انکپسولاسیون اسانسها: روشها،مکانیسم های شناسایی و انتشار

در سال های اخیر تقاضای جهانی برای مواد غذایی ایمن و سالم با حداقل مواد نگهدارنده مصنوعی به طور مداوم در حال افزایش است و استفاده از ترکیبات طبیعی در صنایع غذایی رایج شده است. اسانس ها به دلیل خواص آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی و طعم مطبوع به عنوان نگهدارنده و افزودنی های غذایی مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین بیماری‌های مکرر ناشی از غذا و ظهور باکتری‌های مقاوم به چند دارو، محققان را بر آن داشته است تا جایگزین‌های ضدعفونی‌کننده طبیعی برای آنتی‌بیوتیک‌های مصنوعی را برای رفع نیازهای ایمنی مواد غذایی بیابند. اسانس ها دارای فعالیت های ضد میکروبی قوی هستند که می توانند نقش قابل توجهی را به عنوان منبع جدیدی از نگهدارنده های غذایی ایفا کنند. اسانس ها به دلیل خواص حیاتی خود در زمینه های دارویی، آرایشی، کشاورزی و غذایی از اهمیت بالایی برخوردار هستند. با این حال، پایداری و زیست فعالی، اثربخشی اسانس ها را تعیین می کند.
این ترکیبات در برابر تغییرات ناشی از عوامل خارجی مانند نور، دما، اکسیژن و رطوبت بسیار حساس و ناپایدار هستند. علیرغم اثربخشی عالی شان، به دلیل برخی موانع اصلی ذاتی مانند حلالیت کم در آب، فراهمی زیستی، فرّاریت و پایداری در سیستم های غذایی، به طور گسترده در صنایع غذایی مورد استفاده قرار نگرفته اند.

استفاده مستقیم اسانسها در محیط های آبی به دلیل ماهیت آبگریز آنها محدود است. در نتیجه، اثربخشی ضد میکروبی آنها و کاربردهای آن ممکن است تحت تأثیر قرار گیرد. برای دستیابی به عملکردهای بالقوه در محیطهای آبی غلظت های بالاتر مورد نیاز خواهد بود که ممکن است خواص ارگانولپتیکی را تغییر دهد.

برهمکنش‌های بالقوه روغنهای ضروری، با ترکیبات غذایی مانند پروتئین‌ها، لیپیدها و سایر ترکیبات به دلیل خاصیت ذاتی آنها کاربرد آنها را مختل و کارایی آنها را کاهش می دهد. به عنوان مثال، به دلیل اتصال قوی بین اوژنول و گلبول های چربی موجود در شیر، مقادیر بالاتری از اوژنول برای مهار رشد میکروبی در شیر مورد نیاز بود.

تمایل روغنهای ضروری به سمت ترکیبات چرب موجود باعث میشود تا باکتری ها آزادانه در بخش آبی رشد کنند و به همین علت اثرات اسانس ها در سیستم های غذایی کاهش یابد، برای جبران تعامل آنها با اجزای غذا و انجام عملکردهای مورد نظر آنها غلظت بالایی از این ترکیبات مورد نیاز است که در نتیجه بو و طعم غیر قابل قبولی را ایجاد میکنند که خواص حسی را به طور کلی تغییر می دهند ومقبولیت محصولات غذایی در نتیجه ترکیب و کارایی آنها را کاهش میدهند.

برای غلبه بر این محدودیت ها و حفظ ویژگی های عملکردی و بیولوژیکی این ترکیبات و کنترل انتشار آنها از تکنیک انکپسولاسیون استفاده می شود که برای رسیدن به این هدف، میکروو نانوکپسوله‌سازی می‌تواند رویکردی موثری باشد که عملکردهای بالقوه اسانسها را تقویت می‌کند در حالی که مقادیر مورد استفاده را کاهش می دهند و مزایای فراوانی از جمله بهبود حلالیت در آب، محافظت موثر در برابر تخریب، جلوگیری از تبخیر اجزای فرار و انتشار کنترل شده و هدفمند را ارائه می دهد

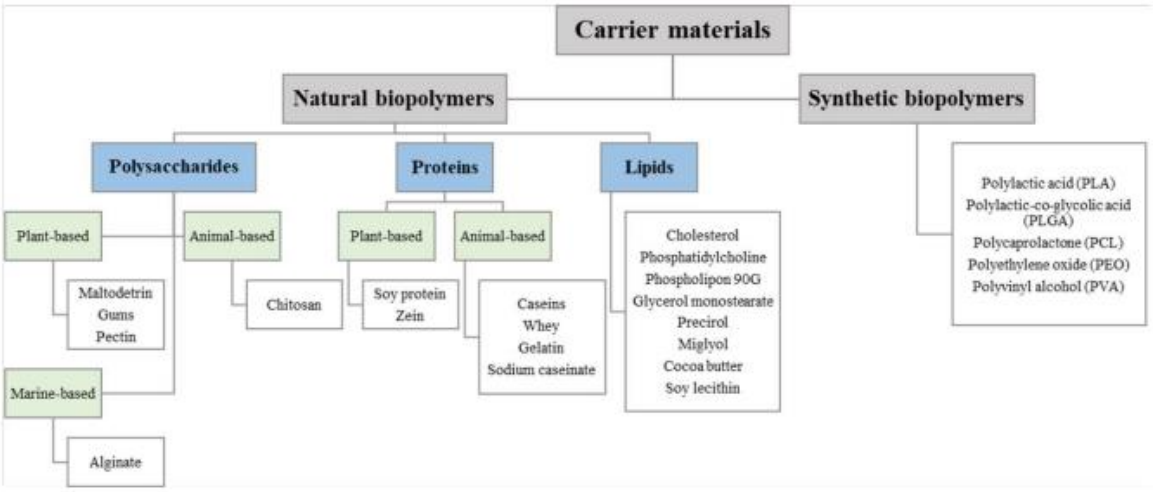
میکرو و نانو کپسولاسیون اسانس ها

کپسولاسیون فرآیندی است که در آن یک یا چند عامل فعال (مواد پوشش داده شده،هسته یا فاز داخلی) در یک ماتریس همگن یا ناهمگن (پوسته،دیوار یا مواد حامل) در مقیاس میکرو (۱-۵۰۰۰ میکرومتر) یا نانو (<۱ میکرومتر) به دام می افتد ومولکول های به دام افتاده در برابر شرایط خارجی به عنوان مثال تخریب، تبخیر و اکسیداسیون محافظت می شوند با توجه به کاهش اندازه آنها و افزایش نسبت سطح به حجم، میکرو و نانوذرات امکان دسترسی زیستی بیشتر و انتشار تسهیل شده روغن های ضروری را در مکانهای هدف خود فراهم می‌کنند که باعث کارایی بهتر فعالیت های بلند مدت آنها میشود.علاوه بر این،به دلیل استفاده کمتری از این ترکیبات درفرآیند کپسوله‌سازی اثرات حسی کمتری نیز بر محصولات غذایی ایجاد می‌کند، در نتیجه احتمال ایجاد مقاومت توسط میکروارگانیسم ها را کاهش می دهد، اثرات سمی آنها را به حداقل می رسد و هزینه های اقتصادی را کاهش می یابد.

انواع مواد حامل

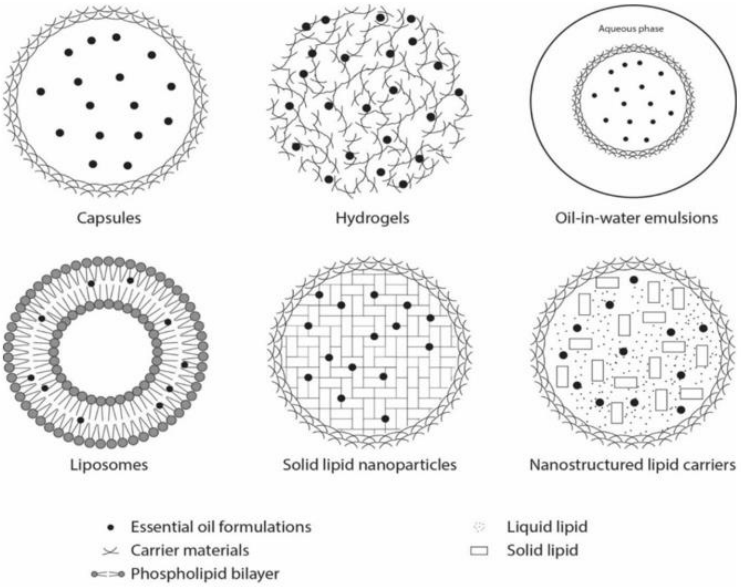
در میکرو و نانو کپسولاسیون اسانسها، می توان از مواد حامل مختلف بسته به بار آنها و کاربردهای مورد نظر، استفاده کرد که می توانند همگن یا ناهمگن، جامد یا مایع باشند

مواد حامل مورد استفاده برای کپسوله سازی اسانسها می تواند بیوپلیمرهای طبیعی به عنوان مثال پلی ساکاریدها، پروتئین ها، لیپیدها باشد و یا نمونه های مصنوعی که در شکل آمده است.



فرم های سیستم حامل

چندین مدل سیستم حامل میکرو و نانو برای حمل، انتقال و آزادسازی اسانسها و ترکیبات زیست فعال در سایت های هدف خاص به کار گرفته شده است. رایج ترین شکل سیستم های مورد استفاده کپسول ها، هیدروژل ها، امولسیون ها، لیپوزوم ها، ذرات نانو لیپید جامد SLNsو حامل های لیپید نانوساختار NLCsهستند. بسته به ساختار و ویژگی های فیزیکوشیمیایی که هر سیستم دارد مواد مورد استفاده و روش های تشکیل و توسعه خاصی وجود دارند



کپسول

کپسول ها سیستم های منفذدار توخالی هستند که در آن ترکیبات زیست فعال درون غشایی از مواد حامل که یک پوسته محافظ را تشکیل می دهد به دام افتاده اند. پروتئین ها مانند پروتئین آب پنیر، زین، کازئین، ژلاتین؛ پلی ساکاریدها مانند مالتودکسترین، کیتوزان، پکتین، آلژینات، صمغ بادام هندی، صمغ عربی و سایر مواد حامل به عنوان مثال پلی لاکتیک اسید(PLA)، پلی اتیلن اکسید(PEO)، پلی کاپرولاکتون (PCL)و پلی لاکتیک کو-گلیکولیک اسید(PLGA) برای میکرو و نانوکپسولاسیون اسانسها در کپسول استفاده می شود کپسول ها با پایداری و آزادسازی کنترل شده ترکیبات فعال زیستی به دام افتاده فعالیت های آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی را افزایش داده اند.

هیدروژل

به طور کلی، میکرو و نانوهیدروژل‌ها از حامل‌هایی با بار مخالف تشکیل شده‌اند که به صورت متقاطع به هم متصل می‌شوند تا ساختار سه‌بعدی (3D)را تشکیل دهند که توانایی نگهداری مقدار زیادی آب در شرایط سخت مختلف را دارند. مواد حامل در داخل شبکه محبوس شده اند وهنگامی که در معرض انواع مختلف محرک ها خارجی قرار میگیرند، ذرات هیدروژل آزادسازی موثر و کنترل شده و پایداری دارند اجزای زیست فعال در حالی که ساختار شبکه خود را حفظ می کنند، آنها را به سیستم های تحویل کارآمد تبدیل می کنند. پلی ساکاریدها مانند آلژینات، کیتوزان، پکتین؛ پروتئین هایی مانند سویا و پروتئین های آب پنیر؛ لیپیدهایی مانند روغن سویا و سایر مواد حامل به عنوان پلی وینیل الکل (PVA)برای کپسوله سازی اسانسها در هیدروژل ها استفاده شده اند.

امولسیون ها

امولسیون ها از پراکندگی دو فاز غیر قابل امتزاج تشکیل می شوند: یک فاز(فاز پراکنده) به صورت قطرات در فاز دیگر (فاز پیوسته) پخش میشود. امولسیون ها می توانند امولسیون های آب در روغن (W/O) یا روغن در آب (O/W) باشند. که به موقعیت فاز روغن و آب وابسته است. امولسیون روغن درآب مناسب ترین امولسیون برای کپسوله کردن اسانس ها است. ترکیبات زیست فعال گنجانیده شده درفاز روغن پراکنده در فاز پیوسته آب، از شرایط مختلف محیطی محافظت می شود. مواد حامل مورد استفاده برای تشکیل امولسیون اسانس، پلی ساکاریدهایی مانند آلژینات سدیم، صمغ عربی بودند. لیپیدهایی مانند روغن سویا یا محلول های سورفکتانت مانند سورفینول، توئین، اسپن، بریج یا لسیتین میکرو و نانو امولسیون های پایداری با رهایش کنترل شده، فعالیت آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی را در مقایسه با شکل آزاد خود نشان دادند. اسانس

های میکروامولسیون از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده ومعمولاً به صورت قطرات مات سفید هستند و نانوامولسیون ها با قطرات با اندازه های کوچکتر ظاهر می شوند و به صورت قطرات شفاف تا نیمه شفاف با ثبات جنبشی بهتر ظاهر شدند.

لیپوزوم ها

لیپوزوم ها وزیکول های کروی هستند که از یک یا چند لایه، دولایه فسفولیپیدی تشکیل شده اند که معمولاً یک فاز آبی داخلی را در بر می گیرند. به دلیل آمفی فیل بودن طبیعت آنها ، لیپوزوم ها را می توان برای محصور کردن، در همان زمان، هر دو مولکول های آب دوست درون محفظه آبی داخلی و مولکول های آبگریزبه عنوان اسانس در دو لایه لیپیدی استفاده کرد. فقط مواد حامل بر پایه لیپید مانند فسفاتیدیل کولین، کلسترول و لسیتین برای نانوکپسولاسیوناسانس در لیپوزوم ها استفاده شد.

لیپوزوم ها فعالیت های ضد میکروبی و ضد اکسیدانی ترکیبات زیست فعال ترکیب شده را افزایش دادند. علاوه بر این،آنها ویژگی تحویل هدفمند را نشان داده اند. با این حال، استفاده از لیپوزوم به دلیل هزینه تولید بالای آنها و از آنجایی که ظرفیت بارگذاری ضعیف و پایداری فیزیکوشیمیایی ضعیف را نشان داده اند، محدود است. پایداری کم آنها وپیامدهای بعدی آن ممکن است با پوشش دادن لیپوزوم ها با مواد اضافی مواد حامل یا به دام انداختن آنها در سایر سیستم های حامل بهبود یابد.

نانو ذرات لیپیدی جامد

نانوذرات لیپیدی جامد (SLNs) حامل‌های نانوکلوئیدی کروی هستند که از قطرات لیپیدی کاملا متبلور ساخته شده‌اند که در آنها ترکیبات آبدوست یا آبگریزمستقیماً ترکیب یا حل می شوند. آنها از امولسیون های روغن در آب ساخته شده از لیپیدهای جامد با دمای پردازش بالاتر از نقاط ذوب لیپید تهیه می شوند. لیپیدهای جامد مورد استفاده برای کپسوله کردن اسانس درSLNs ها گلیسرول مونو استئارات و پرسیرول بودند

SLNs های محصور کننده اسانس ها عمدتاً توسط محلول های حامل مبتنی بر سورفکتانت مانند80 Tween ، 80 Span، Polox amer 188و Miranol Ultra C32 تثبیت می شود. در مقایسه با لیپوزوم ها وامولسیون ها، نانو ذرات لیپیدی جامد حافظت بیشتری در برابر واکنش های شیمیایی مختلف و رهش طولانی مدت کنترل شده ارائه می کنند زیرا ترکیبات زیست فعال محصور شده، در یک ماتریس جامد تثبیت شده اند. تشکیل این ذرات ساده وکم هزینه است. با این حال، آنها در شرایط اسیدی ، پایداری ضعیف، تمایل زیاد به تجمع و رشد ذرات در طول خشک شدن، ژل شدن احتمالی، بارکپسولاسیون کم به دلیل ساختار کریستالی و انتقال در ساختارهای کریستالی چربی خود در طول ذخیره سازی که منجر به فروپاشی میشود، نشان داده اند.

حامل های لیپید نانوساختار(NLCs)

نانوساختار (NLCs) یک شکل تغییریافته از نانو ذرات لیپیدی جامد و حاوی یک فاز داخلی هستند که ترکیبی از لیپیدها در هر دو حالت جامد و مایع می باشند که در آن ترکیبات زیست فعال ذوب و یا محلول می شوند. پنج تا ۴۰ درصد فاز جامد لیپیدی در نانو ذرات لیپیدی جامد با لیپید مایع در حامل های لیپید نانوساختار جایگزین می شود که امکان انحلال بهتر اجزای زیست فعال را فراهم می کند. کره کاکائو، پرسیرول، میگلیول، زیتون حامل های چربی اصلی مورد استفاده برای تشکیل حامل های لیپید نانوساختار هستند که روغنهای ضروری را محصور می کنند.روغن بادام شیرین همراه با محلول های سورفکتانت حامل های لیپید نانوساختار بودند

حاملهای لیپید نانوساختار برای غلبه بر محدودیت های SNLs ها توسعه یافتند،زیرا اندازه کوچکتر و ظرفیت بارگذاری بالاتری داشتند و از تشکیل کریستال و در نتیجه دفع بعدی جلوگیری کردند.

با این حال، قبل از تشکیل هر دو SLNs وNLCs ، لیپیدها باید در دمای بالاتر از دمای ذوب لیپید، ذوب شوند که ممکن است باعث تخریب اجزای اسانس حساس در اثر حرارت شود. علاوه بر این، هم SLNs ها و هم NLCs ها در شرایط اسیدی پایداری پایینی دارند و در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه نیستند.

کپسول ها، هیدروژل ها و امولسیون ها عمدتاً برای تشکیل میکرو و نانوذرات با انواع مختلف مواد حامل استفاده شدند. آنها در مقایسه با اسانس در شکل آزادشان فعالیت های عملکردی پیشرفته و رهاسازی کنترل شده دارند. در حالیکه،تولید لیپوزوم به مواد حامل مبتنی بر لیپید محدود شد و تنها ذرات با اندازه نانو تولید شدند. در SLNs ها و NLCs ها، لیپیدها با سورفکتانت ترکیب می شوند محلول ها عمدتاً به عنوان مواد حامل استفاده می شدند. سیستم های حامل دومی دارند که پایداری کمتر و هزینه های تولید بالاتر در مقیاس صنعتی نشان داده اند. با این حال، در مقایسه با امولسیون ها و لیپوزوم ها، SLNsها و NLCs ها رهاسازی کنترل شده و هدفمند طولانی مدت بهتری را با راندمان کپسوله سازی بالاتری برای ترکیبات زیست فعال نشان دادند. بنابراین، انتخاب فرم سیستم حامل عمدتاً به ترکیبات زیست فعال به دام افتاده و هدف کپسولاسیون بستگی دارد.

روش های کپسولاسیون

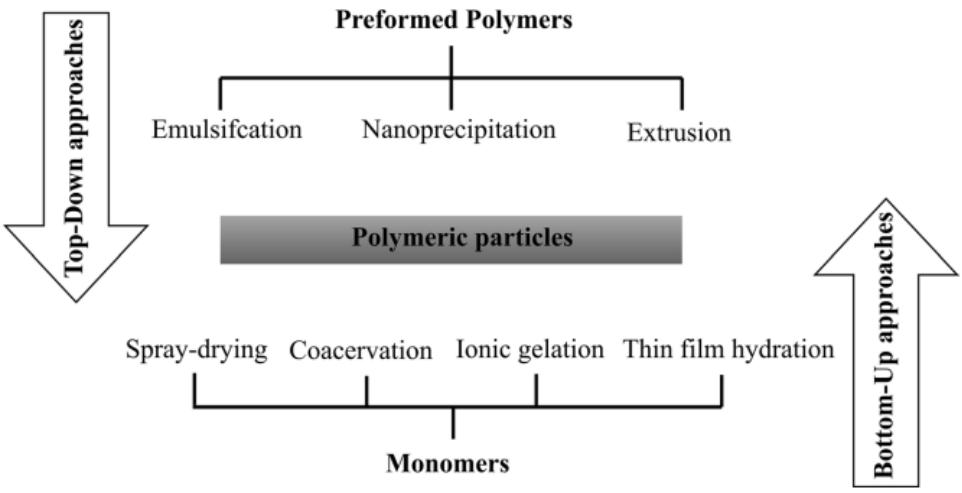
تکنیک های کپسولاسیون را می توان به چند دسته طبقه بندی کرد

بر اساس مواد حامل آنها و روش‌های مورد استفاده، مانند کپسوله‌سازی ژلی (کپسوله‌سازی از نوع شبکه‌ای) و پوشش غشایی نیمه تراوا (کپسوله کردن میکروکپسول) بر اساس انواع مختلف سیستم های تحویل، به لیپوزوم ها، نانوذرات، امولسیون ها و....تقسیم می شوند علاوه بر این، بر اساس وضعیت مواد هسته، تکنیک های کپسوله سازی به جامد، مایع و گاز دسته بندی می شوند هر حالت از مواد هسته ای نیاز به تکنیک کپسوله سازی خاصی دارد.

تکنیک های مختلفی برای کپسوله کردن ترکیبات زیست فعال در اشکال مختلف سیستم حامل توسعه داده شده است .اما هیچ‌یک از آنها نمی‌توانند به عنوان استاندارد و مناسب برای کپسوله کردن تمام مواد و ترکیبات فعال بیولوژیکی در نظر گرفته شود. با این حال، بهترین استراتژی را می توان با توجه به ویژگی های ترکیب هسته و مواد محصور شده، از جمله وزن مولکولی آنها، قطبیت، حلالیت، توزیع اندازه ذرات، و ترکیب ماتریکس غذا انتخاب کرد

روش‌های کپسوله‌سازی را می‌توان به روش‌های بالا به پایین و همچنین پایین به بالا نیز تقسیم کرد. رویکردهای بالا به پایین از انرژی مکانیکی بالا استفاده می کند و شامل تغییر ساختاری بزرگ به ساختارهای کوچک توسط کاهش اندازه و شکل دادن به سازه از طریق نیروهای مخرب مکانیکی خارجی و عموماً همگن سازی با فشار بالا، میکروسیال سازی و هموژنایزرهای میکروکانالی برای کپسوله کردن استفاده می شوند.

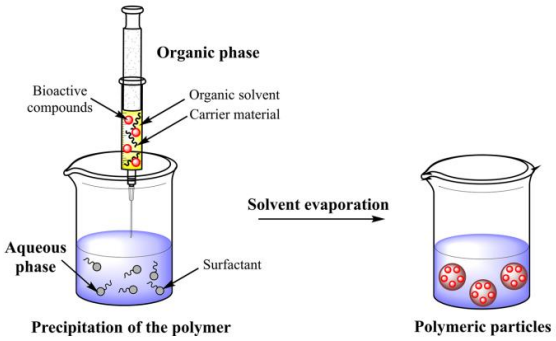
رویکرد پایین به بالا عموماً شامل روش های کم انرژی خودآرایی، وارونگی فاز و امولسیون سازی خود به خودی است که تحت تأثیر عواملی مانند pH، دما، غلظت و قدرت یونی است و به عنوان مراحل مقدماتی برای سایر روش‌های نانوکپسوله‌سازی (مانند خشک کردن با اسپری، کواسرواسیون پیچیده، اکستروژن،الکترواسپینینگ و الکترواسپری) استفاده می شود. آنها امکان کنترل بهتر خواص از کپسول ها را فراهم می کنند و انرژی کمتری مصرف می کند. با این حال، روش های کم انرژی نیاز به مقدار زیادی تثبیت کننده دارند و با انواع محدودی از روغن ها و سورفکتانت ها استفاده می شود.



در ادامه توضیح مختصر برای برخی از روشهای انکپسوله کردن اسانسها آورده شده است.

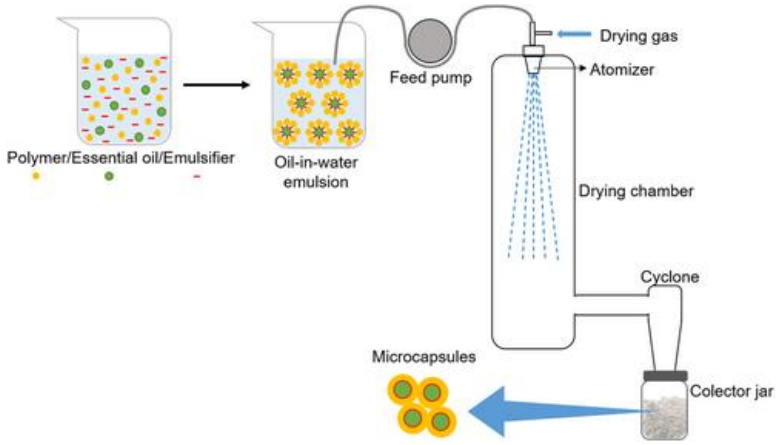
نانو بارش

نانو رسوب که به عنوان روش جابجایی حلال نیز شناخته می شود، شامل افزودن یک فاز آلی حاوی ترکیبهای فعال زیستی،حلال آلی و مواد حامل محلول به فاز آبی اطراف است. سپس، مواد حامل فورا رسوب می کنند و حلال آلی در فاز آب منتشر می شود و با تبخیر حذف می شود. پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید و پلی اتیلن اکسید به عنوان مواد حامل برای تولید نانوکپسول های اسانسهای آویشن، پونه کوهی و اسطوخودوس توسط روش نانو بارش استفاده شد. این روش عمدتاً برای شکل گیری نانوکپسول ها برای کاربردهای مواد غذایی و منسوجات استفاده می شد.



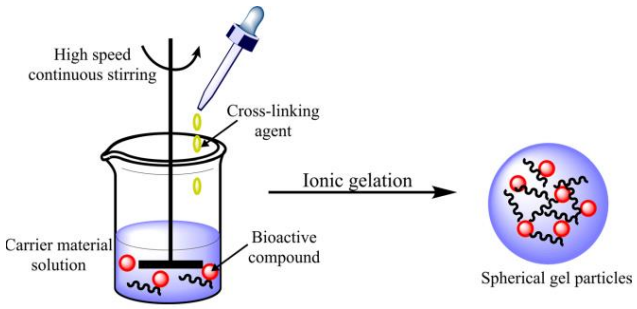
خشک کردن پاششی

خشک کردن با اسپری یکی از رایج ترین و پذیرفته ترین تکنیک های مورد استفاده برای کپسوله سازی اسانس هاست که یک روش آبگیری مکانیکی است که یک مایع را از طریق فرآیند حرارت دادن به پودر جامد خشک تبدیل می کند. مخلوط امولسیونی اولیه تشکیل شده و سپس از طریق یک نازل در یک محفظه هوای گرم اتمیزه می شود. سپس حلال در تماس با هوای گرم به سرعت تبخیر می شود و بنابراین قطرات جامد ترکیبات زیست فعال به دست خواهند آمد. در واقع، شرایط خشک کردن نقش مهمی در تعیین راندمان کپسولاسیون و کیفیت دارد. بنابراین بهینه سازی شرایط فرآیند برای ترکیب کارآمد و اجتناب از نوسانات مورد نیاز است. روغنهای ضروری اوژنول، تیمول، کارواکرول با استفاده از خشک کردن پاششی در میکرو و نانوکپسول ها کپسوله شدند .خشک کردن اسپری عمدتاً برای تشکیل امولسیون وکپسول هایی است که برای مصارف غذایی، تغذیه ای و لاروکشی استفاده می شوند. در این روش از پلی ساکاریدها و پروتئین ها به عنوان مواد حامل استفاده شد.



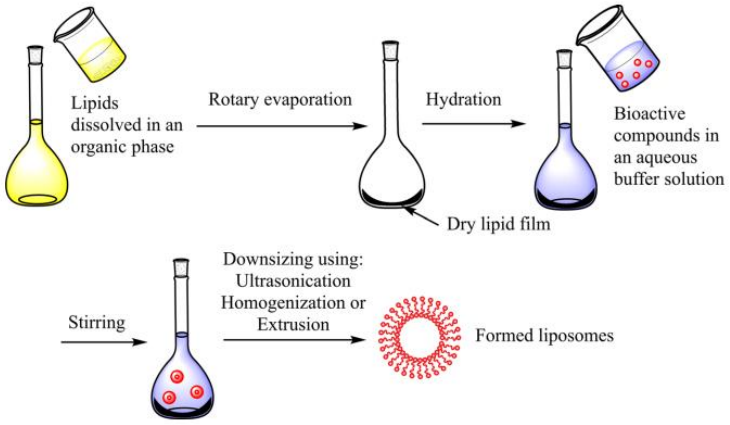
ژل شدن یونی

ژل شدن یونی با اتمیزه کردن یا چکاندن محلول ماده حامل به محلول یونی تحت هم زدن دائمی شروع می شود. سپس، ترکیبات زیست فعال اضافه شده و در محلول حامل حل می شود. قطرات درمحلول یونی به ذرات ژل کروی تبدیل می شوند. این روش مبتنی بر برهمکنش بین یون های دارای بار مخالف برای تشکیل پیوندهای درون مولکولی و بین متقابل است. با اتصال متقابل ذرات با استحکام مکانیکی، پایداری و مقاومت شیمیایی بالاتری را به دست می آورند که باعث آزادسازی کنترل شده ترکیبات محصور شده می شود. اجزای فعال محبوس شده بیشتر توسط تغییرات فاز ژل ناشی از محرک های مختلف به عنوان نیروهای اسمزی یا مکانیکی، آنزیم ها و یا تغییرات pH آزاد میشوند.عوامل متقابل اصلی مورد استفاده برای کپسوله سازی اسانس با استفاده از این تکنیک گلوتارآلدئید، ترانس گلوتامیناز، تری پلی فسفات، کلرید کلسیم و فرمالدئید. برای کپسوله‌سازی اسانس با استفاده از ژل‌سازی یونی،از مواد بر پایه کیتوزان استفاده شد. کاروم هیدروژل‌های کپتیکوم، نعناع، چای سبز، کارواکرول و نانوکپسول‌های زنجبیل توسط ژل یونی تولید شده و در مواد غذایی، آرایشی و بهداشتی و پزشکی استفاده شد.



هیدراتاسیون لایه نازک

این روش تنها برای تشکیل لیپوزوم مورد استفاده قرار گرفت.در این روش، مخلوطی از لیپیدها (معمولاً کلسترول، فسفاتیدیل کولین یا لکتین سویا) در یک حلال آلی حل می‌شوند که با تبخیر چرخشی حلال حذف می‌شود تا یک لایه نازک لیپید خشک تشکیل شود. سپس لایه لیپید در محلول بافر آبی تحت هم زدن زیاد برای تشکیل لیپوزوم هیدراته می شود. هیدراتاسیون لایه نازک، لیپوزوم هایی با پایداری پایین و توزیع اندازه گسترده تولید می کند و نیاز به قرار گرفتن در معرض روشهای بعدی مانند فراصوت، انجماد-ذوب یا اکستروژن به منظور به دست آوردن ذرات همگن با اندازه کاهش یافته است. لیپوزوم های محصور کننده میخک، سینا مون، کارواکرول، تیمول و-۷ ترپینن با استفاده از این روش عمدتاً در مواد غذایی کاربردهای آرایشی و پزشکی استفاده می شوند.



امولسیون

امولسیون یکی دیگر از روش های رایج مورد استفاده برای به دام انداختن اجزای زیست فعال با هر دو ویژگی آبگریز و آب دوست است. در این روش دو فاز مایع غیر قابل اختلاط (پراکنده و پیوسته) برای تولید امولسیون همگن می شوند. ترکیبات زیست فعال درفاز پراکنده، به دام افتاده اند، در حالی که فاز پیوسته از اجزای محبوس شده در برابر شرایط خارجی محافظت می کند. ذرات قطره یا مستقیماً در حالت مایع استفاده می شوند یا منجمد شده و با اسپری خشک می شوند و ذرات پودر جامد را تشکیل می دهند. انواع مختلف پلی ساکارید، پروتئین، مبتنی بر لیپید و مواد حامل سورفکتانت برای کپسوله کردن اسانسها با استفاده ازامولسیون انرژی بالا به عنوان همگن سازی درفشار بالا(HPH) ، فراصوت و میکروسیال سازی استفاده شده اند. امولسیون شامل رویکرد همگن سازی فشار بالا یک امولسیون درشت مایع توسط میکسر با برش بالا تشکیل می دهد و سپس آن را از طریق یک شکاف باریک در سرعت و فشار بالا (۱۰۰-۲۰۰۰ بار)، عبور می دهد که باعث تشکیل قطرات کوچکتر میشود. این تکنیک موثرترین روش برای تولید نانو ذرات لیپیدی جامد و حامل های لیپید نانوساختار است. نانو امولسیونهای هیدروژل های پرتقال، حامل های لیپید نانوساختارهای نعناع فلفلی و نانو ذرات لیپیدی جامد های سیترال توسط همگن سازی فشار بالا تولید شدند. در فراصوت، امواج اولتراسونیک با فرکانس بالا (بیش از ۲۰ کیلوهرتز) پس از غوطه ور شدن یک پروب در یک امولسیون درشت تولید می شود تا

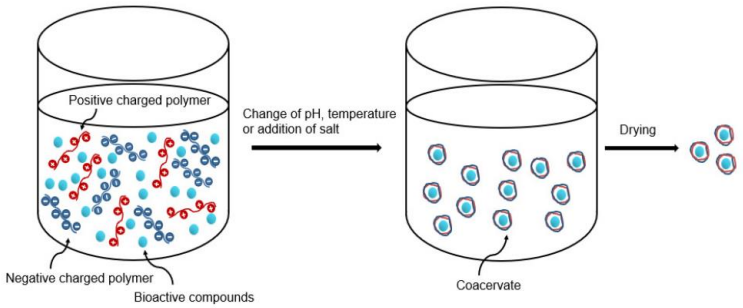
نیروهای مخرب شدیدی ایجاد کند که منجر به تشکیل قطرات مایع کوچک با اندازه یکنواخت می شود.نانوامولسیون‌های آویشن شیرازی مولتی‌فورا، اوکاپلیتوس، پونه کوهی، سیاه‌دانه، تیموس با استفاده از فراصوت تشکیل شدند.

در میکروسیال سازی، دو جریان امولسیون درشت تحت فشار بالا از یک کانال عبور می کنند و سپس در محفظه ای که در آن نیروهای مخرب شدید تولید می شود، در نتیجه قطرات امولسیونی کوچک ایجاد می شوند،برهم کنش می کنند. نیروهایی که تولید می شوند منجر به تشکیل قطرات کوچک امولسیونی می شود. میکرو و نانو امولسیون های لیمو، آویشن و مریم گلی توسط میکروسیال سازی تولید شده اند. به طور کلی، روش‌های امولسیون‌سازی فوق در مقیاس بزرگ و بدون استفاده از حلال‌های آلی سمی یا دماهای بالا بسیار قابل تکرار هستند. این نانوامولسیون‌های تشکیل‌شده به دلیل کوچک بودن پایداری جنبشی بسیاربالایی دارند که باعث حفظ بهتر محتوای اسانس در سطح قطرات می شود. با این حال،روش های امولسیون سازی با انرژی بالا نیاز به مقدار مصرف زیاد انرژی و تجهیزات پیچیده دارند.

از طرفی امولسیون با انرژی کم، خود به خودی، اقتصادی ترو ساده تر است و نیازی به استفاده از تجهیزات ویژه پیچیده ندارد. با این حال، زمانی که امولسیون های ناپایدار در معرض سرما، گرما، خشک کردن، تولید می کنند نیاز به استفاده از مقادیر بالای سورفکتانت است. چندین اسانس در میکروکپسول ها (سیترونلا، تیمول، کارواکرول...) و در میکرو و نانو امولسیون ها (اوژنول، کارواکرول، پوست دارچین،اکالیپتوس و... با استفاده از امولسیفاسیون خود به خودی تولید می شوند. روش‌های امولسیون‌سازی با انرژی کم و زیاد تنها تکنیک‌هایی که تمام اشکال مختلف سیستم‌های حامل را برای کپسوله سازی اسانس را تولید کردند.

کواسرویشن

کواسرواسیون ، تولید ذرات بر اساس جداسازی دو فاز مایع غیر قابل امتزاج در یک محلول کلوئیدی است. کواسرواسیون ساده شامل جداسازی یک پلیمر منفرد حل شده در یک فاز آبی یا آلی است و کواسرواسیون پیچیده که جداسازی فاز بین مخلوطی از پلیمرهای با بار مخالف حل شده در یک فاز آبی است که برای القای جداسازی فاز در کواسرواسیون ساده، آب نمک های غیر حلال یا غیر آلی قابل اختلاط اضافه می شوند. در حالی که برای کوسرواسیون پیچیده، تغییرات دما یا pH باعث جذب الکترواستاتیکی بین مواد حامل بار مخالف می شود که منجر به جداسازی فاز می شود. دو فازمجزای تولید شده عبارتند از یک فاز کواسروات ساخته شده از حامل های غلیظ نامحلول و دیگری فاز رقیق یا تعادل که تقریباً عاری از مواد حامل و حاوی حلالی است که کواسروات در آن پراکنده شده است. پس از جداسازی فاز، کواسروات تازه تشکیل شده در اطراف عامل سخت کننده ترکیبات زیست فعال رسوب می کند همراه با اتصال دهنده متقاطع، برای تثبیت ذرات. مواد حاملPLGA ، ژلاتین و صمغ عربی همراه با اکتامتیل سیکلوتتراسیلکسان (OCMTS) ، فرمالدئید، ترانس گلوتامیناز، گلوتارآلدئید یا پیوندهای متقاطع اسید تانیک برای تشکیل میکروکپسول‌های آویشن، سیترونلا و اسطوخودوس به‌وسیله کواسرویشن استفاده شد. کوسرواسیون یک روش ساده که نیازی به استفاده از دماهای بالا یا حلال ندارد، اما دارای دامنه بسیار باریکی از دما و pH است و بیشتر عوامل اتصال عرضی مواد شیمیایی سمی هستند که در صنایع غذایی ممنوع هستند استفاده می شود.کوسرواسیون پیچیده عملکردهای بهتر و ظرفیت بارگذاری بالاتری نسبت به نوع ساده نشان می دهد و انتخاب بهتری برای کاربردهای غذایی و دارویی در نظر گرفته می شود.



اکستروژن

در اکستروژن، محلولی حاوی ترکیبات فعال زیستی و مواد حامل از طریق یک نازل، سرنگ، پیپت یا دیسک اتمیزه کننده برای انجماد ذرات در دماهای پایین به محیط ژل کننده منتقل می شود. قطره های محلول در حمام یک عامل ژل کننده که منجر به تشکیل ذرات می شود می ریزند. این تکنیک امکان کپسوله کردن ترکیبات حساس آبگریز و آبدوست بدون استفاده از حلال های آلی گرمای را فراهم می کند. دارچین، آویشن و میکروکپسول های میخک، علاوه بر هیدروژل آویشن با استفاده از آن تکنیک برای آفت کش ها و کاربردهای دارویی تولید شدند. در مطالعات قبلی، پلی ساکاریدها مانند آلژینات و آلژینات سدیم و پروتئین هایی مانند پروتئین سویا تنها مواد حامل مورد استفاده در فرآیند اکستروژن برای کپسوله کردن روغنهای ضروری بودند

ترکیبی از روش های مختلف

چندین روش برای کپسوله کردن اسانسها ترکیب شده است. امولسیون‌سازی با انرژی بالا روش‌های اصلی بودند که با تکنیک‌های دیگر ترکیب شدند تا ذرات با اندازه کوچک‌تر ارائه دهند. میکروسیال سازی امولسیون های درشت آویشن، بادرنجبویه و مریم گلی به دنبال همگن سازی در فشار بالا انجام شد تا اندازه آنها به نانوامولسیون کاهش یابد. ذرات دارچین و امولسیون‌های درشت سیترال نیز پس از همگن سازی در فشار بالا در معرض اولتراسونیکاسیون قرار گرفتند تا حامل های لیپید نانوساختارهای کوچک‌تر و نانوامولسیون‌ها به دست آیند. امولسیون های درشت سیترال تشکیل شده توسط همگن سازی در فشار بالا نیز برای تولید میکرو کپسول ها با اسپری خشک شدند. لیپوزوم های کارواکرول و تیمول که توسط هیدراتاسیون لایه نازک تشکیل شدند تحت فراصوت قرار می گیرند تا اندازه آنها کاهش و همگن شود. بنابراین، برخی از روش‌های کپسوله‌سازی ترکیبی می‌توان برای به دست آوردن هدفمند کاهش اندازه ذرات استفاده کرد.

انتخاب روش کپسوله سازی به ویژگی های عوامل زیست فعال به دام افتاده آن و مواد حامل، اشکال سیستم های حامل وهدف کپسولاسیون مربوط می شود مزایا و محدودیت های مختلف هر روش کپسوله سازی برای انتخاب روش نهایی برای کپسوله کردن ترکیبات فعال زیستی را باید در نظر گرفت.

فرم‌های سیستم حامل همچنین می‌توانند روش کپسوله‌سازی ارجح را پیش‌بینی کنند برخی از اشکال سیستم به روش های شکل گیری خاص محدود می شوند. امولسیون کردن تنها تکنیکی است که قادر به تولید انواع اشکال سیستم حامل برای کپسوله سازی اسانس است. از آنجایی که اسانس ها حساس به گرما و فرار هستند، باید از روش هایی که از تبخیر حلال و حرارت غیر قابل کنترل هیدراتاسیون رقیق ترکیبات استفاده می کنند اجتناب شود. برای کاربردهای غذایی، از نانو رسوب، هیدراتاسیون لایه نازک و روش‌های کواسرواسیون باید اجتناب شود زیرا از حلال‌های آلی سمی یا اتصال دهنده های شیمیایی سمی استفاده می‌کنند. علاوه بر این، انتخاب روش کپسوله سازی می تواند با اهداف مورد نظر مرتبط باشد. برای پایداری بیشتر، تکنیک‌های ژل‌سازی یونی، خشک کردن اسپری، نانو رسوب، HPH، فراصوت و تکنیک‌های هیدراتاسیون لایه‌های نازک می تواند پایداری EOs های محصور شده را حفظ یا بهبود بخشد. در حالی که، تکنیک های اکستروژن و کواسرواسیون پایداری افزایش یافته ترکیبات زیست فعال محصور شده را، تضمین نمی کند زیرا ذرات اکسترود شده دارای ساختارهای بزرگ و متخلخل بودند و کواسروات ها در چندین شرایط بسیار ناپایدار بودند. با توجه به راندمان کپسوله سازی و با توجه به مطالعات تحقیقاتی مورد بحث در این بررسی، هیدراتاسیونلایه نازک و به دنبال آن روش‌های ژل‌سازی یونی کمترین راندمان کپسوله‌سازی به ترتیب ۴.۱۶-۲۹.۲٪.و ۴.۷-۴۵٪ را نشان دادند. در حالی که کپسولاسیون محدوده راندمان بالاتر ۷۰-۹۶٪، ۵۵-۹۹.۶٪، ۸۴-۹۹.۸۴٪، ۵۷-۹۸.۲٪ و ۷۲-۹۴٪ به ترتیب توسط نانو رسوب، خشک کردن با اسپری، امولسیون، کواسرواسیون واکستروژن نشان داده اند. اندازه مورد نظر ذرات نیز می تواند انتخاب روش کپسوله‌سازی را پیش بینی کند.

توزیع اندازه ذرات

اندازه ذرات و توزیع آنها پایداری ذرات را در یک دوره از زمان تعیین می کند. کاهش در اندازه ذرات نسبت سطح به حجم را افزایش می دهد که باعث افزایش فراهمی زیستی و عملکردهای مختلف اسانس کپسوله می شود و کاهش نیروهای جاذبه بین قطرات منجر به پایداری بهتر می

شود .سرعت تخریب یک ماده حامل نیز تحت تأثیر اندازه ذرات، است زیرا افزایش اندازه ذرات، سرعت تخریب دیوارهای ذرات را افزایش می دهد. در مطالعات گزارش شده در این بررسی، اندازه میکرو و نانو ذرات به ترتیب بین ۱.۰۲-۱۸۸۰ میکرومتر و ۱۰-۸۱۱ نانومتر متغیر بود.شاخص پراکندگی چندگانه (PDI) اندازه گیری توزیع اندازه ذرات است که همچنین پایداری ذرات را پیش بینی می کند. مقادیر PDI بین ۰ و ۱ با مقدار کم متفاوت است مقادیر نزدیک به صفر نشان دهنده اندازه باریک و توزیع پایدار ذرات است. پراکندگی نور (DLS) رایج ترین روش مورد استفاده برای اندازه گیری اندازه ذرات بود سایر تکنیک هاهمچنین به عنوان طیف‌سنجی همبستگی فوتون (PCS) و ابزار پراش لیزری استفاده شد.

بار سطحی (پتانسیل زتا)

در محلول یونی، بیشتر ذرات دارای لایه ای از یون های دارای بار مخالف هستند. چه زمانی ذرات به یک محلول نفوذ می کنند، این لایه با لایه بیرونی دوم لایه ای متشکل از یون های آزاد مرتبط برای تشکیل یک لایه دوگانه الکتریکی در تماس است. پتانسیل اندازه گیری شده در سطح این لایه الکتریکی دوگانه به نام پتانسیل زتا شناخته می شود. گزارش شده است که مقادیر پتانسیل زتا بالای ۳۰ میلی ولت (یا مثبت یامنفی) پایداری الکتریکی خوب را نشان می دهد و تعاملات دفعی بیشتربرای اجتناب از تجمع یا برخورد بین ذرات را ترویج می کند.همه مطالعات نشان دهنده مقادیر پتانسیل زتا بالای ۳۰ میلی ولت مطلق، پایداری طولانی مدت را بدون تجمع ذرات محصور کننده نشان داد

در حالی که مطالعاتی که مقادیر پتانسیل زتا را زیر ۳۰ میلی ولت مطلق نشان می دهد. پایداری کمتر و کوتاه‌مدت ذرات را با تجمع سریع‌تر ارائه کرد. اندازه‌گیری‌های پتانسیل زتا با استفاده از سایزر زتا، پراکندگی نور با تجزیه و تحلیل فاز (PALS)و تکنیک تحرک الکتروفورتیک انجام شد.

مورفولوژی و ساختار

مورفولوژی ذرات توسعه یافته به ساختارهای خارجی و داخلی آنها اشاره دارد که به شدت به مواد حامل مورد استفاده ،شرایط و عملکرد آنها بستگی دارد.

معمولا ذرات محصور کننده عوامل زیست فعال کروی هستند اما ممکن به اشکال دیگر استوانه ای، بیضی یا نامنظم نیز باشند. شکل ذرات ممکن است بر پایداری، تجمع، ویژگی های نوری و آزادسازی ترکیبات کپسوله شده تأثیر بگذارند. تکنیک های مختلف میکروسکوپی به عنوان میکروسکوپ فاز کنتراست، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) ، و میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، برای تعیین توپوگرافی، مورفولوژی و ساختار ذرات استفاده شد. علاوه بر تجسم شکل ذرات، تکنیک‌های میکروسکوپی مختلف امکان مشاهده وجود یا عدم وجود تجمعات یا ذرات را فراهم می‌کند.

عوامل موثر بر آزادسازی اسانس ها

سیستم های تحویل، ترکیبات زیست فعال محبوس شده را در زمان مناسب در پاسخ به محرک های خاص آزاد میکنند، رطوبت نسبی، pH ،دما،اندازه ذرات آزاد ، فرم‌های سیستم حامل، نسبت و خواص مواد حامل و عوامل اتصال متقابل عوامل اصلی در نظر گرفته می‌شوند که ممکن است آزادسازی ترکیبات محصور شده را تغییر دهند. نشان داده شده است که تغییرات pH بار ذرات محصور اسانسها را تغییر می دهد. با تغییر pH، درجه یونیزاسیون عملکردهای مختلف گروهی از مواد حامل تغییر می کند که منجر به تغییر بار می شود. مثلا، در pH اسیدی(pH=3) ، نانوکپسول نعناع، چای سبز و کارواکرول آزادسازی قابل توجهی از ترکیبات فعال زیستی را در مقایسه با انتشار در مقادیر pH بالاتر (بین ۷ و ۱۱) نشان دادند. همچنین، جاذبه الکترواستاتیک بین سیستم های حامل ترکیبی با تغییرات pH مرتبط است. در مقادیر pH بالاترنقطه ایزوالکتریک پروتئین ها(pI) ، اکثر گروه های آمینو و کربوکسیل دپروتونه می شوند که منجر به بارهای منفی خالص می شود. در حالی که کمتر از نقطه ایزو الکتریک پروتئین ها، اکثر این گروه ها پروتونه می شوند که منجر به بارهای مثبت خالص می شود. بنابراین، در سیستم های مبتنی بر ترکیبی از پروتئین ها با سایر مواد حامل، جاذبه یا دافعه بین حامل ها به نقطه ایزو الکتریک پروتئین ها و مقادیر pH مربوط می شود.

به عنوان مثال، زمانی که پروتئین ها دارای بار مثبت هستند pH کمتر از نقطه ایزو الکتریک پروتئین ها باشد پلی ساکاریدهای با بار مخالف جذب می شوند و در نتیجه ترکیبات زیست فعال داخل سیستم حامل حفظ خواهند شد در حالی که پروتئین های دارای بار منفی دفع می شوند پلی ساکاریدهای آنیونی که منجر به آزادسازی ترکیبات فعال زیستی می شوند.

انتشار مواد زیست فعال ترکیبات از سیستم های حامل با رطوبت نسبی(RH) نیز مرتبط است به عنوان مثال، با افزایش رطوبت نسبی از ۵۰به ۹۰ درصد، آزادسازی تیمول از میکروکپسول های PLGA از ۴۱.۵۴ به ۶۱.۱۳٪ افزایش یافت.این افزایش آزادسازی عمدتاً مربوط به افزایش جذب آب توسط میکروکپسول ها و تخریب سریعتر مواد حامل وبنابراین آزادسازی بیشتر اجزای محبوس شده بود . دما همچنین می تواند انقباض و تحرک مواد حامل را تغییر دهد و در نتیجه بر آزاد شدن ترکیبات فعال زیستی به دام افتاده تأثیر بگذارد. بر اساس مواد حامل نوع و دمای اعمال شده، نرخ رهاسازی متفاوتی مشاهده شده است.

انتشار ترکیبات فعال زیستی به مواد حامل وبه خواص و نسبت های پیوندهای متقابل هم وابسته است. افزایش غلظت حامل کیتوزان از ۰.۵ به ۱.۵ درصد برای افزایش ضخامت غشای اطراف اختصاص داده شده و کاهش متعاقب آن در اندازه منافذ بین مولکول های کیتوزان باعث کاهش سرعت انتشار سیترونلا از میکروکپسول ها شد .علاوه بر این، آزادسازی ترکیبات زیست فعال نیز مربوط به اندازه ذرات گزارش شده است که کاهش اندازه میکروکپسول از۲۲۵ تا ۱۱ میکرومتر، سرعت انتشار سیترونلا را از تقریباً ۲۲ به ۵۰ درصد افزایش داد.این عمدتاً با افزایش سطح کل ذرات کوچکتر توضیح داده شد که امکان آزادسازی سریعتر اجزای زیست فعال از میکروکپسول ها را فراهم می کند.

علاوه بر این مشخص شد که آزادسازی کنترل شده ترکیبات فعال زیستی مرتبط به شکل سیستم حامل است. فرم سیستم حامل SLN ها و NLCها طولانی ترین کنترل را نشان دادند.

مکانیسم های آزادسازی فیزیکوشیمیایی

یک کپسوله سازی موثر، حفاظت از ترکیبات زیست فعال محصور شده را در برابر شرایط خارجی تضمین می کند. تحت تأثیر محرک خاص، ترکیبات زیست فعال در زمان، غلظت و سرعت مناسب آزاد خواهند شد. چندین عامل بر آزادسازی ترکیبات فعال زیستی محصور شده از جمله برهمکنش ها و نسبت بین مواد حامل و هسته، اندازه و همچنین ویسکوزیته از ذرات توسعه یافته تأثیر می گذارند.

هنگامی که ذرات کپسوله شده در معرض محرکهای محیطی قرار می گیرند،انتشار اسانسهای محصور شده از سیستم های حامل توسط یک یا چند مورد تنظیم می شود

مکانیسم های فیزیکوشیمیایی زیر:

انتشار

انتشار رایج ترین مکانیسم آزادسازی ترکیبات فعال زیستی سیستم های حامل مختلف است که توسط گرادیان غلظت از محیط با غلظت بالا به محیط با غلظت پایین هدایت می شود. به طور کلی، در مکانیسم‌های آزادسازی کنترل‌شده با انتشار،با افزایش فاصله ترکیبات زیست فعال تا سطح ذرات، انتشار اولیه کاهش می یابد. سرعت انتشار به اندازه مولکول های به دام افتاده، ضخامت و وزن مولکولی مواد حامل آن نیز بستگی دارد و پراکندگی مولکول های بزرگتر کندتر از مولکول های کوچکتر است، یک دیوار غشایی ضخیم نیز باعث تاخیر در رهاسازی اجزا و انتشار می شود سرعت در یک محیط چسبناک کاهش می یابد.

تورم

مکانیسم انتشار تورم عمدتاً در حامل های آب دوست مانند پروتین ها و پلی ساکاریدها و به ویژه در هیدروژل هایی که توانایی جذب مقدار زیادی آب دارند رخ می دهد. برخی از شرایط محیطی ممکن است باعث تغییرات در فعل و انفعالات دافعه یا جذاب بین مواد حامل پلیمری که

منجر به تغییر اندازه منافذ و متورم شدن ذرات در نتیجه جذب مایعات از محیط اطراف شوند. افزایش حجم به دلیل تورم، اندازه منافذ را افزایش می دهد و بنابراین اجزای فعال محبوس شده ذرات با انتشار ساده انحلال یا ذوب شدن از آنها خارج می شوند. مواد حامل محلول در آب در مجاورت رطوبت به راحتی حل می شوند. در حالی که حامل های مبتنی بر لیپید ترکیبات را پس از ذوب شدن گرمایشی آزاد می کنند. هنگامی که حامل اطراف حل یا ذوب شد، اجزای زیست فعال آزاد می شوند و با محیط خارجی در تماس می باید. میزان انتشاربستگی به ضخامت و ماهیت ماده حامل دارد.

تنزل

ذرات ساخته شده از حامل های زیست تخریب پذیر به عنوان پروتئین ها، پلی ساکاریدها و لیپیدها در نهایت تحت شرایط محیطی خاص دچار تخریب آنزیمی می شوند. تجزیه مواد حامل، منجر به آزاد شدن ترکیبات زیست فعال محبوس درون ذرات از هسته داخلی به حیط اطراف وارد می شود

[1] J. Yammine, et al., Advances in essential oils encapsulation: development, characterization and release mechanisms, Polymer Bulletin ,2024, 81:3837–3882.

[2] Me. Wang, et al., Prospects of Microcapsules in Adhesives Applications, Journal of Materials, Processing and Design ,2024, 2516-0923 Vol. 8 Num. 1.

[3] D. Ma, et al., Advances in protein-based microcapsules and their applications: A review, International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 263, 12974.

[4] A. Nath, et al., Microencapsulation in food processing - A review study, International Journal of Agricultural Sciences ,2024, 20, 329-332.

[5] T. Silva, et al., Lemongrass essential oil micro- and nanoencapsulation for industrial application: Production techniques and potential applications, Arch. Pharm., 2024, ,e2300726.

[6] P. M. Albuquerque, et al., Biotechnological Applications of Nanoencapsulated Essential Oils: A Review, Polymers 2022, 14, 5495

[7] V. I. Sousa, Microencapsulation of Essential Oils: A Review, Polymers 2022, 14, 1730.

[8] W. Liao, et al., Nanoencapsulation of Essential Oils as Natural Food Antimicrobial Agents: An Overview, Applied Sciences, 2021, 11, 5778.

[9] Y. Zhu, Encapsulation strategies to enhance the antibacterial properties of essential oils in food system, Food Control, 2021, 123, 107856.