



### تولید و ارزیابی ویژگی‌های امولسیون‌های دوگانه تثبیت شده توسط هیدروکسی پروپیل متیل سلولز

مریم نوروزی<sup>۱</sup>، اشرف گوهری اردبیلی<sup>۲\*</sup>، امیر دارایی گرمه‌خانی<sup>۳</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی بهار، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی بهار، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

۳- استادیار گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده فنی و منابع طبیعی تویسرکان، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله :	هدف از این مطالعه، تولید امولسیون‌های دوگانه پایدار توسط هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و مقایسه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن با نمونه‌های حاوی توئین ۸۰ بود. امولسیون‌های دوگانه با استفاده از روش دو مرحله‌ای تولید شدند. فاز آبی خارجی حاوی هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در سه سطح ۲، ۳ و ۴ درصد، ۱ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و ۱ درصد توئین ۸۰ و ۲ درصد توئین ۸۰ به عنوان نمونه شاهد بود. امولسیون‌های دوگانه از نظر اندازه و توزیع اندازه ذرات، پایداری، ویسکوزیته، رنگ و مورفولوژی بهینه‌یابی شدند. نتایج نشان داد که کم‌ترین اندازه ذرات مربوط به امولسیون‌دوگانه تولید شده توسط توئین ۸۰ بود که اندازه و توزیع ذرات آن به ترتیب ۳۸۵/۳۳ نانومتر و ۰/۳۱ بود. این پارامترها برای امولسیون‌های پایدار شده توسط ۴ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز به ترتیب ۴۵۳/۹۷ نانومتر و ۰/۳۳ بود.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۲۹	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲	
کلمات کلیدی:	
امولسیون دوگانه، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، اندازه ذرات، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، پایداری.	
DOI: 10.52547/fsct.19.123.381	
DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.123.19.4	
* مسئول مکاتبات:	
a.gohari@basu.ac.ir	

## ۱- مقدمه

استفاده می‌شود. این ماکرومولکول‌ها با ایجاد ممانعت فضایی و دافعه الکترواستاتیکی بین قطرات موجب پایداری امولسیون‌های دوگانه می‌گردند. تاکنون از انواع ذرات جامد معدنی مانند کربنات کلسیم، سولفات باریم، نانورس، کوپلیمرهای دسته‌ای و لاتکس برای تولید پیکرینگ امولسیون‌ها استفاده شده است. اما در سال‌های اخیر، به دلیل ویژگی‌های مرسوم پلیمرهای طبیعی چون زیست تخریب پذیر بودن، زیست سازگار بودن، فراوان و ارزان بودن و غیرسمی بودن تمایل به استفاده از ذرات پلیمرهای طبیعی برای تولید پیکرینگ امولسیون‌های پایدار فزونی یافته است. از جمله این پلیمرهای طبیعی می‌توان به خانواده پلی ساکاریدها مانند نشاسته، سلولز، کیتین، کیتوزان و سایر پلیمرهای طبیعی مثل ژلاتین و پروتئین سویا اشاره کرد [۴]. بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده و مزایای حاصل از استفاده از زیست پلیمرها برای پایداری امولسیون‌ها، هدف کلی از این مطالعه بررسی تأثیر استفاده از هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در تولید و ارزیابی ویژگی‌های امولسیون‌های دوگانه آب در روغن در آب (W/O/W) می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

## ۲-۱- مواد اولیه

روغن آفتابگردان فاقد آنتی اکسیدان از کارخانه روغن نگیب نهند تهیه گردید. پلی گلیسرول پلی رسینولات (PGPR<sup>۱</sup>) از شرکت پالسیگارد دانمارک، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و توتین ۸۰ از شرکت سیگما آمریکا و نمک سدیم کلرید از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

## ۲-۲- آماده سازی محلول‌های بیوپلیمر

پودر هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در آب مقطر با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد دیسپرس و به مدت ۲۰ دقیقه در ۳۰۰ rpm<sup>۷</sup> توسط همزن مغناطیسی همگن شد. سپس به منظور تکمیل فرآیند آب‌گیری به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد. غلظت‌های تهیه شده برای محلول‌های هیدروکسی پروپیل متیل سلولز ۲، ۳ و ۴ درصد (وزنی/وزنی) بودند. محلول ۱٪ هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در ترکیب با ۱٪ توتین ۸۰ به منظور بررسی برهمکنش این دو ترکیب و محلول

در امولسیون‌های چندگانه که رایج‌ترین آن‌ها امولسیون‌های دوگانه آب در روغن در آب<sup>۱</sup> (W/O/W) می‌باشد، قطرات کوچک‌تر آبی (W<sub>1</sub>) در قطرات روغنی پخش شده، تشکیل امولسیون اولیه آب در روغن<sup>۲</sup> (W/O) را می‌دهند [۱]. این امولسیون اولیه آب در روغن (W/O) خود به صورت قطراتی در فاز آبی پیوسته دوم (W<sub>2</sub>) پراکنده شده است [۲]. بدین ترتیب با افزایش سطح تماس، این امولسیون‌ها در مقایسه با امولسیون‌های ساده دارای پایداری ترمودینامیکی کمتری هستند. از جمله مهم‌ترین مکانیسم‌های مربوط به ناپایداری امولسیون‌های دوگانه می‌توان به یکی شدن قطرات فاز آبی داخلی، یکی شدن قطرات فاز آبی خارجی، یکی شدن قطرات فاز آبی خارجی و داخلی در اثر نازک شدن فاز روغنی میانی و همچنین اختلاف فشار اسمزی فاز آبی داخلی و خارجی که منجر به انتشار قطرات آبی و در نتیجه تورم<sup>۳</sup> و یا کوچک شدن قطرات آبی داخلی می‌گردد، اشاره کرد [۳]. با توجه به حساسیت امولسیون‌های دوگانه در برابر شرایط فرآوری و امکان تخریب آن‌ها در طول زمان به منظور کاربرد بالقوه آن‌ها به عنوان جایگزین‌کننده چربی و همچنین حامل ترکیبات مولد عطر و طعم، ضروری است که فاز آبی داخلی در قطرات روغن در طی آماده‌سازی، ذخیره‌سازی و فرآیند حفظ شود. از جمله راهکارهای ارائه شده برای حفظ پایداری امولسیون‌های دوگانه می‌توان به تنظیم فشار اسمزی بین فاز آبی درونی و بیرونی با استفاده از ترکیبات محلول در فاز آبی درونی مانند نمک یا شکر، استفاده از زیست پلیمرها در فاز آبی بیرونی برای جلوگیری از یکی شدن قطرات امولسیون ثانویه از طریق افزایش ویسکوزیته و استفاده از زیست پلیمرها در فاز آبی داخلی با قابلیت ایجاد ساختار ژل مانند و در نتیجه جلوگیری از تغییر اندازه قطرات اشاره کرد [۳]. در این میان پیکرینگ امولسیون‌ها<sup>۴</sup> در مقایسه با امولسیون‌هایی که تنها توسط سورفاکتانت تثبیت و پایدار شده‌اند، یک روش بسیار مفید و کارآمد برای تولید امولسیون‌هایی با ثبات بیشتر در برابر پدیده به هم پیوستگی<sup>۵</sup> به شمار می‌روند. در این نوع امولسیون‌ها از ذرات جامد که به صورت لایه‌ای متراکم در سطح آب - روغن قرار می‌گیرند،

1. Water in oil in water (W/O/W)
2. Water in oil (W/O)
3. Swelling
4. Pickering emulsion
5. Flocculation

6. Polyglycerol polyricinoleate  
7. Round Per Minute (rpm)

حاوی ۲٪ توئین ۸۰ به عنوان نمونه شاهد آماده سازی شد.

## ۳-۲- آماده سازی امولسیون اولیه آب در روغن (W/O)

امولسیون اولیه آب در روغن (W/O) با استفاده از فاز آبی داخلی حاوی ۱ درصد نمک سدیم کلرید و فاز روغنی حاوی ۹۵٪ (وزنی/وزنی) روغن آفتابگردان و ۵٪ (وزنی/وزنی) PGPR آماده سازی شد. امولسیون اولیه آب در روغن (W/O) از طریق اضافه کردن آرام فاز آبی به فاز روغنی در نسبت ۲:۸ و پس از آن هموژنیزاسیون توسط دستگاه هموژنایزر با سرعت بالا (مدل Heidolph SilentCrusher M ساخت کشور آلمان) در دور ۱۵۰۰۰ دور به مدت ۱۰ دقیقه آماده سازی شد.

## ۴-۲- تولید امولسیون های دوگانه آب در روغن در آب (W/O/W)

امولسیون های دوگانه از طریق افزودن امولسیون اولیه آب در روغن (W/O) تولید شده در مرحله ی اول امولسیون سازی به فاز آبی خارجی حاوی محلول های بیوپلیمر به نسبت ۴:۶ و هموژنیزاسیون توسط دستگاه هموژنایزر با سرعت بالا با دور ۱۵۰۰۰ دور به مدت ۱۰ دقیقه تولید گردید. فاز آبی خارجی نیز حاوی ۱٪ (وزنی/وزنی) نمک سدیم کلرید در تمامی امولسیون ها بود.

## ۵-۲- آنالیز خصوصیات امولسیون های دوگانه

### ۱-۵-۲- بهینه سازی و اندازه گیری اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات و میانگین قطر اندازه ذرات امولسیون های دوگانه با روش پراکنش نور دینامیک (DLS) و با استفاده از دستگاه زتا سایزر (مالورن ساخت کشور انگلیس) در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در طی ۲۱ روز نگهداری مورد بررسی قرار گرفت. برای جلوگیری از چسبندگی و فلوکولاسیون ذرات فاز پراکنده و جلوگیری از پراکندگی چندگانه نور، امولسیون های دوگانه قبل از تزریق به دستگاه با آب مقطر به نسبت ۱ به ۱۰۰ رقیق شدند [۵].

### ۲-۵-۲- اندازه گیری ویسکوزیته

ویسکوزیته نمونه های امولسیون های دوگانه یک روز پس از تولید و با استفاده از دستگاه ویسکومتر برنامه پذیر بروکفیلد (مدل DV2T و دوک ULA ساخت کشور آمریکا) در سرعت های ۲۰۰-۵ rpm در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار

گرفت [۶].

## ۳-۵-۲- شاخص خامه ای شدن (CI)

کرم شدن که در نتیجه فلوکولاسیون و تغلیظ قطرات امولسیون می باشد پایداری قطرات آب داخلی موجود در قطرات چندگانه را مشخص می کند. عواملی چون تورم و چروکیده شدن قطرات آبی داخلی در امولسیون های چندگانه تأثیر مستقیمی در اندازه قطرات چندگانه و در نتیجه افزایش حجم کرم شده دارد. حجم کرم شده از رابطه زیر محاسبه شده و مقدار آن عبارت است از نسبت اختلاف حجم امولسیون های چندگانه و حجم فاز کرمی تقسیم بر حجم امولسیون های چندگانه [۵].

$100 \times \frac{\text{حجم فاز کرمی} - \text{حجم امولسیون چندگانه}}{\text{حجم امولسیون چندگانه}}$

حجم امولسیون چندگانه

## ۴-۵-۲- پایداری حرارتی

پایداری حرارتی امولسیون ها در داخل بن ماری (مدل Memmert ساخت کشور آلمان) در دو دمای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه در طی ۲۱ روز نگهداری مورد بررسی قرار گرفت [۶].

## ۵-۵-۲- پایداری توسط سانتریفیوژ

برای بررسی این پایداری از سانتریفیوژ (مدل Scientific centrifuge با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه استفاده شد و ضعف امولسیون ها در برابر تجمع یافتن ذرات و یا کریمینگ<sup>۹</sup> با مشاهده هر گونه تغییر فاز بررسی شد [۶].

## ۶-۵-۲- بررسی رنگ

تغییرات رنگ امولسیون های تولیدی با استفاده از عکس برداری توسط دوربین دیجیتال (مدل ST69، شرکت سامسونگ، کره جنوبی، با بزرگ نمایی ۱۸۳۶×۳۲۶۴) بررسی و تجزیه و تحلیل پارامترهای رنگی با استفاده از نرم افزار فتوشاپ (نسخه ی Adobe Photoshop cs6) انجام شد. اختلاف رنگ کلی نمونه ها (EΔ) با نمونه های شاهد از رابطه ی زیر محاسبه شد:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

که زیر نویس های ۱ و ۲ به ترتیب بیانگر نمونه های تیمار با نمونه شاهد می باشد.

## ۷-۵-۲- شکل امولسیون ها

برای بررسی ساختار امولسیون های دوگانه از دستگاه

8. Creaming index (CI)

9. Creaming

### ۳- نتایج و بحث

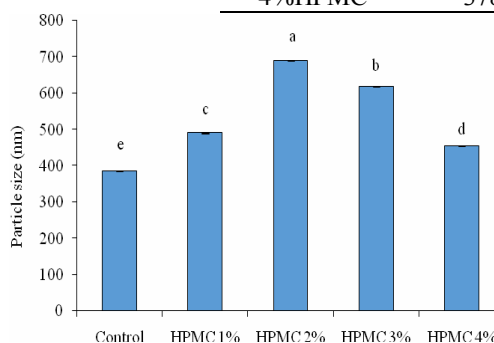
#### ۳-۱- نتایج مربوط به اندازه و توزیع اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه تولید شده

##### ۳-۱-۱- اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه تحت تأثیر نوع امولسیفایر

در جدول ۱ تغییرات اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه بر حسب نانومتر طی ۲۱ روز نگهداری در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد نوع امولسیفایر و زمان نگهداری تأثیر معنی‌داری بر اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه دارد ( $P < 0.05$ ).

**Table 1** The particle size of double emulsions (nanometers) at 0, 14 and 21 days of storage

Treatment	0	14	21
Control	351.6	386.4	417.8
1% HPMC	438	491.9	540.1
2% HPMC	577.7	700.4	790.1
3% HPMC	536.5	614	703.6
4% HPMC	378	441.4	542.5



**Fig 1** The influence of emulsifier type on double emulsion particle size

با افزایش درصد این بیوپلیمر، به دلیل افزایش جذب مولکول‌های امولسیفایر در سطح مشترک فاز آبی و روغنی، تثبیت امولسیفایر در حد فاصل بین دو فاز، کاهش کشش سطحی، افزایش تعداد مولکول‌ها، نفوذ بیشتر مولکول‌های امولسیفایر از فاز روغنی به درون فاز آبی و ایجاد اغتشاش بیشتر در سطح مشترک دو فاز، ذرات با قطر کوچک‌تری تشکیل می‌شود [۹].

##### ۳-۱-۲- بررسی اندازه قطرات امولسیون‌های دوگانه در

##### طی مدت نگهداری

طبق شکل ۲ با ارزیابی اندازه ذرات طی ۲۱ روز نگهداری نشان داده شد که افزایش اندازه ذرات در همه امولسیون‌های دوگانه

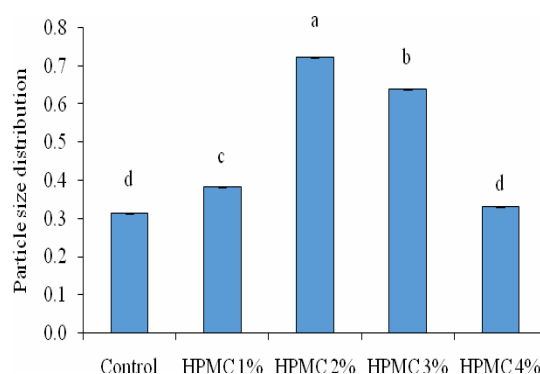
میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل JSM-846A ساخت ژاپن) استفاده گردید. مشاهده میکروسکوپی با تابش الکترونی ۲۵ کیلووات در ۵ بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰، ۵۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۱۵۰۰۰ و ۲۰۰۰۰ انجام شد.

##### ۳-۲- تجزیه و تحلیل آماری

این مطالعه در قالب آزمایش‌های فاکتوریل بر پایه طرح کاملاً تصادفی انجام و با استفاده از نرم افزار آماری SAS 9.1.3 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. کلیه آزمایشات در سه تکرار انجام گردید. همچنین اثرات متقابل تیمارها با زمان با آزمون توکی و در سطح احتمال ۵٪ بررسی و مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت.

اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه پایدار شده توسط امولسیفایر هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز در غلظت‌های ۲ و ۳ درصد بیش-تر از اندازه ذرات سایر امولسیون‌های دوگانه بود و در این امولسیون‌ها به دلیل اندازه بزرگ قطرات تمایل به لخته شدن و منعقد شدن به وضوح مشاهده گردید. در غلظت ۴ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز اندازه ذرات ۴۵۳/۹۷۸ نانومتر بود. امولسیون‌های دوگانه تولید شده به وسیله امولسیفایر توئین ۸۰ دارای پایین‌ترین میزان اندازه ذرات بودند. امولسیفایرهای کوچک مولکول مانند توئین ۸۰ نسبت به بیوپلیمرها به دلیل توانایی بالا در جذب سریع به سطح قطرات، کشش سطحی دینامیکی پایین‌تر و تحرک بیشتر، بیشترین توانایی را برای تشکیل امولسیون با اندازه ذرات پایین دارند. تحرک بیشتر توئین ۸۰ به دلیل حضور پیوند دوگانه استر اولئات در ساختار زنجیره آبگریز آن می‌باشد که باعث تسهیل در تولید امولسیون می‌گردد [۷]. در غلظت‌های بسیار پایین هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز، به دلیل عدم کفایت در پوشاندن کامل لایه بین سطحی روغن و آب و درهم آمیختن و تجمع قطرات، امولسیونی با اندازه ذرات بالا تشکیل می‌گردد [۸].

همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌گردد نوع امولسیفایر تأثیر معنی‌داری بر توزیع اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه تولیدی داشت. به طوری که بالاترین میزان شاخص اندازه ذرات به ترتیب در امولسیون‌های حاوی ۲ و ۳ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز مشاهده شد (به ترتیب ۰/۷۲ و ۰/۶۴). این امولسیون‌ها در اندازه‌های مختلف پراکنده هستند و بدین ترتیب از توزیع-پذیری مناسبی برخوردار نمی‌باشند. همچنین کمترین میزان توزیع اندازه ذرات در امولسیون شاهد مشاهده شد.



**Fig 3** The influence of emulsifier type on particle size distribution of double emulsions

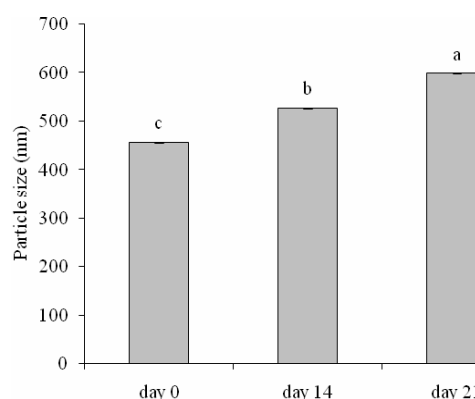
با توجه به جدول ۲ شاخص پراکنندگی تحت تأثیر نوع امولسیفایر و روز نگهداری قرار دارد. شاخص پراکنندگی امولسیون‌های دوگانه تولید شده توسط هیدروکسی پروپیل متیل سلولز در غلظت ۴ درصد همانند نمونه‌های پایدار شده توسط توئین ۸۰ پایین بود که مبین توزیع اندازه ذرات یکنواخت و در نتیجه فرآیند موفق تولید این امولسیون‌ها است.

**Table 2** The particle size distribution of double emulsions during days 0, 14 and 21 of storage period

Treatment	0	14	21
control	0.217	0.304	0.425
1% HPMC	0.308	0.402	0.439
2% HPMC	0.664	0.721	0.787
3% HPMC	0.534	0.669	0.722
4% HPMC	0.251	0.327	0.416

انبوهش در امولسیون‌ها منجر به ادغام قطرات شده است. به علاوه در اثر مهاجرت مولکول‌های روغن از سطح برخی قطرات به قطرات دیگر توزیع اندازه ذرات امولسیون‌ها افزایش یافته است. افزایش غلظت هیدروکسی پروپیل متیل سلولز به دلیل محصور کردن قطرات روغن در شبکه سه بعدی می‌تواند از افزایش شاخص توزیع اندازه ذرات در طی زمان جلوگیری کند

معنی‌دار بود. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، نسبت پوشش سطحی در قطرات روغن افزایش یافته و با ایجاد فواصل چند لایه و ایجاد ممانعت فضایی در آنها کشش سطحی کاهش یافت و باعث پایداری بهتر امولسیون‌ها در طی زمان شده است.



**Fig 2** The particle size of double emulsions during 21 day period of storage

به علاوه استفاده هم‌زمان از امولسیفایر توئین ۸۰ و بیوپلیمر به تولید امولسیون‌هایی با پایداری نسبی در طول زمان منجر شد. توئین ۸۰ به دلیل وزن مولکولی پایین از فعالیت سطحی بیشتری برخوردار است و در مرحله تولید امولسیون و شکستن فاز روغنی به سرعت از فاز پیوسته به سطح قطرات آمده و قبل از رسیدن بیوپلیمر با ایجاد پوشش نسبی مانع در هم آمیختن این قطرات می‌گردد [۱۰].

### ۳-۱-۳- بررسی توزیع ذرات امولسیون‌های دوگانه تشکیل شده تحت تأثیر نوع امولسیفایر

### ۳-۱-۴- بررسی توزیع اندازه ذرات امولسیون‌های دوگانه تشکیل شده در طی نگهداری

همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود شاخص پراکنندگی نیز همچون اندازه ذرات در طی نگهداری افزایش معنی‌داری داشته است ( $P < 0/05$ ). تغییر توزیع اندازه ذرات و افزایش پیوسته آن در طول زمان ناشی از پدیده در هم آمیختن است و پدیده

[۱۱]

هیدروکسی پروپیل متیل سلولز مقاومت در برابر خامه‌ای شدن افزایش یافت. با گذشت زمان به طور طبیعی خامه‌ای شدن در امولسیون‌ها اتفاق می‌افتد. بالا بودن پایداری امولسیون اولیه، نوع و میزان امولسیفایر استفاده شده در فاز آبی خارجی و میزان امولسیفایر چربی دوست استفاده شده از عوامل تأثیرگذار در پایداری امولسیون‌های دوگانه به شمار می‌روند. با افزایش ویسکوزیته امولسیون سرعت خامه‌ای شدن به دلیل تأخیر در حرکت به سمت بالای لخته کاهش می‌یابد. بنابراین این افزایش پایداری با افزایش درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز را می‌توان به افزایش ویسکوزیته فاز آبی دوم و تثبیت قطرات امولسیون نسبت داد [۱۴].

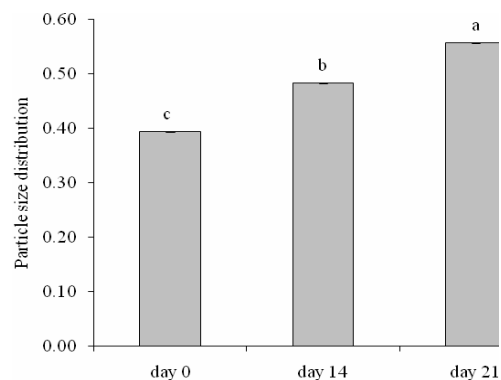


Fig 4 The Particle size distribution of emulsion during 21 days period of storage

در طی پژوهشی صابری و مک کلمتس (۲۰۱۳) اعلام کردند که غلظت‌های بالای امولسیفایر منجر به تولید میسل‌های آزاد شده که این میسل‌ها موجب افزایش انتقال مولکول‌های روغن بین قطرات از طریق رسیدگی استوالد می‌شوند. به این ترتیب تجمع قطرات از طریق ته‌سازی افزایش می‌یابد. افزایش غلظت هیدروکسی پروپیل متیل سلولز به دلیل محصور کردن قطرات روغن در شبکه سه بعدی می‌تواند از افزایش شاخص توزیع اندازه ذرات در طی زمان جلوگیری کند [۱۲].

### ۳-۲- پایداری امولسیون‌های دوگانه در مدت

#### نگهداری

همان طور که در شکل ۵ مشخص است طول مدت نگهداری تأثیر معنی‌داری در پایداری امولسیون‌های دوگانه داشته و با افزایش زمان، پایداری امولسیون‌ها کاهش می‌یابد. با گذشت زمان به طور طبیعی خامه‌ای شدن در امولسیون‌ها اتفاق می‌افتد. از جمله پدیده‌های فیزیکوشیمیایی که منجر به ناپایداری سیستم‌های امولسیون در طی زمان می‌گردد می‌توان به تجمع، یکی شدن، بزرگ شدن استوالد و جدا شدن تحت تأثیر نیروی جاذبه اشاره کرد. این مکانیسم‌های ناپایداری تابع ترکیب امولسیون و شرایط محیطی هستند [۱۳].

در امولسیون‌های پایدار شده توسط ۲ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز بیشترین ناپایداری در برابر خامه‌ای شدن مشاهده شد که این ناپایداری با گذشت زمان افزایش یافت. با افزایش درصد

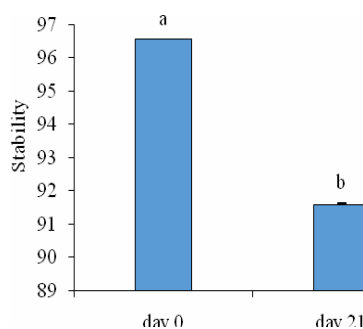


Fig 5 The stability of double emulsions during 21 days of storage period

طبق قانون استوک با افزایش ویسکوزیته امولسیون سرعت خامه‌ای شدن به دلیل تأخیر در حرکت به سمت بالای لخته کاهش می‌یابد. بنابراین این افزایش پایداری با افزایش درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز را می‌توان به افزایش ویسکوزیته فاز آبی دوم و تثبیت قطرات امولسیون نسبت داد. در نتیجه افزایش ویسکوزیته فاز احاطه کننده قطرات امولسیون اولیه، ایجاد لایه‌های منفرد یا چند تایی و افزایش پوشش سطحی در اطراف قطرات امولسیون باعث کاهش کشش سطحی در امولسیون‌ها می‌شود. بدین ترتیب از انعقاد قطرات امولسیون جلوگیری و باعث پایداری بلند مدت آن می‌گردد [۱۴].

### ۳-۳- پایداری امولسیون‌های دوگانه در برابر

#### فرآیند حرارتی

### ۳-۳-۱- پایداری حرارتی امولسیون‌های دوگانه تحت

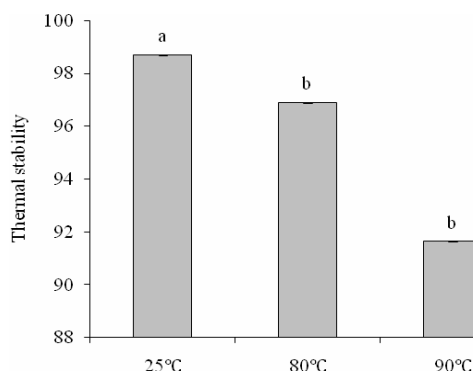
#### تأثیر نوع امولسیفایر

میانگین اندازه قطرات امولسیون‌ها است. به این صورت که امولسیون‌های حاوی قطرات کوچک‌تر پس از حرارت‌دهی در دو دمای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه هیچگونه تغییری در ظاهر آنها از جمله فلوکه شدن، ایجاد کریمینگ و تغییر فاز مشاهده نشد. در صورتی که امولسیون‌های با قطرات بزرگ‌تر حساسیت بیشتری نسبت به حرارت داشتند و تغییر ظاهری این امولسیون‌ها به صورت لخته شدن نمایان شد.

امولسیونی پایدار در نظر گرفته می‌شود که در طی مدت زمان مشخصی نسبت به تغییرات فیزیکی از جمله سانتریفیوژ و حرارت دهی مقاوم باشد [۱۵]. جدول ۳ نتایج حاصل از تیمار حرارتی امولسیون‌های دوگانه در دو دمای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد نوع امولسیفایر، مدت نگهداری و همچنین تأثیر تیمار حرارتی بر روی وضعیت ظاهری و پایداری فیزیکی امولسیون‌های دوگانه در سطح ۵ درصد معنی‌دار است. دمای پایداری حرارتی تابعی از

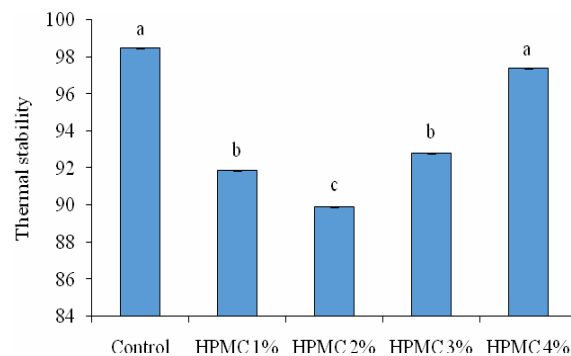
**Table 3** The double emulsions stability at 0 and 21 days of storage under different temperatures

Treatment	25°C		80°C		90°C	
	0	21	0	21	0	21
Control	100	100	99	96	99	96
1% HPMC	100	95	92	85	94	84
2% HPMC	100	95	86	81	93	82
3% HPMC	100	96	94	85	95	85
4% HPMC	100	100	99	97	94	93



**Fig 7** The influence of different temperatures on thermal stability of double emulsions

با توجه به شکل ۶ امولسیون‌های پایدار شده توسط توئین ۸۰ از بیشترین مقاومت در برابر تنش دما برخوردار بودند.



**Fig 6** The influence of emulsifier type on thermal stability of double emulsions

### ۳-۴- پایداری امولسیون‌های دوگانه در برابر

#### تنش سانتریفیوژ

### ۳-۴-۱- بررسی پایداری امولسیون‌های دوگانه در برابر

#### سانتریفیوژ تحت تأثیر نوع امولسیفایر

با توجه به شکل ۸ امولسیون‌های دوگانه پایدار شده توسط ۲ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز پس از سانتریفیوژ به مدت ۲۰ دقیقه، به طور کاملاً مشهودی دو فاز شدند. در حالی که در امولسیون‌های دوگانه شاهد و امولسیون‌های دوگانه پایدار شده توسط ۴ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز کمترین تغییر فاز

### ۳-۳-۲- پایداری حرارتی امولسیون‌های دوگانه تحت

#### تأثیر دمای اعمال شده

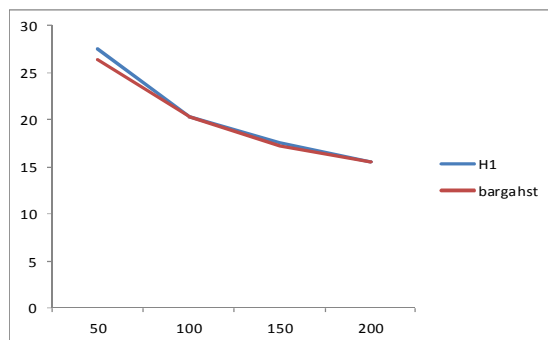
با توجه به شکل ۷ با افزایش دمای حرارت‌دهی مقاومت امولسیون‌های دوگانه نسبت به دو فاز شدن کاهش یافت و حرارت‌های بالا باعث کاهش پایداری قابل توجهی در تمامی امولسیون‌ها شد.

در واقع حرارت‌های بالا با جابجایی بیشتر قطرات امولسیون در نتیجه افزایش حرکات براونی قطرات موجب خامه‌ای شدن و در نتیجه ناپایداری امولسیون‌ها می‌گردد [۱۵].

به طوری که با افزایش زمان، مقامت امولسیون‌ها در برابر سانتریفیوژ کاهش یافت. احتمالاً این امر ناشی از افزایش اندازه ذرات امولسیون‌ها در طول زمان و در نتیجه افزایش میزان خامه‌ای شدن آنها است.

### ۳-۵- بررسی ویسکوزیته امولسیون‌های دوگانه

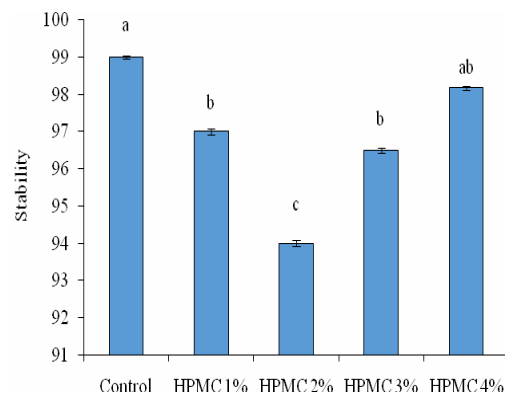
همان طور که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود با افزایش سرعت برشی در تمام نمونه‌ها ویسکوزیته ظاهری به طور غیر خطی کاهش یافت. این نوع رفتار موید رفتار غیر نیوتونی و بیانگر خاصیت روان‌شوندگی با برش نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. مک کلمنتس در توضیح رفتار رئولوژیکی امولسیون‌ها از نوع سودوپلاستیک بیان کرد که در سرعت‌های برشی پایین قطرات آرایش و توزیع سه بعدی و تصادفی دارند. با افزایش سرعت برشی، ذرات نظم بیشتری یافته و با تشکیل جریان و لایه‌ها و قرار گرفتن قطرات در جهت برش، مقاومت به تنش کاهش یافته و بدین ترتیب ویسکوزیته امولسیون کاهش می‌یابد [۱۶]. ویسکوزیته امولسیون‌های دوگانه با افزایش درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز افزایش یافت. این افزایش به دلیل حضور مولکول‌های با وزن مولکولی بالا در مسیر جریان و افزایش مقاومت به جریان می‌باشد.



**Fig 10** The influence of shear rate on the viscosity of double emulsions

به این ترتیب هم‌راستا شدن مولکول‌های درشت به آسانی صورت نمی‌پذیرد و در نتیجه ویسکوزیته افزایش می‌یابد. در امولسیون‌هایی که هم‌زمان از توئین ۸۰ و هیدروکسی پروپیل متیل سلولز استفاده شده بود با گذشت زمان لایه‌ای ژل مانند تشکیل شد که دلیل آن به هم متصل شدن این بیوپلیمر در اثر جابجایی و قرار گرفتن امولسیفایر توئین ۸۰ در اطراف قطرات می‌باشد [۱۷].

مشاهده شد. سانتریفیوژ با فشرده کردن قطرات امولسیون و خروج آب اضافی از آن باعث تسهیل فرآیند خامه‌ای شدن می‌گردد [۱۶].



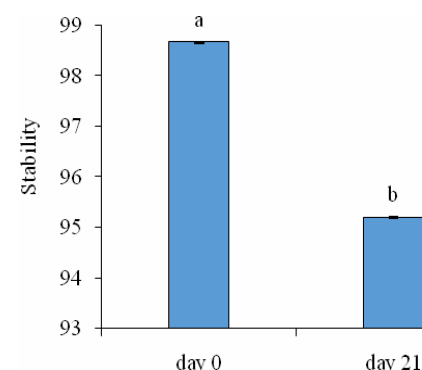
**Fig 8** The stability of double emulsions against centrifugation

در غلظت‌های کمتری از هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، به دلیل وجود گروه‌های هیدروفیل کمتر، این امولسیفایر توانایی پوشاندن کامل قطرات فاز پراکنده را ندارد. اما با افزایش درصد امولسیفایر و در نتیجه افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته، قطرات فاز پراکنده توسط این امولسیفایر احاطه شده و بدین ترتیب دو فاز شدن امولسیون‌های دوگانه به تأخیر می‌افتد.

### ۳-۴-۲- بررسی پایداری امولسیون‌های دوگانه در برابر

#### سانتریفیوژ در طی مدت نگهداری

با توجه به شکل ۹ طول مدت نگهداری تأثیر معنی‌داری بر پایداری امولسیون‌های دوگانه داشت.



**Fig 9** The stability of double emulsions against centrifugation during 21 days of storage period



واضح تشکیل شد، در نتیجه روشنایی افزایش یافت. این امر ناشی از کاهش اندازه قطرات و نشان‌دهنده نقش امولسیفایر در پایداری امولسیون‌ها است. در حقیقت با کاهش اندازه قطرات امولسیون‌ها ظاهر آنها همانند یک محلول شفاف به نظر می‌رسد. به این دلیل که هیچگونه پراکنش و تفرق نور مرئی توسط ذرات موجود رخ نمی‌دهد [۱۸].

### ۳-۶- بررسی رنگ امولسیون‌ها

با توجه به داده‌های حاصل از آنالیز رنگ امولسیون‌های دوگانه و پارامترهای سیستم L, a, b امولسیون‌های تشکیل شده توسط ۲ و ۳ درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز امولسیون‌هایی شیری رنگ و کدر بودند و زمان پایداری آنها نیز پایین بود. با افزایش درصد هیدروکسی پروپیل متیل سلولز امولسیون‌های شفاف و

**Table 4** The influence of emulsifier type on double emulsion color

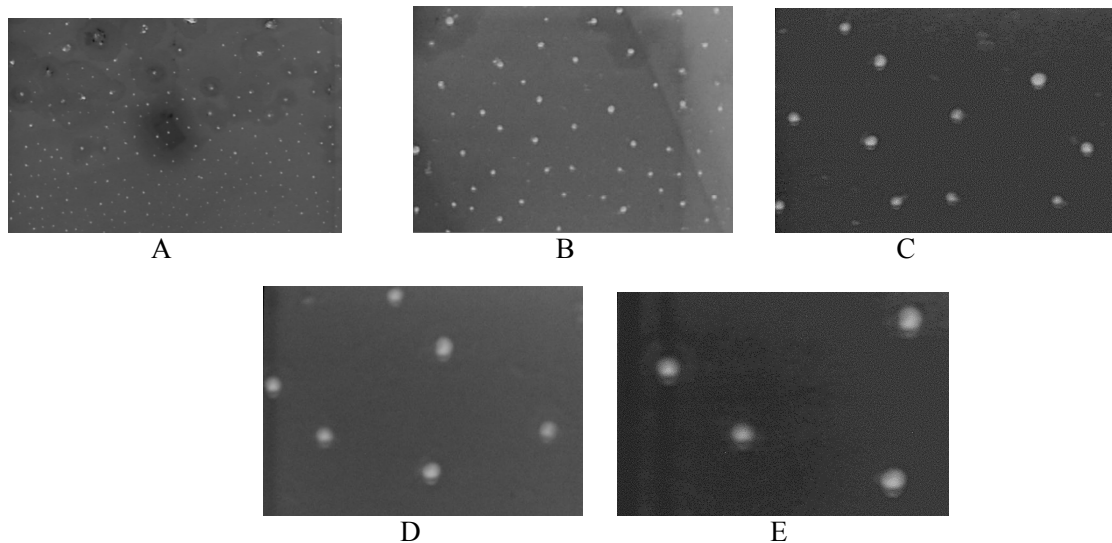
Treatment	L	a	B	$\Delta E$
Control	76.5 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>ab</sup>	-
1% HPMC	73 <sup>b</sup>	0.5 <sup>ab</sup>	1 <sup>b</sup>	3.67 <sup>ab</sup>
2% HPMC	66 <sup>d</sup>	0 <sup>ab</sup>	-0.5 <sup>c</sup>	10.60 <sup>c</sup>
3% HPMC	68 <sup>c</sup>	-0.5 <sup>b</sup>	-1 <sup>c</sup>	8.57 <sup>b</sup>
4% HPMC	74.5 <sup>b</sup>	1 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	2.23 <sup>ab</sup>

<sup>a-d</sup> means within each column with different superscripts are significantly different ( $p < 0.05$ ).

همانطور که ملاحظه می‌شود تصاویر میکروسکوپ الکترونی کاملاً مبین تولید امولسیون‌های دوگانه در اندازه نانومتر بود.

### ۳-۷- بررسی خصوصیات مورفولوژی

#### امولسیون‌های دوگانه



**Fig 11** Electron microscope images of the control sample at different magnifications A: 2000, B: 5000, C: 10000, D: 15000 and E: 20,000

زمان کاهش یافت و این امولسیون‌ها مقاومت بیشتری در برابر تنش‌های اعمال شده داشتند. با افزایش پایداری امولسیون‌های دوگانه توسط بیوپلیمرهای غذایی، امولسیون‌های دوگانه می‌توانند به منظور تولید محصولات غذایی با چربی کاهش‌یافته، بهبود خواص حسی محصولات غذایی، ریز پوشانی ترکیبات فرار، ریز پوشانی ترکیبات حساس و ناپایدار و رهایش کنترل شده ترکیبات

### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که ترکیب هیدروکسی پروپیل متیل سلولز برای پایداری امولسیون‌های دوگانه در طی زمان موثر بود و به دلیل افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته، تولید قطرات با ضخامت دیواره بیشتر، کاهش تحرک قطرات فاز پراکنده و کاهش برخورد و یکی شدن آنها، میزان افزایش اندازه قطرات در طی

- M., Wu, N., & Liu, X.L. (2010). Optimisation of microwave-assisted enzymatic extraction of corilagin and geraniin from *Geranium sibiricum* Linne evaluation of antioxidant activity. *Food Chemistry*, 122(1), 373-380.
- [11] Li, J., Shi, Y., Zhu, Y., Teng, C., & Li, X. (2016). Effects of several natural macromolecules on the stability and controlled release properties of water-in-oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(19), 3873-3880.
- [12] Saberi, A.H., Fang, Y., & McClements, D.J. (2013). Effect of glycerol on formation, stability, and properties of vitamin-E enriched nanoemulsions produced using spontaneous emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 411(0), 105-113.
- [13] Hemar, Y., Cheng, L., Oliver, C., Sanguansri, L., & Augustin, M. (2010). Encapsulation of Resveratrol Using Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions. *Food Biophysics*, 5(2), 120-127.
- [14] Bou, R., Cofrades, S., & Jiménez-Colmenero, F. (2014). Influence of high pressure and heating treatments on physical parameters of water-in-oil-in-water emulsions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 23, 19.
- [15] Pettit, D.J., Waybe, J.E.B., Nantz, J.R., and Shoemaker, C.F. (1995). Rheological properties of solutions and emulsions stabilized with xanthan gum and propylene glycol alginate. *Journal of Food Science*, 60, 528-531.
- [16] McClements, D.J., & Rao, J. (2011). Food-grade nanoemulsions: Formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(4), 285-330.
- [17] Liu, Y., Carter, E., Gordon, G., Feng, Q. and Friberg, S. (2012). An investigation into the relationship between catastrophic inversion and emulsion phase behaviors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 399, 25– 34.
- [18] Dickinson, E. (2001). Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids Interfaces B*, 20, 197–210.

طعمی در طول هضم غذا در یک فرمولاسیون مورد استفاده قرار گیرند.

## ۵- منابع

- [1] Garti, N., & Bisperink, C. (1998). Double emulsions: progress and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 3(6), 657-667.
- [2] Garti, N. (1997). Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications. *LWT-Food Science and Technology*, 30(3), 222-235.
- [3] Grossiord, J., & Seiller, M. (2001). W/O/W multiple emulsions: a review of the release mechanisms by break-up of the oily membrane. *STP pharma sciences*, 11(5), 331-339.
- [4] Dickinson, E. (2011). Double emulsions stabilized by food biopolymers. *Food Biophysics*, 6(1), 1-11.
- [5] Assadpour, E., Maghsoudlou, Y., Jafari, S.M., Ghorbani, M., & Aalami, M. (2016). Optimization of folic acid nano-emulsification and encapsulation by maltodextrin-whey protein double emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 197-207.
- [6] Huang, X., Kakuda, Y., and Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsion: particle size distribution and interface activity. *Food Hydrocolloids*, 15, 533-542.
- [7] Jafari, S.M., Assadpour, E., He, Y., & Bhandari, B. (2008). Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids*, 22(7), 1191-1202.
- [8] Bouyer, E., G. Mekhloufi, et al. (2012). Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. *International Journal of Pharmaceutics*, 436(1-2), 359-378.
- [9] Kang, J., Cui, S.W., Chen, J., Phillips, G.O., Wu, Y., Wang, Q. (2011). New studies on gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) part I. Fractionation, chemical and physical characterization of the gum. *Food hydrocolloids*, 25(8), 1984-1990.
- [10] Yang, Y.C., Li, J., Zu, Y.G., Fu, Y.J., Luo,



## Production and evaluation of double emulsions properties stabilized by hydroxypropyl methyl cellulose

Norouzi, M. <sup>1</sup>, Gohari Ardabili, A. <sup>2\*</sup>, Daraei Garmakhany, A. <sup>3</sup>

1. Graduated M.Sc. Student of Department of Food Science and Technology, Bahar Faculty of Food Science and Technology, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
2. Assistant Professor of Department of Food Science and Technology, Bahar Faculty of Food Science and Technology, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
3. Assistant Professor of Department of Food Science and Technology, College of Food Science and Technology of Toyserkan, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

### ABSTRACT

The aim of this study was to produce stable double emulsions by hydroxypropyl methylcellulose and compare its physicochemical properties with samples containing Tween 80. Double emulsions were produced using the two-step method. The external aqueous phase consisted of hydroxypropyl methylcellulose at three levels of 2, 3 and 4%, 1% hydroxypropyl methylcellulose and 1% tween 80 and 2% tween 80 as control samples. Double emulsions were optimized for particle size and distribution, stability, viscosity, color and morphology. The results showed that the lowest particle size was related to the double emulsion produced by Tween 80 with particle size and distribution of 385.33 nm and 0.31, respectively. These parameters were stable for emulsions stabilized with 4% hydroxypropyl methylcellulose, 453.97 nm and 0.33, respectively.

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received 2021/ 11/ 20  
Accepted 2022/ 02/ 01

#### Keywords:

Double emulsion,  
Hydroxypropyl methyl  
Cellulose,  
Particle size,  
Physicochemical properties,  
Stability.

**DOI:** 10.52547/fsct.19.123.381

**DOR:** 20.1001.1.20088787.1401.19.123.19.4

\*Corresponding Author E-Mail:  
[a.gohari@basu.ac.ir](mailto:a.gohari@basu.ac.ir)