

KRZYSZTOF KRYŻA, LUDMIŁA STODOLNIK

ZMIANY STABILNOŚCI OKSYDACYJNEJ I FIZYCZNEJ EMULSJI NISKOTŁUSZCZOWYCH W CZASIE CHŁODNICZEGO PRZECHOWYWANIA

Streszczenie

Analizowano wpływ dodatku gumy guar w połączeniu z monoglicerydem Dimodan U/J oraz lecytyną sojową i wodnych ekstraktów roślinnych (s.m. 0,17%) z suszonych liści: rozmarynu, szalwii lekarskiej, szalwii muskatołowej oraz korzeni chrzanu i owoców rokitnika na stabilność układów dyspersyjnych przechowywanych w opakowaniach szklanych w temperaturze chłodniczej ($4 \pm 1^\circ\text{C}$) przez 8 tygodni. Emulsje przygotowano w warunkach laboratoryjnych z fazy wodnej i oleju słonecznikowego o proporcji 60 : 40.

Analiza zmian oksydacyjnych układów emulsyjnych wykazała, że Dimodan U/J z lecytyną inhibowały utlenianie tłuszczu. Zastosowanie tych emulgatorów łącznie z gumą guar zwiększało o 63,33% stabilność oksydacyjną emulsji. Hamowały one efektywnie oksydację emulsji do pierwotnych i wtórnych produktów, a także skoniugowanych dienów i trienów, wykazując ogólną aktywność przeciwutleniającą rzędu 69,82%. Spośród ekstraktów roślinnych szalwia muskatołowa, chrzan oraz rokitnik, zastosowane zarówno z gumą guar, jak i bez niej, najskuteczniej ograniczały oksydację osnowy tłuszczowej w czasie przechowywania. Takie ekstrakty roślinne mogą z powodzeniem stanowić fazę wodną w niskotłuszczowych układach dyspersyjnych. Niską aktywność przeciwutleniającą z komponentami emulsji wykazały, w badanych warunkach, wyciągi szalwii lekarskiej i rozmarynu.

Zastosowany monogliceryd i lecytyna łącznie z gumą guar kształtowały wysoką trwałość fizyczną układów emulsyjnych podczas całego okresu przechowywania, a także stabilizowały pH. Natomiast bez zastosowania gumy guar emulsje były mało stabilne fizycznie. Wodne ekstrakty roślinne nie miały wpływu na zmiany współczynników aktywności emulgującej i stabilności badanych układów dyspersyjnych.

Słowa kluczowe: emulsje niskotłuszczowe, emulgatory, ekstrakty roślinne, aktywność przeciwutleniająca, aktywność emulgująca, stabilność emulsji

Wprowadzenie

Emulsje tłuszczowe stanowią złożone układy wykazujące tendencję zarówno do samorzutnego rozdzielania się faz, jak i przemian oksydacyjnych [6, 14].

Dr inż. K. Kryża, prof. dr hab. inż. L. Stodolnik, Zakład Chłodnictwa, Wydz. Nauki o Żywności i Rybactwa, Akademia Rolnicza, ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin

W produktach o właściwościach układów dyspersyjnych, szczególnie o niskiej lepkości, dąży się więc do zwiększenia stabilności fizycznej, a także przeciwutleniającej. Podczas przechowywania emulsji na granicy zetknięcia się faz mogą zachodzić zmiany o zróżnicowanych właściwościach hydratacyjnych w wyniku procesów fizycznych [6]. Składniki emulsji mają wiele chemicznie reaktywnych grup oraz fragmentów hydrofobowych i hydrofilowych bezpośrednio dostępnych lub w stanie natywnym ukrytych w różnych strukturach makrocząsteczek, wpływających na stabilność układów dyspersyjnych [14]. Interakcje hydrofobowe mogą powodować agregację białek obniżającą stabilność fizyczną emulsji [2]. Dlatego właściwości emulgujące i lipochronne stosowanych dodatków mogą ulegać zmianom w zależności od parametrów przyjętych w przygotowaniu układów zdyspergowanych i warunków przechowywania [4]. W związku z tym mogą zachodzić zarówno pożądane, jak i niepożądane, interakcje wpływające na trwałość fizyczną i szybkość zmian oksydacyjnych [5].

Zmianom oksydacyjnym zapobiega się przez stosowanie przeciwutleniaczy, wśród których szczególne znaczenie mają antyoksydanty pochodzenia naturalnego. Dobrym źródłem naturalnych przeciwutleniaczy, takich jak: kwas askorbinowy, β -karoten, tokoferole, flawonoidy są surowce roślinne [3, 20, 29] pozyskiwane przez ekstrakcję różnymi technikami, z zastosowaniem rozpuszczalników, w tym alkoholi, a także wody. Preparaty roślinne są łatwe do zastosowania w emulsjach olej w wodzie, a ich dobre zdyspergowanie w takich układach może zwiększać stabilność oksydacyjną polienowych kwasów fazy tłuszczowej, zwłaszcza że wpływ wolnych rodników kumulujących się w procesie utleniania lipidów jest znaczący w powstawaniu wielu chorób cywilizacyjnych [23].

Celem podjętych badań było określenie wpływu wybranych substancji emulgujących i zwiększających lepkość oraz ekstraktów roślinnych na stabilność oksydacyjną i fizyczną niskotłuszczowych emulsji w czasie chłodniczego przechowywania.

Material i metody badań

Materiałem do badań były emulsje olejowo-wodne (o proporcji 40:60) sporządzone z oleju roślinnego, fazy wodnej lub zastępujących ją wodnych ekstraktów roślinnych, emulgatorów: monoglicerydu i lecytyny oraz gumy guar. Zastosowano rafinowany olej słonecznikowy „Bartek” (ZPT, Warszawa), monogliceryd Dimodan U/J firmy Danisco (wyizolowany z jadalnego, rafinowanego oleju słonecznikowego, w postaci pasty, według specyfikacji: dodany BHA i kwas cytrynowy w ilości maks. 0,02% każdy); lecytyna sojowa (Central Soya Lecithin Group Hamburg/Niemcy); guma guar (PPH Standard Sp. z o.o. w Lublinie, pochodzenie Pakistan, według specyfikacji: 200 mesh, lepkość na zimno 3500-4000 Cps). Zastosowano ekstrakty wodne: z suszonych roślin – rozmaryn (*Rosmarinus officinalis* L.); szalwia lekarska (*Salvia officinalis* L.) z Indiana Botanic Gardens Polska; szalwia muszkatołowa (*Salvia scl-*

rea L.) (import z Grecji); korzeń chrzanu pospolitego (*Cochlearia armoracia* L.) w postaci surowej (ze sprzedaży detalicznej w Szczecinie); owoce rokitnika zwyczajnego (*Hippophaë rhamnoides* L.) w postaci surowej (ze zbiorów we wrześniu 2004 r., z plantacji w okolicach Sokółki k. Białegostoku). Wybór surowców roślinnych wynikał z ich składu chemicznego i właściwości leczniczych.

Przygotowanie ekstraktów z surowców roślinnych

Surowce stosowano w postaci zmielonej. Masę surowców roślinnych do ekstrakcji dobierano tak, aby uzyskać jednakową zawartość suchej masy. Przy doborze zawartości suchej masy w wyciągach z chrzanu i rokitnika uwzględniono 62,53% zawartości wody w chrzanie oraz 86,33% w rokitniku, a także 3,56% tłuszczu w tych owocach. Surowce roślinne odważano w następujących ilościach: rozmaryn - 0,50 g; szalwia lekarska - 0,42 g; szalwia muszkatołowa - 0,46 g; chrzan - 1,20 g; rokitnik - 0,92 g do każdej z 4 gилz wirówkowych (o pojemności 100 cm³), do których dolewano po 50 g wody destylowanej i mieszano stosując 50 obr. mieszadła·min⁻¹ w ciągu 1 h w temp. pokojowej. Następnie ekstrakty wirowano przy 1005,06·g w ciągu 15 min, po czym dekantowano ekstrakt wodny z osadu do kolby stożkowej (250 cm³) i uzupełniano wodą destylowaną ekstrakt do końcowej masy równej 240 g, który stanowił wodną fazę emulsji (60%). Zawartość suchej masy we wszystkich ekstraktach wynosiła po 0,17%.

Przygotowanie emulsji

Emulsje sporządzano w skali laboratoryjnej, stosując homogenizator Universal laboratory AID Type MPW-309. Przygotowano do badań następujące warianty prób emulsji:

- olej (40%), faza wodna (60%) – próba kontrolna;
- olej (39%), faza wodna (60%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%) – D+L;
- olej (39%), ekstrakt roślinny (60%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%) – D+L+Ekstrakt;
- olej (39%), faza wodna (58,7%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%), guma guar (1,3%) – D+L+GG;
- olej (39%), ekstrakt roślinny (58,7%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%), guma guar (1,3%) – D+L+GG+Ekstrakt.

Proces homogenizacji mieszaniny składników emulsji prowadzono przy 8000 obr·min⁻¹ w ciągu 5 min, w temp. pokojowej. Temperatura emulsji po homogenizacji wynosiła 25 ± 1°C. Emulsje przechowywano w zamkniętych nakrętką słoikach szklanych (500 cm³) o średnicy 7 cm w temp. 4 ± 1°C przez 8 tygodni. Grubość warstwy emulsji w słoiku wynosiła 8,5 cm, powietrza 2,0 cm. W przypadku każdego okresu badawczego sporządzono po 3 próby poszczególnych emulsji.

Zawartość suchej masy w ekstraktach roślinnych oznaczano metodą wagową po suszeniu w temp. 105°C w ciągu 3 h i wyrażano w procentach. Skład jakościowy i ilościowy kwasów tłuszczowych składników emulsji oznaczano metodą chromatografii gazowej po uprzednim metylowaniu kwasów z zastosowaniem BF₃. Estry metylowe otrzymano według PN-EN ISO 5509:2001 [25]. Rozdział kwasów tłuszczowych wykonywano przy użyciu chromatografu Agilent Technologies 6890N w następujących warunkach: dozownik 250°C, kolumna kapilarna DB-23, długość 60 m, średnica 250 µm, grubość filmu 0,25 µm, gaz nośny hel, przepływ 1,1 cm³·min⁻¹ (25 cm·s⁻¹), detektor FID 250°C przepływ wodoru 40 cm³·min⁻¹, powietrze 450 cm³·min⁻¹, gaz dodatkowy azot 45 cm³·min⁻¹, warunki pracy kolumny: izotermicznie 200°C; czas analizy 45 min. Udział ilościowy kwasów obliczano według PN-EN ISO 5508:1996 [24], odnosząc powierzchnię każdego pików do sumy powierzchni wszystkich pików i wyrażano w procentach. Wyniki stanowią średnią arytmetyczną z dwóch powtórzeń oznaczenia.

Zmiany oksydacyjne emulsji tłuszczowych oznaczano w tłuszczu ekstrahowanym mieszaniną chloroformu z metanolem (2:1 v/v) [13]. Warstwy chloroformowe ekstraktów służyły do oznaczenia zawartości: wodoronadtlenków metodą pośrednią po ich utlenieniu do aldehydu malonowego z zastosowaniem FeCl₃ (POCH, Polska) i reakcji z TBA (Merck, Niemcy) metodą Schmedesa i Høllmera [26] oraz tłuszczu metodą wagową po oddestylowaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu w temp. 80°C w ciągu 1 h. Warstwy metanolowo-wodne ekstraktów służyły do oznaczenia aldehydu malonowego z zastosowaniem TBA metodą Schmedesa i Høllmera [26]. Zawartość kwasów tłuszczowych o dienowych i trienowych układach sprzężonych wiązań podwójnych oznaczano metodą Tynek i Drozdowskiego [28].

Aktywność przeciwutleniającą zastosowanych dodatków obliczano na podstawie zawartości poszczególnych produktów utlenienia emulsji w odniesieniu do ich zawartości w próbie kontrolnej i wyrażano w procentach:

$$AA = \frac{PK - PD}{PK} \cdot 100 \quad [\%]$$

gdzie:

PK – zawartość produktów utlenienia w emulsji kontrolnej,

PD – zawartość produktów utlenienia w emulsji z dodatkami.

Ogólną aktywność przeciwutleniającą zastosowanych dodatków w układach emulsyjnych obliczano na podstawie zawartości wodoronadtlenków, wtórnych produktów utlenienia, sprzężonych dienów i trienów oznaczonych podczas całego okresu przechowywania.

Aktywność emulgującą oznaczano przez wirowanie emulsji w wirówce przy 697,92·g w ciągu 15 min [30], zaś stabilność emulsji oznaczano przez ich ogrzewanie w łaźni wodnej w temp. 80°C w ciągu 30 min i wirowanie przy 697,92·g w ciągu 15

min [30]. Aktywność emulgującą i stabilność emulsji obliczano na podstawie objętości oleju wydzielonego podczas ogrzewania i/lub wirowania i wyrażano w procentach. Wielkość pH emulsji oznaczano stosując Microcomputer pH-meter typu CP-315 firmy Elmetron.

Analizy chemiczne i fizyczne przeprowadzano w odstępach 2-tygodniowych. Wszystkie wyniki zmian oksydacyjnych i fizycznych stanowią średnią arytmetyczną z trzech równoległych oznaczeń. Analiza statystyczna wyników obejmowała obliczenie odchylenia standardowego i błędu standardowego średniej arytmetycznej, stosując program komputerowy Microsoft Excel 2002.

Wyniki i dyskusja

W emulsjach tłuszczowych bez dodatku emulgatorów i ekstraktów roślinnych stwierdzono szybki przyrost wodoronadtlenków w czasie przechowywania. Na oksydację tych emulsji mogła mieć wpływ wysoka zawartość kwasu linolowego w zastosowanym oleju, kilkakrotnie wyższa niż kwasu oleinowego (tab. 1), który mimo wiązania nienasyconego nie podlega szybkiemu utlenieniu. Duży efekt przeciwutleniający w emulsjach wykazał Dimodan U/J z lecytyną w czasie przechowywania, mimo dominującego udziału w nich kwasu linolowego (tab. 1). W takich układach dyspersyjnych reakcje oksydacji do wodoronadtlenków ograniczały zastosowane ekstrakty roślinne (rys. 1A, 2A).

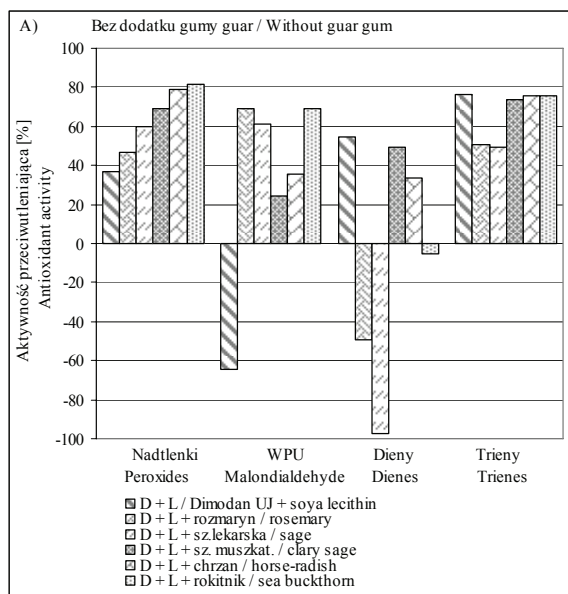
Tabela 1

Skład kwasów tłuszczowych składników emulsji (\pm błąd standardowy) [%].

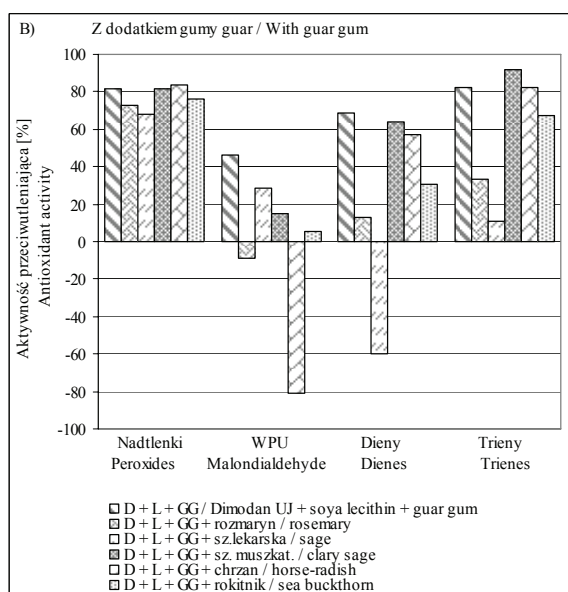
The composition of fatty acids of emulsions components (\pm standard error) [%].

Składniki Components	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0
Olej słonecznikowy Sunflower oil	0,00	6,69 \pm 0,18	0,00	3,91 \pm 0,03	27,91 \pm 0,09	60,65 \pm 0,06	0,56 \pm 0,04	0,00	0,00
Dimodan U/J	0,00	6,91 \pm 0,08	0,00	3,83 \pm 0,08	26,19 \pm 0,09	61,81 \pm 0,06	0,00	0,00	0,56 \pm 0,06
Lecytyna sojowa Soya lecithin	0,00	20,88 \pm 0,06	0,00	4,48 \pm 0,03	9,37 \pm 0,02	58,11 \pm 0,11	6,78 \pm 0,01	0,00	0,40 \pm 0,00

Największą aktywność przeciwutleniającą wykazał układ emulsji z dodatkiem ekstraktu z rokitnika i chrzanu, odpowiednio 81,46 i 79,18%. Aktywność substancji emulgujących zarówno z ekstraktami roślinnymi, jak i bez nich w hamowaniu utlenienia do pierwotnych produktów podwyższało zastosowanie gumy guar (rys. 1B, 2B). W takich emulsjach największą efektywność przeciwutleniającą miały ekstrakty wodne



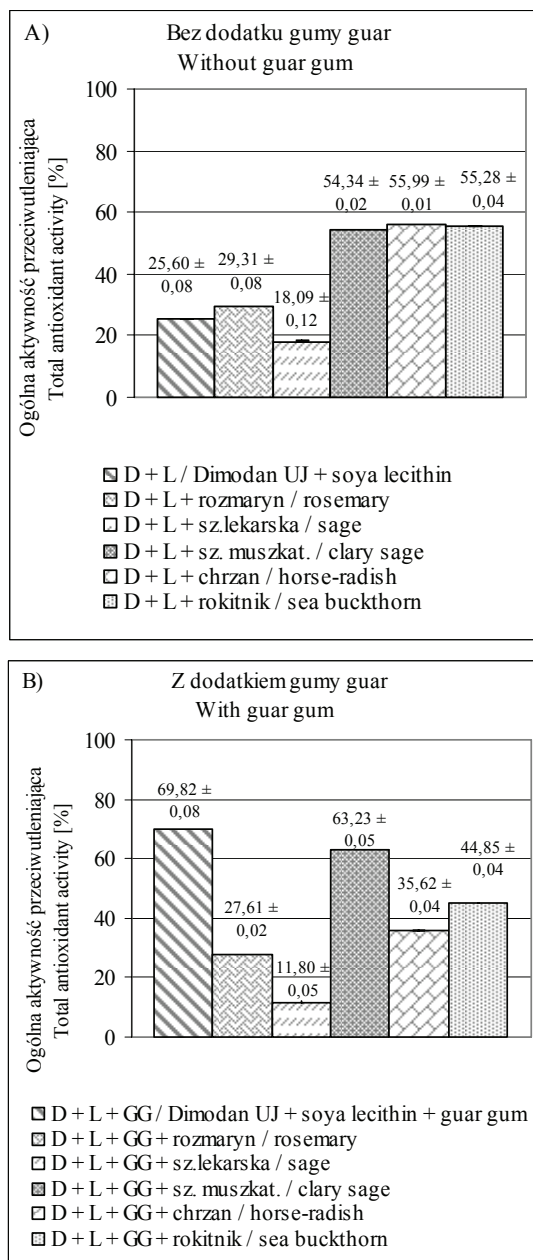
± błąd standardowy / standard error (od 0,00 do 0,36)



± błąd standardowy / standard error (od 0,00 do 0,26)

Rys. 1. Średnia aktywność przeciwutleniająca [%] dodatków w emulsjach w czasie 8-tygodniowego przechowywania w temperaturze 4°C (obliczona na podstawie zmian zawartości poszczególnych produktów utlenienia); (WPU - wtórne produkty utlenienia, D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 1. The average antioxidant activity [%] of food additives in emulsions during 8-week storage at 4°C (calculated based on the contents of analysed particular oxidation products); (WPU - secondary products of oxidation, D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).



Rys. 2. Ogólna aktywność przeciwutleniająca [%] dodatków w emulsjach w czasie 8-tygodniowego przechowywania w temperaturze 4°C (obliczona na podstawie zmian zawartości wszystkich produktów utlenienia); (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 2. The total antioxidant activity [%] of food additives in emulsions during 8-week storage at 4°C (calculated based on the contents of all analysed oxidation products); (D - Dimodan U/J mono-glyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).

z chrzanu i szałwii muszkatołowej, odpowiednio 83,44 i 81,95%. Przyczyną oksydacji emulsji olejowo-wodnych mogą być interakcje pomiędzy wodoronadtlenkami zlokalizowanymi na powierzchni kropli tłuszczu i jonami metali zawartymi w fazie wodnej lub innych składnikach układów zdyspergowanych [14]. Pierwotne produkty utlenienia w układach dyspersyjnych są często powierzchniowo aktywne i gromadzą się na powierzchni kropli oleju. Tu też mogą kumulować się wolne rodniki zdolne do dalszych reakcji z kwasami tłuszczowymi w bezpośrednim sąsiedztwie lub w obrębie środka kropli [14]. Reakcje utlenienia emulsji zależą od szybkości, z jaką mogą przemieszczać się wolne rodniki, wodoronadtlenki oraz lipidy w obrębie kropli [14]. Szczególnie, że granica faz oleju i wody stanowi charakterystyczny układ, w którym może zachodzić wymiana składników rozpuszczonych i rozproszonych w tych dwóch kontaktujących się fazach [7]. Twierdzi się, że membrana na granicy faz tworzona przez zastosowane emulgatory typu amfifilowe białka, fosfolipidy czy związki niskocząsteczkowe może wywierać duży wpływ na szybkość reakcji oksydacji osnowy tłuszczowej w emulsjach [14].

Analiza zawartości wtórnych produktów oksydacji w emulsjach wykazała, że zastosowanie Dimodanu U/J i lecytyny nie hamowało procesu utlenienia do tych produktów (rys. 1A). Spośród surowców roślinnych największą aktywność przeciwutleniającą wykazały ekstrakty z rozmarynu i rokitnika; była ona zbliżona i wynosiła około 69%. W badaniach Jarosławskiej i wsp. [11] stwierdzono wysoką stabilność oksydacyjną emulsji z oleju słonecznikowego po dodaniu naturalnych polifenoli z tarczycy bajkalskiej, głogu oraz sosny.

Zastosowanie w niniejszych badaniach emulgatorów (Dimodan U/J i lecytyna) łącznie z gumą guar spowodowało zmniejszenie utlenienia do wtórnych produktów, a aktywność przeciwutleniającą wynosiła 46,51% (rys. 1B). Uzyskane wyniki wskazują na współdziałanie gumy guar z poszczególnymi składnikami emulsji w inhibitowaniu utlenienia do związków karbonylowych, z tym że skuteczniejszy efekt miała guma w hamowaniu oksydacji do wodoronadtlenków (rys. 1 i 2). Można przypuszczać, że zwiększenie lepkości emulsji wskutek zastosowania gumy guar wpłynęło na ograniczenie szybkości reakcji w procesie utlenienia. Jednocześnie w analizowanych emulsjach mogła zachodzić interakcja aldehydów z lecytyną, a powstałe związki o właściwościach przeciwutleniających także hamowały proces utleniania [6].

Utlenianie emulsji mogą katalizować wstępne produkty autooksydacji oleju, w tym hydroksynadtlenki i produkty wtórne, które nawet po rafinacji mogą być w nim zawarte [17]. Na skutek dalszych ich przemian dochodzi do tworzenia się sprzężonych polienów [12].

Wyniki badań nad zawartością sprzężonych kwasów tłuszczowych wskazują na wysoki efekt hamowania koniugowania kwasów do dienów przez Dimodan U/J z lecytyną w przechowywanych układach dyspersyjnych (rys. 1A). Aktywność przeciwutle-

niająca tych emulgatorów wynosiła 54,64%. Dodatek do emulsji gumy guar zmniejszał szybkość przekształcania kwasów tłuszczowych w dienowe ugrupowania, a łączna aktywność przeciwutleniająca wynosiła 68,73%. Spośród dodatków roślinnych ekstrakt z szałwii muskatołowej i chrzanu łącznie z dodatkami emulgującymi, zarówno z gumą guar, jak i bez niej, najbardziej inhibitowały reakcje koniugowania kwasów do dienów (rys. 1 i 2).

Dodatek gumy guar zwiększał współdziałanie Dimodanu U/J i lecytyny w ograniczaniu tworzenia się skoniugowanych trienów w emulsjach w czasie przechowywania. Podobne interakcje zaobserwowano również w połączeniu zastosowanego hydrokoloidu i emulgatorów z ekstraktami roślinnymi, za wyjątkiem szałwii lekarskiej oraz rozmarynu, które również były mało aktywne w emulsjach bez gumy guar (rys. 1, 2).

W badaniach Jerzewskiej i Płatek [12] stwierdzono także obecność sprzężonych dienów i trienów w oleju słonecznikowym. Wskazują one, że określona zawartość skoniugowanych trienów może pochodzić od innych związków niż kwas linolenowy, gdyż występuje on tylko w śladowych ilościach w tym gatunku oleju (tab. 1). Dostęp powietrza ułatwia powstawanie skoniugowanego kwasu linolowego (CLA) drogą wolnorodnikowej oksydacji kwasu linolowego i α -linolowego [1]. Dlatego nie można wykluczać możliwości przekształcania kwasów polienowych w czasie przygotowywania i przechowywania emulsji.

Ponadto można przypuszczać, że pomiędzy tokoferolami obecnymi w oleju słonecznikowym, w ilości 46 mg w 100 cm³ oleju (według specyfikacji producenta), a niektórymi związkami zawartymi w dodatkach mógł wystąpić synergizm przeciwrodnikowy w ograniczaniu reakcji utlenienia układów dyspersyjnych. Nie można pominąć również wpływu dodanych przez producenta do Dimodanu U/J przeciwutleniaczy BHA oraz kwasu cytrynowego na kształtowanie stabilności oksydacyjnej monoglicerydu, jak i całego układu emulsji. Kwas cytrynowy chelatuje jony metali z grupą karboksylową lub hydroksylową, ponadto może pełnić rolę synergenta, a w połączeniu z α -tokoferolem i ekstraktem rozmarynu może opóźniać oksydację tłuszczu [11]. Na podstawie hipotezy paradoksu polarności Portera [9, 27], według której przeciwutleniacze niepolarne są bardziej aktywne w układach emulsyjnych, można sądzić, że obecne w fazie oleju tokoferole oraz BHA z Dimodanem U/J mogły w znacznym stopniu kształtować ogólny ich efekt przeciwutleniający. Przeprowadzone badania wykazały znaczenie składników wyekstrahowanych z surowców roślinnych w ograniczaniu oksydacji osnowy olejowej. Dodatkowo synergizm antyoksydacyjny w układzie dyspersyjnym mogła spełniać lecytyna sojowa [19], która zawiera acyloglicerole, kwasy tłuszczowe oraz pewne ilości glikolipidów oraz innych fosfolipidów [21].

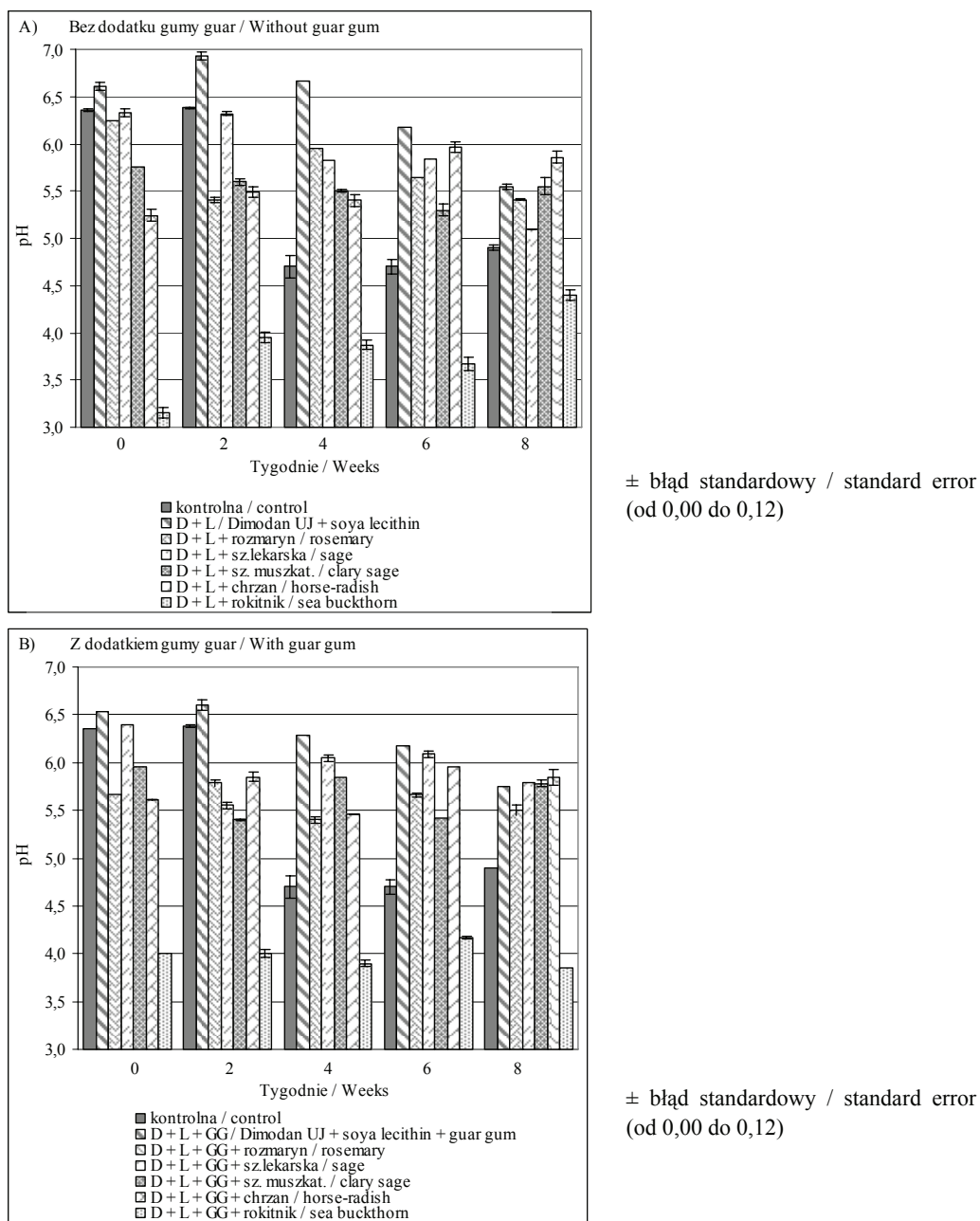
Spośród składników w wodnych ekstraktach roślinnych ograniczających oksydację emulsji można wyróżnić następujące: w ekstrakcie z rokitnika kwas askorbinowy,

flawonoidy, kwasy organiczne (jabłkowy, D-winowy), garbniki [3], antocyjany, związki fenolowe, fosfolipidy, kwas cytrynowy [18, 20]; w ekstrakcie z chrzanu: kwas askorbinowy, glikozyd siarkocyjanowy sinigryna [20]; w ekstrakcie z szałwii lekarskiej: garbniki katechinowe, kwasy polifenolowe, jak kawowy i chlorogenowy, saponiny trójterpenowe (m.in. kwas ursolowy), garbniki [20, 29], flawonoidy, fenolokwasy, diterpeny [22], kwas rozmarynowy [8]; w ekstrakcie z szałwii muszkatołowej: związki fenolowe, flawonoidy, flawonole [15], zaś z rozmarynu: kwas rozmarynowy, pochodne kwasu hydroksybenzoesowego (kwas galusowy i floroglucyna), kwas hydroksycynamonowy (kwas kawowy i ferulowy), flawonoidy, fenolokwasy i diterpeny [8, 22], ponadto karnozol, kwas karnozowy i rozmanol.

Stwierdzone w badaniach bardzo dobre właściwości przeciwutleniające ekstraktów chrzanu i rokitnika mogą wynikać w znacznym stopniu z dużej zawartości w nich witaminy C, odpowiednio 100 i 50-900 mg% [3, 20]. Jednakże kwas askorbinowy jest mniej stabilny niż flawonoidy, a jego efektywność przeciwutleniająca może obniżać się podczas przechowywania wskutek postępującej degradacji kwasu [10].

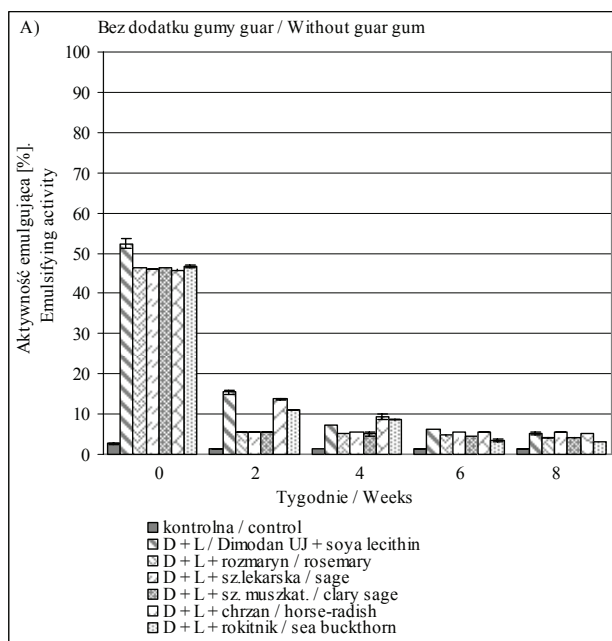
Wartość pH zastosowanych ekstraktów roślinnych kształtowała się w zakresie kwaśnego i wynosiła, odpowiednio, w przypadku rozmarynu $5,65 \pm 0,09$; szałwii lekarskiej $5,87 \pm 0,03$; szałwii muszkatołowej $5,63 \pm 0,02$; chrzanu $4,43 \pm 0,05$ i rokitnika $3,39 \pm 0,07$. Dodanie ekstraktów roślinnych obniżyło pH emulsji bezpośrednio po ich przygotowaniu, w największym stopniu wyciągi z rokitnika oraz chrzanu. Zatem można wnioskować, że związki rozpuszczalne w wodzie, w tym także przeciwutleniające, tych ziół mają charakter kwaśny. Chrzan oraz rokitnik charakteryzują się dużą zawartością witaminy C [3, 20], która z pewnością wpływała na pH ekstraktów. Wyniki obecnych badań wskazują, że na stabilność pH układów dyspersyjnych znacząco wpływała guma guar, o czym świadczą mniejsze wahania tego wskaźnika w czasie przechowywania (rys. 3). Wahania pH emulsji z ekstraktem szałwii lekarskiej, szałwii muszkatołowej oraz rozmarynu bez hydrokoloidu były niewielkie. Tendencja obniżania się pH tych emulsji przez cały okres badawczy może wynikać z utlenienia osnowy olejowej głównie do wodoronadtlenków w czasie ich przechowywania.

Przez cały okres przechowywania wysoką trwałość fazową analizowanych układów dyspersyjnych kształtowały guma guar łącznie z Dimodan U/J i lecytyną (rys. 4 i 5). Dodatek gumy guar do emulsji spowodował, że aktywność emulgująca wynosiła ponad 95%, a stabilność od 85 do 97% we wszystkich wariantach emulsji bezpośrednio po ich wyprodukowaniu. Podczas przechowywania emulsji zaobserwowano zmniejszanie stabilności i aktywności faz we wszystkich emulsjach do wielkości od 60 do 75% po 4 tygodniach. W większym stopniu zmniejszała się stabilność niż aktywność emulgująca, szczególnie emulsji z ekstraktami roślinnymi (wpływ poszczególnych ekstraktów był zbliżony). Emulsje bez udziału gumy guar charakteryzowały się niskimi współczynnikami fizycznymi, które gwałtownie obniżały się już po 2 tygodniach przechowywania (rys. 4 i 5).

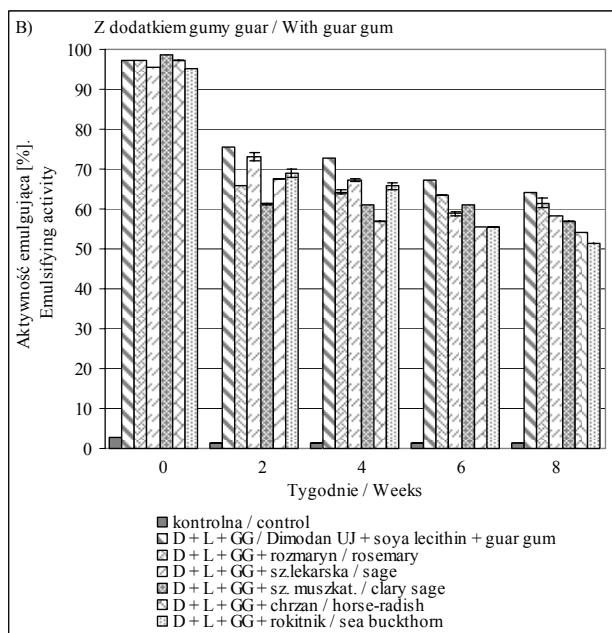


Rys. 3. Zmiany pH emulsji w czasie przechowywania w temperaturze 4°C; (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 3. The changes of the pH of emulsions during storage at 4°C; (D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).



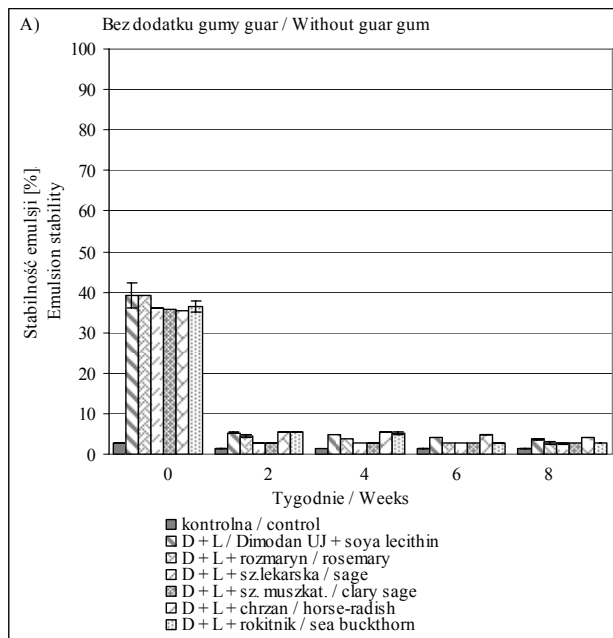
± błąd standardowy / standard error
(od 0,00 do 1,07)



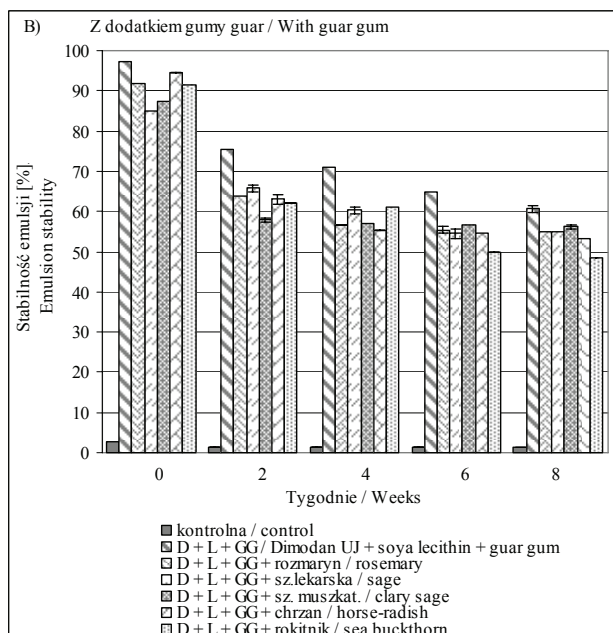
± błąd standardowy / standard error
(od 0,00 do 1,29)

Rys. 4. Średnia aktywność emulgująca [%] dodatków w emulsjach w czasie przechowywania w temperaturze 4°C; (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 4. The average emulsifying activity [%] of additives in emulsions during storage at 4°C; (D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).



± błąd standardowy / standard error
(od 0,00 do 3,03)



± błąd standardowy / standard error
(od 0,00 do 1,17)

Rys. 5. Zmiany współczynnika stabilności emulsji [%] w czasie przechowywania w temperaturze 4°C; (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 5. The changes of emulsion stability coefficient [%] during storage at 4°C; (D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).

We wcześniejszych badaniach [16] stwierdzono, że lecytyna lub inne wyizolowane fosfolipidy spełniają rolę dobrych emulgatorów układów emulsyjnych oraz synergistyczną w połączeniu z hydrokoloidami, zwiększając stabilność fizyczną emulsji. Polisaharydy dodane do emulsji, w tym także niskotłuszczowe, zagęszczają ich wodną fazę, poprawiając jednocześnie właściwości reologiczne, stabilizując krople oleju przed kremowaniem oraz ograniczają oksydację osnowy tłuszczowej [14]. W niniejszych badaniach stwierdzono, że stabilność fizyczną emulsji kształtowała głównie guma guar w obecności emulgatorów. Uwzględniając stabilność fizyczną i oksydacyjną analizowanych emulsji, w czasie przechowywania nieodzowne jest stosowanie oprócz emulgatorów także gumy guar, charakteryzującej się dobrymi właściwościami utrwalania zdyspergowanych faz hydrofilowych i hydrofobowych.

Wnioski

1. Dimodan U/J i lecytyna zastosowane łącznie do wytworzenia emulsji ograniczały utlenianie tłuszczu do wodoronadtlenków w czasie przechowywania. Ekstrakty roślinne dodane do emulsji, szczególnie z rokitnika > chrzanu > szałwii muskatołowej zwiększały stabilność oksydacyjną tłuszczu określoną na podstawie zawartości wodoronadtlenków.
2. Dodatek gumy guar łącznie z Dimodanem U/J i lecytyną w największym stopniu hamował utlenianie emulsji do wodoronadtlenków w czasie przechowywania. Ekstrakty roślinne w emulsji z dodatkiem gumy guar miały większy wpływ na hamowanie utleniania do wodoronadtlenków niż w emulsjach bez jej dodatku.
3. Dodatek Dimodanu U/J z lecytyną do emulsji nie ograniczał zaś łącznie z gumą guar ograniczał utlenienie tłuszczu do wtórnych produktów podczas przechowywania. Ekstrakty roślinne z rokitnika > rozmarynu > szałwii lekarskiej zastosowane do emulsji z emulgatorami efektywnie hamowały utlenianie do aldehydów. Dodatek gumy guar wraz z ekstraktami roślinnymi obniżał ich efekt przeciwutleniający.
4. Guma guar łącznie z emulgatorami i ekstraktem z szałwii muskatołowej oraz chrzanu efektywnie stabilizowała zawartość dienów i trienów w układach dyspersyjnych w czasie przechowywania.
5. Guma guar z Dimodanem U/J i lecytyną oraz z każdym z ekstraktów roślinnych stabilizowała pH emulsji w czasie przechowywania.
6. Guma guar wykazała wysoką zdolność stabilizowania fizycznych właściwości emulsji, zawierających Dimodan U/J i lecytynę w czasie przechowywania, zaś ekstrakty roślinne nie miały wpływu na zmiany współczynników fizycznych.
7. W emulsjach tłuszczowych fazę wodną można zastąpić wodnymi ekstraktami roślinnymi (szczególnie z szałwii muskatołowej, chrzanu i rokitnika) wpływającymi na stabilność oksydacyjną w czasie przechowywania.

Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.

Literatura

- [1] Bartnikowska E., Obiedziński M.W., Grześkiewicz S.: Sprężone dieny kwasu linolowego – niedawno wykryte związki o działaniu antykancerogennym występujące w mleku i jego przetworach. *Przegl. Mlecz.*, 1999, **3**, 86-91.
- [2] Castellani O., David-Briand E., Guérin-Dubiard C., Anton M.: Effect of aggregation and sodium salt on emulsifying properties of egg yolk phospholipids. *Food Hydrocoll.*, 2005, **19** (4), 769-776.
- [3] Czikiw P., Łaptiew J.: Rośliny lecznicze i bogate w witaminy. PWRiL, Warszawa 1988, s. 95, 306.
- [4] Djordjevic D., Kim H.J., McClements D.J., Decker E.A.: Physical stability of whey protein - stabilized oil-in-water emulsions at pH 3: Potential ω - 3 fatty acid delivery systems (Part A). *J. Food Sci.*, 2004, **69** (5), 351-355.
- [5] Djordjevic D., Kim H.J., McClements D.J., Decker E.A.: Oxidative stability of whey protein - stabilized oil-in-water emulsions at pH 3: Potential ω - 3 fatty acid delivery systems (Part B). *J. Food Sci.*, 2004, **69** (5), 356-362.
- [6] Dłużewska E., Krygier K.: Smak i aromat w żywności i napojach. Stabilność emulsji aromatów. *PIDZ*, Konin 2004, s. 75-82.
- [7] Dutkiewicz E.T.: Fizykochemia powierzchni. WNT, Warszawa 1998, s. 97, 135, 137-162, 192-195.
- [8] Fecka I., Mazur A., Cisowski W.: Kwas rozmarynowy, ważny składnik terapeutyczny niektórych surowców roślinnych. *Post. Fitoterapii*, 2002, **8** (1-2), 10-12.
- [9] Frankel E.N., Huang S., Aeschbach R., Prior E.: Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 131-135.
- [10] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **3**, 30-31.
- [11] Jarosławska A., Sokół-Łętowska A., Oszmiański J.: Stabilizacja emulsji olejowych antyoksydantami naturalnymi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **1** (30), 99-108.
- [12] Jerzewska M., Płatek T.: Wpływ zabiegów technologicznych na zawartość polienów sprężonych w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych oleju rzepakowego. *Tłuszcze Jadalne*, 1998, **33** (3-4), 127-136.
- [13] Linko R. R.: Fatty acid and other components of Baltic herring flesh lipids. *Ann. Univ. Turku. Ser. A.*, 1967, **101**, 7-121.
- [14] McClements D.J., Decker E.A.: Lipid oxidation in oil-in-water emulsion: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *J. Food Sci.*, 2000, **65** (8), 1270-1282.
- [15] Miliuskas G., Venskutonis P.R., Van Beek T.A.: Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food Chem.*, 2004, **85** (2), 231-237.
- [16] Nieuwenhuyzen W., Szuhaj B.: Effects of lecithins and proteins on the stability of emulsion. *Fett/Lipid*, 1998, **100** (7), 282-291.
- [17] Niewiadomski H.: Technologia tłuszczów jadalnych. WNT, Warszawa 1979, s. 378-381.
- [18] Nowak-Polakowska H., Zadernowski R., Czaplicki S.: Charakterystyka związków lipofilnych i hydrofilnych owoców rokitnika zwyczajnego (*Hippophaë rhamnoides* L.). XXXIV Sesja Naukowa KNoŻ PAN. Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski z Unią Europejską. Wrocław 2003, s. 140.
- [19] Oszmiański J., Sokół-Łętowska A.: Właściwości przeciwutleniające naturalnych polifenoli. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności*, 1998, **328**, 73-81.
- [20] Ożarowski A., Jaroniewski W.: Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie. *IWZZ*, Warszawa 1989, s. 130-131, 326-327, 361-362.
- [21] Pastewski S., Mędrzycka K., Zimoch J.: Preparation and application of lecithin formulation in liquid detergents. *Scientific Conference SURUZ - Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Prac-*

- tice. Polanica Zdrój 2003, s. 577-580.
- [22] Pazoła Z., Korczak J., Gogolewski M.: Właściwości przeciwutleniające przypraw ziołowych z rodziny wargowych (*Labiatae*). Cz. II. Próba określenia właściwości składników odpowiedzialnych za przeciwutleniające działanie rozmarynu i szalwii. Roczniki AR w Poznaniu, 1990, 94-105.
- [23] Płatek T.: Metoda określania stabilności oksydatywnej olejów i tłuszczów w aparacie Rancimat. Tłuszcze Jadalne, 1995, **30** (1), 25-29.
- [24] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych za pomocą chromatografii gazowej.
- [25] PN-EN ISO 5509:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- [26] Schmedes A., Hølmer G.: A new thiobarbituric acid (TBA) method for determining free malondialdehyde (MDA) and hydroperoxides selectively as a measure of lipid peroxidation. J. Am. Oil Chem. Soc., 1989, **66** (6), 813-817.
- [27] Stöckmann H., Schwarz K., Huynh-Ba T.: The influence of various emulsifiers on the partitioning and antioxidant activity of hydroxybenzoic acids and their derivatives in oil-in-water emulsions. J. Am. Oil Chem. Soc., 2000, **77** (5), 535-542.
- [28] Tynek M., Drozdowski B.: Monitorowanie oksydacyjno-termicznych przemian tłuszczów metodą spektrofotometryczną. Żywność. Technologia. Jakość, 1998, **4** (17), 27-38.
- [29] Walewski W.: Towaroznawstwo zielarskie. PZWL, Warszawa 1979, s. 114.
- [30] Wu V.Y.: Emulsifying activity and emulsion stability of corn gluten meal. J. Sci. Food Agric., 2001, **81**, 1223-1227.

THE CHANGE OF OXIDATIVE AND PHYSICAL STABILITY OF LOW-FAT EMULSIONS DURING COOLING STORAGE

Summary

This study analyses the effect of guar gum with Dimodan U/J monoglyceride, soya lecithin and water plant extracts (dry matter 0.17%) from dry leaves of: rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.); sage (*Salvia officinalis* L.); clary sage (*Salvia sclarea* L.); horse-radish root (*Cochlearia armoracia* L.); and sea buckthorn fruit (*Hippophaë rhamnoides* L.) on the stability of dispersion systems stored in glass packages for 8 weeks at cooling temperature ($4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). The emulsive systems were prepared in a ratio of the water phase to sunflower oil of about 60:40 in laboratory conditions.

The analysis of oxidative changes of emulsive systems found that Dimodan U/J with lecithin inhibited the oxidation of fat. The application of these emulsifying agents with guar gum increased the oxidative stability of emulsions by about 63.33%. They efficiently inhibited the oxidation of emulsions to hydroperoxides and secondary oxidation products and conjugated dienes and trienes, and demonstrated total antioxidant activity of about 69.82%. From among the plant extracts clary sage, horse-radish and sea buckthorn application with/without guar gum was the most efficient in the reduction of the oxidation of fat phase during storage. These plant extracts could successfully constitute the water phase in low-fat dispersion systems. The extracts of sage and rosemary with other components of emulsion demonstrated low antioxidant activity in analysed conditions.

The applied monoglyceride and lecithin with guar gum formed high physical durability of emulsive systems during the entire storage time, and also stabilized the pH. However, the emulsions without guar gum were little physically stable. Water plant extracts didn't affect the change of emulsifying activity and stability coefficient of analysed dispersion systems.

Key words: low-fat emulsions, emulsifiers, plant extracts, antioxidant activity, emulsifying activity, emulsion stability 