Phytomaterials for the stabilization of Pickering emulsions in the formulation of novel food colloidal dispersions. *Trends in Food Science & Technology*, 98, 117-128.
10. Low, L. E., Siva, S. P., Ho, Y. K., Chan, E. S., & Tey, B. T. (2020). Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. *Advances in Colloid and Interface Science*, 277, 102117.
11. Tan, C., & McClements, D. J. (2021). Application of advanced emulsion technology in the food industry: A review and critical evaluation. *Foods*, 10(4), 812.
12. Ortiz, D. G., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2020). Current trends in Pickering emulsions: Particle morphology and applications. *Engineering*, 6(4), 468-482.
13. Linke, C., & Drusch, S. (2018). Pickering emulsions in foods-opportunities and limitations. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(12), 1971-1985.
14. Wei, Z., & Huang, Q. (2019). Developing organogel-based Pickering emulsions with improved freeze-thaw stability and hesperidin bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 93, 68-77.
15. Chen, X., McClements, D. J., Wang, J., Zou, L., Deng, S., Liu, W., Yan, C., Zhu, Y., Cheng, C., & Liu, C. (2018). Coencapsulation of (-)-Epigallocatechin-3-gallate and Quercetin in Particle-Stabilized W/O/W Emulsion Gels: Controlled Release and Bioaccessibility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(14), 3691-3699.
16. Baraki, S.Y., Jiang, Y., Li, X., Debeli, D.K., Wang, B., Feng, X., Mao, Z., & Sui, X. (2021). Stable sunflower oil oleogel from oil/water pickering emulsion with regenerated chitin. *LWT*, 146, 111483.
17. Dickinson, E. (2017). Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams. *Food Hydrocolloids*, 68, 219-231.
18. Han, Y., Zhu, L., Karrar, E., Qi, X., Zhang, H., & Wu, G. (2023). Pickering foams stabilized by protein-based particles: A review of characterization, stabilization, and application. *Trends in Food Science and Technology*, 133, 148-159.
19. Heidari, F., Jafari, S. M., Ziaifar, A. M., & Anton, N. (2022). Preparation of Pickering emulsions stabilized by modified silica nanoparticles via the Taguchi approach. *Pharmaceutics*, 14(8), 1561.
20. Binks, B. P., & Clint, J. H. (2002). Solid wettability from surface energy components: relevance to Pickering emulsions. *Langmuir*, 18(4), 1270-1273.
21. Gavrielatos, I., Dabirian, R., Mohan, R. S., & Shoham, O. (2019). Oil/water emulsions stabilized by nanoparticles of different wettabilities. *Journal of Fluids Engineering*, 141(2), 021301.
22. Zhang, Y., Bao, Y., Zhang, W., & Xiang, R. (2023). Factors that affect Pickering emulsions stabilized by mesoporous hollow silica microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 633, 1012-1021.
23. Li, F., Li, X., Huang, K., Luo, Y., & Mei, X. (2021). Preparation and characterization of pickering emulsion stabilized by hordein-chitosan complex particles. *Journal of Food Engineering*, 292, 110275.
24. Xia, T., Xue, C., & Wei, Z. (2021). Physicochemical characteristics, applications and research trends of edible Pickering emulsions. *Trends in Food Science and Technology*, 107, 1-15.

25. Li, S., Jiao, B., Meng, S., Fu, W., Faisal, S., Li, X., ... & Wang, Q. (2022). Edible mayonnaise-like Pickering emulsion stabilized by pea protein isolate microgels: Effect of food ingredients in commercial mayonnaise recipe. *Food Chemistry*, 376, 131866.
26. Gao, Z., Zhao, J., Huang, Y., Yao, X., Zhang, K., Fang, Y., ... & Yang, H. (2017). Edible Pickering emulsion stabilized by protein fibrils. Part 1: Effects of pH and fibrils concentration. *LWT-Food Science and Technology*, 76, 1-8.
27. Ortiz, D. G., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2020). Current trends in Pickering emulsions: Particle morphology and applications. *Engineering*, 6(4), 468-482.
28. Dong, Y., Wei, Z., Wang, Y., Tang, Q., Xue, C., & Huang, Q. (2022). Oleogel-based Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin-carboxymethyl chitosan nanoparticles for delivery of curcumin. *LWT*, 157, 113121.
29. Dammak, I., & do Amaral Sobral, P. J. (2018). Formulation optimization of lecithin-enhanced pickering emulsions stabilized by chitosan nanoparticles for hesperidin encapsulation. *Journal of Food Engineering*, 229, 2-11.
30. Dai, L., Zhan, X., Wei, Y., Sun, C., Mao, L., McClements, D. J., & Gao, Y. (2018). Composite zein-propylene glycol alginate particles prepared using solvent evaporation: Characterization and application as Pickering emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 85, 281-290.
31. Ma, L., Zou, L., McClements, D. J., & Liu, W. (2020). One-step preparation of high internal phase emulsions using natural edible Pickering stabilizers: Gliadin nanoparticles/gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, 100, 105381.
32. Xu, T., Yang, J., Hua, S., Hong, Y., Gu, Z., Cheng, L., Li, Z., & Li, C. (2020). Characteristics of starch-based Pickering emulsions from the interface perspective. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 334-346.
33. Shao, P., Zhang, H., Niu, B., & Jin, W. (2018). Physical stabilities of taro starch nanoparticles stabilized Pickering emulsions and the potential application of encapsulated tea polyphenols. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 2032-2039.
34. Eslami, P., Davarpanah, L., & Vahabzadeh, F. (2017). Encapsulating role of β -cyclodextrin in formation of pickering water-in-oil-in-water (W1/O/W2) double emulsions containing *Lactobacillus dellbrueckii*. *Food Hydrocolloids*, 64, 133-148.
35. Meng, Z., Qi, K., Guo, Y., Wang, Y., & Liu, Y. (2018). Macro-micro structure characterization and molecular properties of emulsion-templated polysaccharide oleogels. *Food Hydrocolloids*, 77, 17-29.
36. Zhao, H., Yang, Y., Chen, Y., Li, J., Wang, L., & Li, C. (2022). A review of multiple Pickering emulsions: Solid stabilization, preparation, particle effect, and application. *Chemical Engineering Science*, 248, 117085.
37. Zou, Y., van Baalen, C., Yang, X., & Scholten, E. (2018). Tuning hydrophobicity of zein nanoparticles to control rheological behavior of Pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*, 80, 130-140.
38. Ribeiro, E. F., de Barros-Alexandrino, T. T., Assis, O. B. G., Junior, A. C., Quiles, A., Hernando, I., & Nicoletti, V. R. (2020). Chitosan and crosslinked chitosan nanoparticles: Synthesis, characterization and their role as Pickering emulsifiers. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116878.
39. Wei, Z., Cheng, Y., Zhu, J., & Huang, Q. (2019). Genipin-crosslinked ovotransferrin particle-stabilized Pickering emulsions as delivery vehicles for hesperidin. *Food Hydrocolloids*, 94, 561-573.
40. Winuprasith, T., Khomein, P., Mitbumrung, W., Suphantharika, M., Nitithamyong, A., & McClements, D. J. (2018). Encapsulation of vitamin D3 in pickering emulsions stabilized by nanofibrillated mangosteen cellulose: Impact on in vitro digestion and bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 83, 153-164.

41. (38) Zamani, S., Malchione, N., Selig, M. J., & Abbaspourrad, A. (2018). Formation of shelf stable Pickering high internal phase emulsions (HIPE) through the inclusion of whey protein microgels. *Food and Function*, 9(2), 982-990.
42. Feng, X., Dai, H., Ma, L., Yu, Y., Tang, M., Li, Y., et al. (2019). Food-grade gelatin nanoparticles: Preparation, characterization, and preliminary application for stabilizing pickering emulsions. *Foods*, 8, 479.
43. Wei, Z., Cheng, J., & Huang, Q. (2019). Food-grade Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin fibrils. *Food Hydrocolloids*, 94, 592-602.
44. Wei, Z., Cheng, Y., & Huang, Q. (2019b). Heteroprotein complex formation of ovotransferrin and lysozyme: Fabrication of food-grade particles to stabilize Pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*, 96, 190-200.
45. Wang, Z., Zhang, N., Chen, C., He, R., & Ju, X. (2020). Rapeseed protein nanogels as novel Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68, 3607-3614.
46. Chen, S., & Zhang, L. (2019). Casein nanogels as effective stabilizers for Pickering high internal phase emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 579, 113662.
47. Wen, J., Jiang, L., & Sui, X. (2023). Plant protein and animal protein- based Pickering emulsion: A review of preparation and modification methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.
48. Araiza-Calahorra, A., & Sarkar, A. (2019). Pickering emulsion stabilized by protein nanogel particles for delivery of curcumin: effects of pH and ionic strength on curcumin retention. *Food Structure*, 21, 100113.
49. Lv, P., Wang, D., Dai, L., Wu, X., Gao, Y., & Yuan, F. (2020). Pickering emulsion gels stabilized by high hydrostatic pressure-induced whey protein isolate gel particles: characterization and encapsulation of curcumin. *Food Research International*, 132, 109032.
50. Zhang, J., Mei, L., Chen, N., Yuan, Y., Zeng, Q. Z., & Wang, Q. (2020). Study on β -lactoglobulin microgels adsorption onto a hydrophobic solid surface by QCM-D. *Food Hydrocolloids*, 98, 105320.
51. Destribats, M., Rouvet, M., Gehin-Delval, C., Schmitt, C., & Binks B. P. (2014). Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: towards food-grade Pickering emulsions. *Soft Matter*, 10(36): 6941-6954.
52. Sarkar, A., Murray, B., Holmes, M., Ettelaie, R., Abdalla, A., & Yang, X. (2016). In vitro digestion of Pickering emulsions stabilized by soft whey protein microgel particles: Influence of thermal treatment. *Soft Matter*, 12, 3558-3569.
53. Yang, Y., Jiao, Q., Wang, L., Zhang, Y., Jiang, B., Li, D., ... & Liu, C. (2022). Preparation and evaluation of a novel high internal phase Pickering emulsion based on whey protein isolate nanofibrils derived by hydrothermal method. *Food Hydrocolloids*, 123, 107180.
54. Muhoza, B., Zhang, Y., Xia, S., Cai, J., Zhang, X., & Su, J. (2018). Improved stability and controlled release of lutein-loaded micelles based on glycosylated casein via Maillard reaction. *Journal of Functional Foods*, 45, 1-9.
55. Spyropoulos, F., Kurukji, D., Taylor, P., & Norton, I. T. (2018). Fabrication and utilization of bifunctional protein/polysaccharide coprecipitates for the independent codelivery of two model actives from simple oil-in-water emulsions. *Langmuir*, 34(13), 3934-3948.
56. Chen, S., & Zhang, L. M. (2019). Casein nanogels as effective stabilizers for Pickering high internal phase emulsions. *Colloids and Surfaces A*, 579, 123662.
57. Bi, A. Q., Xu, X. B., Guo, Y., du, M., Yu, C. P., & Wu, C. (2020). Ultrasound pre-fractured casein and in-situ formation of high internal phase emulsions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 104916.
58. Tan, H., Zhao, L., Tian, S., Wen, H., Gou, X., & Ngai, T. (2017). Gelatin particle-stabilized high-internal phase emulsions for use in oral delivery systems: Protection effect and in vitro digestion study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65, 900-907.

59. Ding, M., Zhang, T., Zhang, H., Tao, N., Wang, X., & Zhong, J. (2019). Effect of preparation factors and storage temperature on fish oil-loaded crosslinked gelatin nanoparticle pickering emulsions in liquid forms. *Food Hydrocolloids*, 95, 326–335.
60. Ding, M., Zhang, T., Zhang, H., Tao, N., Wang, X., & Zhong, J. (2020). Gelatin molecular structures affect behaviors of fish oil-loaded traditional and Pickering emulsions. *Food Chemistry*, 309, 125642.
61. Feng, X., Dai, H., Ma, L., Yu, Y., Tang, M., Li, Y., et al. (2019). Food-grade gelatin nanoparticles: Preparation, characterization, and preliminary application for stabilizing pickering emulsions. *Foods*, 8(10), 479.
62. Zhu, X. F., Zhang, N., Lin, W. F., & Tang, C. H. (2017). Freeze-thaw stability of Pickering emulsions stabilized by soy and whey protein particles. *Food Hydrocolloids*, 69, 173–84.
63. Dai, L., Sun, C., Wei, Y., Zhan, X., Mao, L., & Gao, Y. (2018). Formation and characterization of zein-propylene glycol alginate-surfactant ternary complexes: Effect of surfactant type. *Food Chemistry*, 258, 321–330.
64. Yan, X., Ma, C., Cui, F., McClements, D. J., Liu, X., & Liu, F. (2020). Protein-stabilized Pickering emulsions: Formation, stability, properties, and applications in foods. *Trends in Food Science and Technology*, 103, 293-303.
65. Lorenzo, G., Sosa, M., & Califano, A. (2018). Alternative proteins and pseudocereals in the development of gluten-free pasta. *Alternative and replacement foods*. London: Academic Press; p. 433–58.
66. Lu, Y., Zhang, R., Jia, Y., Gao, Y., & Mao, L. (2023). Effects of nanoparticle types and internal phase content on the properties of W/O emulsions based on dual stabilization mechanism. *Food Hydrocolloids*, 139, 108563.
67. Xiao, J., Wang, X., Gonzalez, A. J. P., & Huang, Q. (2016). Kafirin nanoparticles stabilized Pickering emulsions: Microstructure and rheological behavior. *Food Hydrocolloids*, 54, 30–39.
68. Burger, T. G., & Zhang, Y. (2019). Recent progress in the utilization of pea protein as an emulsifier for food applications. *Trends in Food Science and Technology*, 86, 25–33.
69. Li, M. F., He, Z. Y., Li, G. Y., Zeng, Q. Z., Su, D. X., Zhang, J. L., et al. (2019). The formation and characterization of antioxidant pickering emulsions: Effect of the interactions between gliadin and chitosan. *Food Hydrocolloids*, 90, 482–489.
70. Dai, L., Sun, C., Wei, Y., Mao, L., & Gao, Y. (2018). Characterization of Pickering emulsion gels stabilized by zein/gum Arabic complex colloidal nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 74, 239–248.
71. Zhu, Y., Chen, X., McClements, D. J., Zou, L., & Liu, W. (2018). pH-, ion- and temperature-dependent emulsion gels: Fabricated by addition of whey protein to gliadin-nanoparticle coated lipid droplets. *Food Hydrocolloids*, 77, 870–878.
72. Rutkevicius, M., Allred, S., Velev, O. D., & Velikov, K. P. (2018). Stabilization of oil continuous emulsions with colloidal particles from water-insoluble plant proteins. *Food Hydrocolloids*, 82, 89–95.
73. Zhu, F. (2019). Starch based Pickering emulsions: Fabrication, properties, and applications. *Trends in Food Science and Technology*, 85, 129–137.
74. Sun, Q. (2018). Starch nanoparticles. In M. Sjö, " & L. Nilsson (Eds.), *Starch in food: Structure, function and applications* (pp. 691–745). Woodhead Publishing. Elsevier Ltd.
75. Altuna, L., Herrera, M. L., & Foresti, M. L. (2018). Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. *Food Hydrocolloids*, 80, 97–110.
76. Song, X., Zheng, F., Ma, F., Kang, H., & Ren, H. (2020). The physical and oxidative stabilities of Pickering emulsion stabilized by starch particle and small molecular surfactant. *Food Chemistry*, 303, 125391.
77. Sánchez de la Concha, B. B., Agama-Acevedo, E., Aguirre-Cruz, A., Bello-Pérez, L. A., & Alvarez-Ramírez, J. (2020). OSA esterification of amaranth and maize starch nanocrystals and their use in "pickering" emulsions. *Starch Staerke*, 72(7–8), 1900271.

78. Wang, P. P., Luo, Z. G., Chun-Chen, Xiong-Fu, & Tamer, T. M. (2020). Effects of octenyl succinic anhydride groups distribution on the storage and shear stability of Pickering emulsions formulated by modified rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 228, 115389.
79. Ahsan, H. M., Zhang, X., Li, Y., Li, B., & Liu, S. (2019). Surface modification of microcrystalline cellulose: Physicochemical characterization and applications in the Stabilization of Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 1176–1184.
80. Gong, J., Li, J., Xu, J., Xiang, Z., & Mo, L. (2017). Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*, 7(53), 33486–33493.
81. Kalashnikova, I., Bizot, H., Bertoncini, P., Cathala, B., & Capron, I. (2013). Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions. *Soft Matter*, 9 (3), 952–959.
82. Dai, H., Wu, J., Zhang, H., Chen, Y., Ma, L., Huang, H., et al. (2020). Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge. *Trends in Food Science and Technology*, 102(2), 16–29.
83. Mitbunrung, W., Supphantharika, M., McClements, D. J., & Winuprasith, T. (2019). Encapsulation of vitamin D3 in pickering emulsion stabilized by nanofibrillated mangosteen cellulose: Effect of environmental stresses. *Journal of Food Science*, 84 (11), 3213–3221.
84. Li, X., Li, J., Gong, J., Kuang, Y., Mo, L., & Song, T. (2018). Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 183, 303–310.
85. Bai, L., Huan, S., Xiang, W., Liu, L., Yang, Y., Nugroho, R. W. N., et al. (2019). Selfassembled networks of short and long chitin nanoparticles for oil/water interfacial superstabilization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(7), 6497–6511.
86. Mwangi, W. W., Ho, K. W., Tey, B. T., & Chan, E. S. (2016). Effects of environmental factors on the physical stability of pickering-emulsions stabilized by chitosan particles. *Food Hydrocolloids*, 60, 543-550.
87. Uvanesh, K., Nayak, S. K., Sagiri, S. S., Banerjee, I., Ray, S. S., & Pal, K. (2018). Effect of Non-Ionic Hydrophilic and Hydrophobic Surfactants on the Properties on the Stearate Oleogels: A Comparative Study. In *Nutraceuticals and Innovative Food Products for Healthy Living and Preventive Care* (pp. 260-279): IGI Global.
88. Jin, B., Zhou, X., Guan, J., Yan, S., Xu, J., & Chen, J. (2019). Elucidation of stabilizing pickering emulsion with jackfruit filum pectin-soy protein nanoparticles obtained by photocatalysis. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(6), 909-917.
89. Chen, X., Chen, Y., Huang, Y., Zou, L., Liu, C., McClements, D. J., & Liu, W. (2019). Hybrid Bionanoparticle-Stabilized Pickering Emulsions for Quercetin Delivery: Effect of Interfacial Composition on Release, Lipolysis, and Bioaccessibility. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6462-6472.
90. Liu, X., Ding, S., Wu, J., Liu, G., Wei, J., Yang, F., & Liu, X. (2021). Molecular structures of octenyl succinic anhydride modified starches in relation to their ability to stabilize high internal phase emulsions and oleogels. *Food Hydrocolloids*, 120, 106953.
91. Fasolin, L. H., Cerqueira, M., Pastrana, L., Vicente, A., & Cunha, R. (2018). Thermodynamic, rheological and structural properties of edible oils structured with LMOGs: Influence of gelator and oil phase. *Food Structure*, 16, 50-58.
92. Sun, G., Zhao, Q., Liu, S., Li, B., & Li, Y. (2019). Complex of raw chitin nanofibers and zein colloid particles as stabilizer for producing stable pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*, 97, 105178.
93. Xu, W., Jin, W., Huang, K., Huang, L., Lou, Y., Li, J., Liu, X., & Li, B. (2018). Interfacial and emulsion stabilized behavior of lysozyme/xanthan gum nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 280-286.

94. Yi, J., Gao, L., Zhong, G., & Fan, Y. (2020). Fabrication of high internal phase Pickering emulsions with calcium-crosslinked whey protein nanoparticles for β -carotene stabilization and delivery. *Food and Function*, 11(1), 768-778.
95. Zeng, T., Wu, Z. L., Zhu, J. Y., Yin, S. W., Tang, C. H., Wu, L. Y., & Yang, X. Q. (2017). Development of antioxidant Pickering high internal phase emulsions (HIPEs) stabilized by protein/polysaccharide hybrid particles as potential alternative for PHOs. *Food Chemistry*, 231, 122-130.
96. Zhou, F. Z., Yan, L., Yin, S. W., Tang, C. H., & Yang, X. Q. (2018). Development of Pickering Emulsions Stabilized by Gliadin/Proanthocyanidins Hybrid Particles (GPHPs) and the Fate of Lipid Oxidation and Digestion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(6), 1461-1471.
97. Wijaya, W., Sun, Q. Q., Van der Meeren, P., & Patel, A. R. (2017). Oleogels from high internal phase emulsion templates stabilized by sodium caseinate-alginate complexes. In *São Paulo School of Advanced Sciences on Reverse Engineering of Processed Foods*.
98. Zhang, Y., Zhou, F., Zhao, M., Lin, L., Ning, Z., & Sun, B. (2018). Soy peptide nanoparticles by ultrasound-induced self-assembly of large peptide aggregates and their role on emulsion stability. *Food Hydrocolloids*, 74, 62-71.
99. Fu, D., Deng, S., McClements, D. J., Zhou, L., Zou, L., Yi, J., Liu, C., & Liu, W. (2019). Encapsulation of β -carotene in wheat gluten nanoparticle-xanthan gum-stabilized Pickering emulsions: Enhancement of carotenoid stability and bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 89, 80-89.
100. Wei, Z., & Huang, Q. (2020). Development of high internal phase Pickering emulsions stabilised by ovotransferrin–gum arabic particles as curcumin delivery vehicles. *International Journal of Food Science and Technology*, 55(5), 1891-1899.
101. Doost, A. S., Nasrabadi, M. N., Kassozi, V., Dewettinck, K., Stevens, C. V., & Van der Meeren, P. (2019). Pickering stabilization of thymol through green emulsification using soluble fraction of almond gum–Whey protein isolate nano-complexes. *Food Hydrocolloids*, 88, 218-227.
102. Su, J., Guo, Q., Chen, Y., Dong, W., Mao, L., Gao, Y., & Yuan, F. (2020). Characterization and formation mechanism of lutein pickering emulsion gels stabilized by β -lactoglobulin-gum arabic composite colloidal nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 98, 105276.
103. Arroyo-Maya, I. J., & McClements, D. J. (2015). Biopolymer nanoparticles as potential delivery systems for anthocyanins: Fabrication and properties. *Food Research International*, 69, 1-8.
104. Zhu, Q., Li, Y., Li, S., & Wang, W. (2020). Fabrication and characterization of acid soluble collagen stabilized Pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*, 106, 105875.
105. Wang, D., Tao, S., Yin, S.-W., Sun, Y., & Li, Y. (2020). Facile preparation of zein nanoparticles with tunable surface hydrophobicity and excellent colloidal stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 591.
106. Hu, Y. Q., Yin, S. W., Zhu, J. H., Qi, J. R., Guo, J., Wu, L. Y., ... & Yang, X. Q. (2016). Fabrication and characterization of novel Pickering emulsions and Pickering high internal emulsions stabilized by gliadin colloidal particles. *Food Hydrocolloids*, 61, 300-310.
107. Song, S., Li, Y., Zhu, Q., Zhang, X., Wang, Y., Tao, L., & Yu, L. (2023). Structure and properties of Pickering emulsions stabilized solely with novel buckwheat protein colloidal particles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 226, 61-71.
108. Hei, X., Liu, Z., Li, S., Wu, C., Jiao, B., Hu, H., ... & Shi, A. (2024). Freeze-thaw stability of Pickering emulsion stabilized by modified soy protein particles and its application in plant-based ice cream. *International Journal of Biological Macromolecules*, 257, 128183.
109. Ning, F., Ge, Z., Qiu, L., Wang, X., Luo, L., Xiong, H., et al. (2020). Double-induced seenriched peanut protein nanoparticles preparation, characterization and stabilized food-grade Pickering emulsions. *Food Hydrocolloids*, 99, 105308.

110. Hei, X., Li, S., Liu, Z., Wu, C., Ma, X., Jiao, B., ... & Shi, A. (2024). Characteristics of Pickering emulsions stabilized by microgel particles of five different plant proteins and their application. *Food Chemistry*, 449, 139187.
111. Li, S., Zhang, B., Tan, C. P., Li, C., Fu, X., & Huang, Q. (2019). Octenylsuccinate quinoa starch granule-stabilized Pickering emulsion gels: Preparation, microstructure and gelling mechanism. *Food Hydrocolloids*, 91, 40–47.
112. Qian, X., Lu, Y., Xie, W., & Wu, D. (2020). Viscoelasticity of olive oil/water Pickering emulsions stabilized with starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 230, 115575.
113. Li, Q., Wang, Y., Wu, Y., He, K., Li, Y., Luo, X., et al. (2019). Flexible cellulose nanofibrils as novel pickering stabilizers: The emulsifying property and packing behavior. *Food Hydrocolloids*, 88, 180–189.
114. Costa, A. L. R., Gomes, A., & Cunha, R. L. (2018). One-step ultrasound producing O/W emulsions stabilized by chitosan particles. *Food Research International*, 107, 717–725.
115. Liu, F., Zheng, J., Huang, C. H., Tang, C. H., & Ou, S. Y. (2018). Pickering high internal phase emulsions stabilized by protein-covered cellulose nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, 82, 96–105.
116. Li, Z., Zheng, S., Zhao, C., Liu, M., Zhang, Z., Xu, W., et al. (2020). Stability, microstructural and rheological properties of Pickering emulsion stabilized by xanthan gum/lysozyme nanoparticles coupled with xanthan gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 2387–2394.
117. Zhan, Y., Qin, S., Zeng, Y., Xu, Q., McClements, D. J., & Hu, K. (2024). Pickering emulsions stabilized by egg white protein-alginate nanoparticles: Freeze-thaw stability after heating. *Food Hydrocolloids*, 150, 109675.
118. Li, L., Wang, W., Ji, S., & Xia, Q. (2024). Soy protein isolate-xanthan gum complexes to stabilize Pickering emulsions for quercetin delivery. *Food Chemistry*, 140794.
119. Zhu, X., Chen, J., Hu, Y., Zhang, N., Fu, Y., & Chen, X. (2021). Tuning complexation of carboxymethyl cellulose/cationic chitosan to stabilize Pickering emulsion for curcumin encapsulation. *Food Hydrocolloids*, 110, 106135.
120. Cai, X., Wang, Y., Du, X., Xing, X., & Zhu, G. (2020). Stability of pH-responsive Pickering emulsion stabilized by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations. *Food Hydrocolloids*, 109, 106093.
121. Tavasoli, S., Maghsoudlou, Y., Tabarestani, H. S., & Jafari, S. M. (2023). Changes in emulsifying properties of caseinate–Soy soluble polysaccharides conjugates by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 101, 106703.
122. Carocho, M., Morales, P., & Ferreira, I. C. (2018). Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. *Trends in Food Science and Technology*, 71, 107-120.
123. Tavernier, I., Wijaya, W., Van der Meeren, P., Dewettinck, K., & Patel, A. R. (2016). Food-grade particles for emulsion stabilization. *Trends in Food Science and Technology*, 50, 159-174.
124. Boostani, S., Riazi, M., Marefati, A., Rayner, M., & Hosseini, S. M. H. (2022). Development and characterization of medium and high internal phase novel multiple Pickering emulsions stabilized by hordein nanoparticles. *Food Chemistry*, 372, 131354.
125. Alehosseini, E., Jafari, S. M., & Tabarestani, H. S. (2021). Production of d-limonene-loaded Pickering emulsions stabilized by chitosan nanoparticles. *Food Chemistry*, 354, 129591.
126. Wang, X., Sun, J., Zhao, S., Zhang, F., Meng, X., & Liu, B. (2023). Highly stable nanostructured lipid carriers containing candelilla wax for d-limonene encapsulation: Preparation, characterization and antifungal activity. *Food Hydrocolloids*, 145, 109101.
127. Low, L. E., Tan, L. T. H., Goh, B. H., Tey, B. T., Ong, B. H., & Tang, S. Y. (2019). Magnetic cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsions for enhanced bioactive release and human colon cancer therapy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 127, 76-84.

128. Souza, A. G., Ferreira, R. R., Paula, L. C., Mitra, S. K., & Rosa, D. S. (2021). Starch-based films enriched with nanocellulose-stabilized Pickering emulsions containing different essential oils for possible applications in food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 27, 100615.
129. Tavassoli, M., Khezerlou, A., Bangar, S. P., Bakhshizadeh, M., Haghi, P. B., Moghaddam, T. N., & Ehsani, A. (2023). Functionality developments of Pickering emulsion in food packaging: Principles, applications, and future perspectives. *Trends in Food Science and Technology*, 132, 171-187.
130. Klojdová, I., & Stathopoulos, C. (2022). The potential application of Pickering multiple emulsions in food. *Foods*, 11(11), 1558.
131. Valencia, L., Nomena, E. M., Mathew, A. P., & Velikov, K. P. (2019). Biobased cellulose nanofibril–oil composite films for active edible barriers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(17), 16040-16047.
132. Nkede, F. N., Wardana, A. A., Phuong, N. T. H., Takahashi, M., Koga, A., Wardak, M. H., ... & Tanaka, F. (2023). Preparation and characterization of chitosan/lemongrass oil/cellulose nanofiber Pickering emulsions active packaging and its application on tomato preservation. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(11), 4930-4945.
133. Briggs, M. A., Petersen, K. S., & Kris-Etherton, P. M. (2017, June). Saturated fatty acids and cardiovascular disease: replacements for saturated fat to reduce cardiovascular risk. In *Healthcare* (Vol. 5, No. 2, p. 29). MDPI.
134. Li, W., Jiao, B., Li, S., Faisal, S., Shi, A., Fu, W., ... & Wang, Q. (2022). Recent advances on Pickering emulsions stabilized by diverse edible particles: Stability mechanism and applications. *Frontiers in Nutrition*, 9, 864943.
135. Wang, Y., Wang, W., Jia, H., Gao, G., Wang, X., Zhang, X., & Wang, Y. (2018). Using cellulose nanofibers and its palm oil pickering emulsion as fat substitutes in emulsified sausage. *Journal of Food Science*, 83(6), 1740-1747.
136. Feng, X., Sun, Y., Yang, Y., Zhou, X., Cen, K., Yu, C., ... & Tang, X. (2020). Zein nanoparticle stabilized Pickering emulsion enriched with cinnamon oil and its effects on pound cakes. *Lwt*, 122, 109025.
137. Okuro, P. K., Gomes, A., Costa, A. L. R., Adame, M. A., & Cunha, R. L. (2019). Formation and stability of W/O-high internal phase emulsions (HIPEs) and derived O/W emulsions stabilized by PGPR and lecithin. *Food Research International*, 122, 252-262.
138. Liu, G., Wang, Q., Hu, Z., Cai, J., & Qin, X. (2019). Maillard-reacted whey protein isolates and epigallocatechin gallate complex enhance the thermal stability of the pickering emulsion delivery of curcumin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(18), 5212-5220.
139. Chen, L., Ao, F., Ge, X., & Shen, W. (2020). Food-grade Pickering emulsions: Preparation, stabilization and applications. *Molecules*, 25(14), 3202.

