

STUDIUL EMULSIILOR ALIMENTARE U/A ÎMBOGĂȚITE CU FIER

D. Curchi, R. Sturza

Universitatea Tehnică a Moldovei

ÎNTRUDUCERE

Fierul reprezintă un microelement foarte important pentru organismul uman. Formarea globulelor roșii, transportarea oxigenului și activitatea mai multor enzime necesită fier.

O afecțiune indusă de deficiențe nutriționale este anemia feritivă, care afectează 20% din populația globului pământesc.

O strategie ideală de extirpare a carenței de fier este includerea în dietă a alimentelor bogate în fier [1]. Dar fierul non-hemic incorporat într-un sistem complex cum ar fi alimentele, se confruntă cu diverse probleme ca oxidarea și precipitarea. Astfel incorporarea fierului în sisteme alimentare ce ar fi capabile să-l transporte și să-l protejeze este o problemă de perspectivă. Din acest punct de vedere, studiul vizând analiza posibilității includerii fierului (II) de proveniență minerală non-hemic în compoziția emulsiilor alimentare U/A este foarte important.

Se știe, că fierul non-hemic reprezintă 90-95 % din fierul alimentar [2]. O oxidare rapidă $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ survine în absența agenților promotori, cum ar fi acidul ascorbic, proteinele animale. Din acest punct de vedere incorporarea fierului non-hemic în emulsiile alimentare permite de a păstra starea redusă.

Emulsiile alimentare sunt sisteme delicate și sofisticate cu proprietăți specifice care influențează gustul și aroma.

Compoziția emulsiilor alimentare influențează considerabil stabilitatea și proprietățile organoleptice ale diverselor sisteme alimentare, prezente în ulei [2-3].

Scopul prezentului studiu este :

- determinarea compozitei emulsiilor alimentare capabile să atingă un grad înalt de stabilitate;
- determinarea tipului emulsiilor
- analiza proprietăților fizico-chimice ale emulsiilor;
- determinarea dimensiunilor particulelor emulsiilor studiate.

MATERIALE ȘI METODE

Inițial au fost studiate condițiile de preparare ale emulsiilor concentrate de tipul U/A. Emulsiile au fost preparate folosind uleiul de

răsărită dublu rafinat și dezodorizat, apa distilată și ca surfactant folosind lecitina, iar în unele cazuri soluția de 10% oleat de sodiu. Pentru a amesteca două lichide nemiscibile s-a folosit agitatorul electric (5000 rot/min, timp de 20-30 min.).

Pentru identificarea tipului fiecărei emulsii obținute s-a folosit metoda microscopică, colorând emulsiile cu sudan [3].

Stabilitatea relativă a emulsiilor a fost determinată conform formulei:

$$S = (\tau_i / \tau_{\max}) 100 \% ,$$

unde τ_i este timpul de coalescența a particulelor emulsiei date;

τ_{\max} – timpul de coalescența a particulelor emulsiei celei mai stabile [2].

Necesitatea zilnică de fier variază între 10 și 15 mg [4]. De aceea cantitatea de fier incorporată în emulsiile alimentare a variat între 0,2 și 1,0 mg Fe/100g. Soluția de bază de 10 mg Fe/100ml a fost preparată folosind sarea lui Mohr $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O]$, din care s-au preparat soluțiile cu concentrațiile de 0,2; 0,6; 0,8; și 1,0 mg Fe/100ml. S-a utilizat aceeași metodă de preparare a emulsiilor, dar înlocuind apa distilată cu soluțiile de fier respective.

Inversia fazelor prin acțiunea electroliților prezenți este un fenomen specific pentru emulsii [5]. Adăugarea a 2-3 picături de soluție diluată de $CaCl_2$ la o emulsie de tipul U/A, stabilizată cu oleat de sodiu, duce la inversarea fazelor. Pentru a verifica această presupunere s-a analizat repartiția Fe (II) între mediul de dispersie și faza de dispersie. Pentru aceasta emulsiile cu compozițiile 68/31/1,0^a, 69/30/1,0^a, 73/26/1,0^a și 74/25/1,0^a (Ulei/Apă/Surfactant) au fost centrifugate timp de 30 min. 8000 rot/min până la separarea fazelor. Cu ajutorul unei seringi a fost extrasă faza apoasă și s-a analizat conținutul de Fe. S-a constatat, că o parte considerabilă de Fe administrat a fost mascat în faza apoasă incorporată în ulei. O caracteristică importantă a emulsiilor prezintă diametrul particulelor și uniformitatea lor de repartiție [6].

Pentru a cerceta acest factor s-au studiat emulsiile cu compozițiile 56/42/1/1, 59/35/5/1 și 50/49/0/1 (Ulei/Apă/Sol.de fier/Surfactant). Cu ajutorul microscopului electronic (Scanning Electron Microscope VEGA TS 5130) s-a

depus un microfilm care a fost menținut într-o atmosferă constantă, în desicător, fixând structura emulsiei.

Forța de adeziune a emulsiilor a fost măsurată cu ajutorul aparatului RŞ-71.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Stabilitatea emulsiilor este determinată de mai mulți factori. În cazul emulsiilor directe U/A adsorbția substanțelor tensioactive ionogene la interfața dintre două lichide conduce la apariția legăturii duble electrostatice și stabilitatea emulsiei este determinată de factorul electrostatic [7]. În același timp hidratarea de la suprafață a particulelor de ulei prin intermediul particulelor polare de surfactant conduce la stabilizarea emulsiilor prin intermediul factorului de solvatare. Dar pentru emulsiile concentrate și gelatinoase stabilitatea este asigurată de rezistența mecanică a stratului superficial gras.[8]

Emulsiile indirecte A/U sunt stabilizate de factorul entropic datorită adsorbției surfactantului la interfața dintre două faze ce exercită o mișcare microbrouniană. [9] Datele vizând stabilitatea relativă a emulsiilor sunt date în tabelul 1. Cele mai stabile s-au dovedit a fi emulsiile cu o compoziție de la 55/44/1,0^a ;1,0^b până la 59/40/1,0^a; 1,0^b.

În conformitate cu rezultatele obținute a fost incorporat Fe (II) în formă de soluție de sulfat de fier, pregătită proaspăt, ce conținea 2 mg/ml de fier. Datele ce caracterizează emulsiile preparate sunt prezente în tabelul 2. S-a constatat, că adaosul de fier are un impact negativ asupra stabilității relative a emulsiilor.

Totuși, pentru 10 mg % de fier adăugat emulsiile Nr. 5, 10 și 15 și pentru concentrațiile de 8 și 10 mg % emulsiile Nr.19, 20, 24 și 25 stabilitatea relativă crește destul de brusc.

Pentru a explica această variație a stabilității s-a analizat prin metoda microscopică tipul emulsiilor preparate. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

În cazul examinat adăugarea fierului mărește viteza de coalescență a particulelor fazei lipide. Aceasta se confundă formând microfilme care încorporează picături din mediul de dispersie al emulsiei inițiale (U/A), ceea ce conduce la inversia fazelor (fig.1).

Emulsia obținută prin inversarea fazelor înglobează o parte considerabilă a mediului de dispersie a emulsiei directe, care conține Fe (II). Asemenea emulsie poate evolua sau până la coalescență, datorită tensiunii interne create de către presiunea osmotică a lichidului mascat, sau până la

formarea unei emulsii de tipul A/U/A, unde o parte de apă rămâne în interiorul picăturilor de ulei și altă parte constituie mediul de dispersie [7].

Tabelul 1. Compoziția, tipul și stabilitatea relativă a emulsiilor U/A.

Nr.	Compoziția, % (V)			Tipul emulsi- ei	Stabili- tatea relativa
	Ulei	Apa	Surfac- tant		
1	50	49	1,0 ^a	U/A	57
2	51	48	1,0 ^a	U/A	53
3	52	47	1,0 ^a	U/A	59
4	53	46	1,0 ^a	U/A	67
5	54	45	1,0 ^a	U/A	68
6	55	44	1,0 ^a 1,0 ^b	U/A	95
7	56	43	1,0 ^a 1,0 ^b	U/A	96
8	57	42	1,0 ^a 1,0 ^b	U/A	98
9	58	41	1,0 ^a 1,0 ^b	U/A	98
10	59	40	1,0 ^a 1,0 ^b	U/A	100
11	60	39	1,0 ^a 1,0 ^b	U/A	93
12	61	38	1,0 ^a	U/A	83
13	62	37	1,0 ^a	U/A	84
14	63	36	1,0 ^a	U/A	75
15	64	35	1,0 ^a	U/A	71
16	65	34	1,0 ^a	U/A	76
17	66	33	1,0 ^a	U/A	69
18	67	32	1,0 ^a	U/A	66
19	68	31	1,0 ^a	U/A	65
20	69	30	1,0 ^a	U/A	62
21	70	29	1,0 ^a	U/A	62
22	71	28	1,0 ^a	U/A	63
23	72	27	1,0 ^a	U/A	91
24	73	26	1,0 ^a	A/U	98
25	74	25	1,0 ^a	A/U	98

a-lectina

b-oleat de sodium

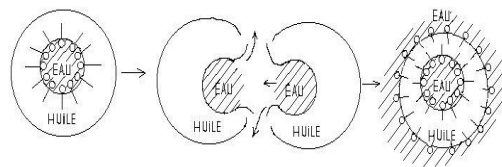


Figura 1. Schema evoluției emulsiei de tipul A/U/A.

Dar Fe(II), ca și alte compoziții ionice nu este solubil în ulei. Prezența sa în faza apoasă creează o importantă presiune osmotică datorită căreia se deformează legătura lipidică. În rezultat coliziunea devine puțin probabilă. Acest fapt împiedică coalescența.

Tabelul 2 Stabilitatea relativă a emulsiilor U/A* cu adaos de FeSO₄

Nr	Ulei %	Apă %	Vol. Soluț de FeSO ₄ ml	Tipul emulsiiei	Stabilitatea relativă %	C _{Fe+2} mg/100ml
1	55	43	1	U/A	93	2
2	55	42	2	U/A	87	4
3	55	41	3	U/A	75	6
4	55	40	4	U/A	53	8
5	55	39	5	A/U	98	10
6	56	42	1	U/A	91	2
7	56	41	2	U/A	89	4
8	56	40	3	U/A	79	6
9	56	39	4	U/A	67	8
10	56	38	5	A/U	97	10
11	57	41	1	U/A	92	2
12	57	40	2	U/A	85	4
13	57	39	3	U/A	76	6
14	57	38	4	U/A	71	8
15	57	37	5	A/U	98	10
16	58	40	1	U/A	89	2
17	58	39	2	U/A	83	4
18	58	38	3	U/A	71	6
19	58	37	4	A/U	95	8
20	58	36	5	A/U	99	10
21	59	39	1	U/A	91	2
22	59	38	2	U/A	79	4
23	59	37	3	U/A	70	6
24	59	36	4	A/U	95	8
25	59	35	5	A/U	100	10

*Volumul de la lecitină adăugat în fiecare emulsie este egal cu 1 ml

Adeziunea reprezintă interacțiunea dintre faze de natură diferită și poate fi caracterizată prin forța de adeziune [8]. Ea reprezintă capacitatea sistemelor disperse de a adera la suprafața altor corpuri. Studiul a arătat că forța de adeziune variază nesemnificativ pentru emulsiile U/A și corelează direct cu viscozitatea și stabilitatea emulsiilor tabelul 3.

Forța de adeziune variază în dependență de concentrația fierului din emulsiile analizate. S-a observat că forța de adeziune crește odată cu concentrația de fier de 4 mg %, apoi se observă un minimum și iarăși forța de adeziune crește.

Microfilmul depus cu ajutorul microscopului electronic (Scanning Electron Microscope VEGA TS 5130), a permis determinarea diametrelor particulelor emulsiilor

alimentare de tip U/A și determinarea uniformității lor de repartiție.

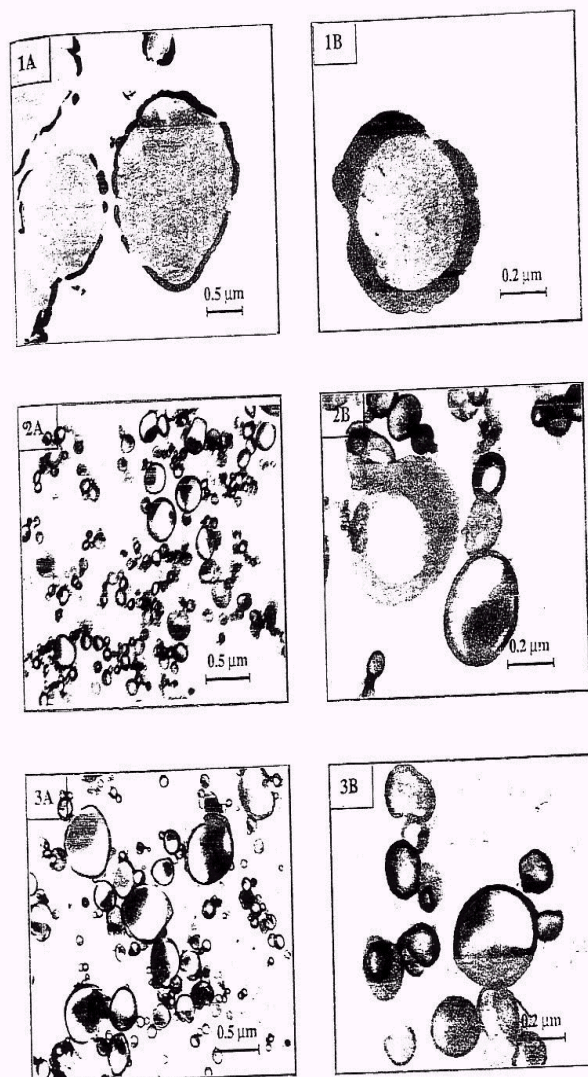


Figura 2. Imagine văzută la microscopul electronic (Scanning Electron Microscope, VEGA TS 5130), a emulsiilor A/U/A; 1-em. Nr.6; 2-em. Nr.15; 3-em. Nr.25.

Rezultatele analizei efectuate în scopul determinării dimensiunilor particulelor sunt prezentate în tabelul 4. S-a constatat, că emulsiile obținute au o distribuție uniformă a particulelor. Diametrele particulelor se situează între 0,556 și 1,75 μm pentru emulsia Nr.6; între 0,743 și 1,13 μm pentru emulsia Nr.25; între 0,512 și 0,966 μm pentru emulsia Nr.0.

Studiul efectuat a permis calculul distribuției particulelor pe o unitate de volum. S-a constatat, că diametrul mediu al particulelor este caracteristic clasei de emulsii microeterogene (0,1-10,0 μm).

Numărul de particule distribuite într-o unitate de volum a emulsiei diminuează nesemnificativ în raport cu emulsia care nu conține fier.

Tabelul 3. Forța de adeziune a emulsiilor preparate.

Nr	Conț. de mg Fe/100ml	Nu-mărul de div	Valoarea divizii	Raza disc. (m)	Forța de adeziune Fa(N)
0	-	8	0,118	0,01	3146,6
21	2	8	0,118	0,01	3146,6
22	4	8,5	0,118	0,01	3343,3
23	6	8	0,118	0,01	3146,6
24	8	9	0,118	0,01	3540,0
25	10	9,5	0,118	0,01	3736,6

Tabelul 4. Rezultatele analizei dimensiunilor și distribuția particulelor emulsiilor.

Nr. emulsiei	Compos. emuls. Ulei/Apă/Surf/sol. Fe	Diam. med. al part. (μm)	Num. de part. /10 μm ²	Num. de part. /cm ³
0	56/43/1/-	0,739	35	6,54 10 ⁹
6	56/42/1/1	0,936	29	4,92 10 ⁹
25	59/35/1/5	1,003	14	1,65 10 ⁹

CONCLUZII

S-a studiat compoziția, tipul și stabilitatea relativă a emulsiilor concentrate U/A, utilizând ca surfactant lecitina și oleatul de sodiu. Compoziția emulsiilor preparate variază între 50/49/1,0 (Ulei/Apă/Surfactant) și 74/25/1,0. S-a constatat, că emulsiile Nr. 1-23 reprezintă emulsii directe U/A, iar ultimele două emulsii (73/25/1,0 și 74/25/1,0) reprezintă emulsii indirecte A/U. A fost măsurată stabilitatea relativă a emulsiilor. S-a constatat, că emulsiile Nr. 6-10 (de tipul U/A) prezintă un maximum de stabilitate.

S-au preparat emulsii U/A, îmbogățite cu Fe (II), compoziția lor variind între 55/44/1,0 și 59/40/1,0, iar concentrația fierului de la 2 la 10 mg Fe/100 ml. S-a studiat stabilitatea lor maximală. S-a constatat că adaosul de fier deteriorează stabilitatea relativă a emulsiilor și provoacă inversia fazelor. Emulsiile indirecte obținute au o stabilitate relativă

mărită. Punctul de inflexiune pe curbele de stabilitate corespunde inversiei fazelor.

S-a constatat, că adaosul de fier provoacă o evoluție a emulsiilor indirecte A/U într-o emulsie de tipul A/U/A, în care o parte de apă conține de la 30-60 % de FeII administrat, restul este înglobată în interiorul picăturilor de ulei. Analiza conținutului de fier în mediul de dispersie și analiza microscopică a microfilmelor a confirmat prezența emulsiilor de tipul A/U/A.

Pentru a caracteriza interacțiunea dintre faze în emulsii, s-a măsurat forța de adeziune și s-a constatat, că ea variază în dependență de concentrația de fier. Valoarea forței de adeziune e maximă pentru concentrațiile de fier 8 și 10 mg Fe/100 ml.

Cu ajutorul microscopului electronic s-au studiat dimensiunile particulelor emulsiilor și uniformitatea lor de repartiție. S-a constatat, că diametrul particulelor variază între 0,5 și 1,75 μm, ceea ce corespunde domeniului caracteristic emulsiilor microeterogene. Emulsiile obținute manifestă o distribuție uniformă a particulelor - (1,65-6,54) 10⁹ particule/cm³.

Studiile efectuate ne arată, că Fe (II) poate fi încapsulat în emulsiile alimentare concentrate de tipul A/U/A, deoarece fiind incorporat într-un strat de ulei el nu se supune oxidării ceea ce are o importanță mare pentru biodisponibilitatea potențială a fierului.

Bibliografie

1. *Courriere Ph. Chimie physique. Paris: MASSON, 1996.*
2. *Chifu EM. Chimia coloizelor și interfeților, Iasi*
3. *James, R. O. and Parks G. A. Surface and Colloid Science, Vol. 12, New York, pp. 119-219, 1982.*
4. *Hurrell RF. Bioavailability of iron. Eur of Clinic Nutrit 51 (suppl.1), 1997.*
5. *Kunieda H. Industrial application of Microemulsions, New York, pp. 1-19, 1997.*
5. *Karleskind A. Manuel des corps gras: T-1-2 Paris Technique et Documentation-Lavoisier. 1992.*
6. *Russel, W. B., Saville, D.A., Schowalter, W. R. Coloidal Dispersions, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1989.*
8. *Shinode K., Friberg S.E. Emulsions and Solubilization, Wiley, New York. 1986.*
9. *Șiskovski V. Îndrumar pentru utilizarea aparatului RȘ-71, Chișinău, 1999.*