

Влияние соединений полисахаридной природы на устойчивость прямых эмульсий при хранении



Ю. В. Фролова*^{ORCID}, Р. В. Соболев^{ORCID},
В. А. Саркисян^{ORCID}, А. А. Кочеткова^{ORCID}

Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи^{ROR}, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 06.09.2021

Принята после рецензирования: 25.11.2021

Принята в печать: 14.02.2022

*e-mail: himic14@mail.ru

© Ю. В. Фролова, Р. В. Соболев, В. А. Саркисян,
А. А. Кочеткова, 2022



Аннотация.

Имеются сведения о синергетическом характере взаимодействия полисахаридов в процессе образования устойчивых к седиментации эмульсий. Данные о влиянии комбинаций соединений полисахаридной природы на окислительную стабильность носят частный характер. Для жировых эмульсионных продуктов значимыми характеристиками являются седиментационная и окислительная устойчивость. Цель работы – изучение влияния полисахаридов и их комбинаций на окислительную и седиментационную устойчивость прямых эмульсий в процессе хранения.

Объектами исследования являются прямые эмульсии, включающие подсолнечное масло и стабилизированные полисахаридами и их комбинациями. Получение эмульсий проводили путем поэтапного внесения дисперсной фазы в дисперсионную среду с растворенным полисахаридом при интенсивном перемешивании. Эмульсии хранили при температуре 60 °С в течение 8 суток. Оценку седиментационной устойчивости проводили визуальными методами по макро- и микропараметрам. Окислительную стабильность изучали с помощью стандартных методов определения перекисного числа и конъюгированных диенов.

В рамках проведенного эксперимента установлено, что эмульсии имели средний размер частиц: от $6,78 \pm 2,50$ до $12,67 \pm 6,53$ мкм. Наибольшую седиментационную устойчивость проявили эмульсии на основе ксантановой камеди и ее комбинаций с другими полисахаридами (доля отслоившейся жидкости от 0 до 5,3 %), кроме высокоэтерифицированного пектина. Наибольшую окислительную устойчивость продемонстрировали образцы на основе камеди рожкового дерева и ее комбинации с низкоэтерифицированным пектином (перекисное число $9,85 \pm 0,45$ мЭкв/кг). Худший результат окислительной стабильности выявлен в образце камеди рожкового дерева с высокоэтерифицированным пектином (перекисное число $15,44 \pm 0,85$ мЭкв/кг). Сочетание камеди рожкового дерева и ксантановой камеди обеспечивает удовлетворительную седиментационную (доля отслоившейся жидкости 2,2 %) и окислительную (перекисное число $11,8 \pm 1,1$ мЭкв/кг) устойчивость эмульсии.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности комбинирования различных полисахаридов для повышения седиментационной и окислительной устойчивости прямых эмульсий. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых видов стабильных эмульсионных жировых продуктов.

Ключевые слова. Эмульсии, камедь рожкового дерева, ксантановая камедь, пектин низкоэтерифицированный, пектин высокоэтерифицированный, хранение

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания № 0529-2019-0055.

Для цитирования: Влияние соединений полисахаридной природы на устойчивость прямых эмульсий при хранении / Ю. В. Фролова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 1. С. 32–45. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-1-32-45>

Effect of Polysaccharide Compounds on the Stability of Oil-In-Water Emulsions during Storage

Yuliya V. Frolova*^{ORCID}, Roman V. Sobolev^{ORCID},
Varuzhan A. Sarkisyan^{ORCID}, Alla A. Kochetkova^{ORCID}

Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety^{FCR}, Moscow, Russia

Received: 06.09.2021

Revised: 25.11.2021

Accepted: 14.02.2022

*e-mail: himic14@mail.ru

© Yu.V. Frolova, R.V. Sobolev, V.A. Sarkisyan,
A.A. Kochetkova, 2022



Abstract.

Polysaccharides interact synergistically to form sedimentation-resistant emulsions. However, data on the effect of polysaccharide combinations on oxidative stability are scarce. Sedimentation and oxidative stability are equally important for fat emulsion products. In fact, emulsions owe their stability to various substances of polysaccharide nature. The research objective was to study the effect of polysaccharides and their combinations on the oxidative and sedimentation stability of direct emulsions during storage.

The study involved direct emulsions of sunflower oil, stabilized polysaccharides, and their combinations. The dispersed phase of sunflower oil was gradually added to the continuous phase of dissolved polysaccharides with intensive stirring. The emulsions were stored at 60°C for eight days. The sedimentation stability was assessed by analyzing sedimentation rate, fractal dimension, lacunarity, and droplet size. The oxidative stability was studied using standard methods for determining the peroxide value and conjugated dienes.

The emulsions had an average particle size from 6.78 ± 2.50 to 12.67 ± 6.53 μm . The samples based on xanthan gum and its combinations with other polysaccharides showed the highest sedimentation stability: exfoliated liquid proportion was 0–5.3%, highly esterified pectin being the only exception. The samples based on locust bean gum and its combination with low esterified pectin demonstrated the highest oxidative stability: peroxide value – 9.85 ± 0.45 mEq/kg. The lowest oxidative stability was found in the sample of locust bean gum with highly esterified pectin: peroxide value – 1.44 ± 0.85 mEq/kg. The combination of locust bean gum and xanthan gum provided satisfactory sedimentation (exfoliated liquid proportion – 2.2%) and oxidative (peroxide value – 11.8 ± 1.1 mEq/kg) stability of the emulsion. The experiment revealed weak correlation ($r = -0.096$) between the sedimentary and oxidative stability parameters. Therefore, it was the nature of the polysaccharides themselves that affected these systems. The authors proposed such modes of action as metal chelating, free radical scavenging, and adding polysaccharide phenolic compounds.

Combinations of different polysaccharides increased the sedimentation and oxidative stability of direct emulsions. The research results can help food producers to develop new types of stable emulsion-based fat products.

Keywords. Emulsions, locust bean gum, xanthan gum, low esterified pectin, highly esterified pectin, storage

Funding. The present research was part of state assignment No. 0529-2019-0055

For citation: Frolova YuV, Sobolev RV, Sarkisyan VA, Kochetkova AA. Effect of Polysaccharide Compounds on the Stability of Oil-In-Water Emulsions during Storage. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(1):32–45. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-1-32-45>

Введение

Полисахариды имеют широкое применение в пищевой промышленности. Они могут выступать в качестве стабилизаторов, загустителей, гелеобразователей и инкапсулирующих агентов, которые участвуют в формировании текстуры и вкуса и контроле срока годности пищевой продукции [1–3]. Существует несколько классификаций пищевых полисахаридов. Выделяют разветвленные и неразветвленные, гидрофильные и амфифильные,

растительного, животного и микробиологического происхождения и др. [4]. Структурное разнообразие и происхождение определяют свойства, проявляемые полисахаридами в различных средах и системах, которые обуславливают эффективность их использования в различных типах пищевых продуктов [5, 6]. Несмотря на широкое применение в пищевой промышленности, ведутся активные исследования по выявлению новых свойств полисахаридов, в частности изучение свойств пищевых систем,

содержащих комбинации полисахаридов, в том числе с белками и другими веществами [5–11]. В технологическом аспекте использование комбинаций полисахаридов позволяет получать пищевые системы со сложной текстурой. Необходимо учитывать, что при использовании хотя бы двух структурно различных полисахаридов можно достигнуть эффекта как синергизма (образование растворимых или нерастворимых комплексов), так и антагонизма (расслаивание системы из-за термодинамической несовместимости) [5]. Большинство пищевых полисахаридов растворимы в воде. В связи с этим полученные с их использованием эмульсии являются эмульсиями первого рода «масло в воде». В настоящее время проведены комплексные исследования свойств индивидуальных полисахаридов, а также некоторых их комбинаций [12–15].

Пектины представляют собой семейство полисахаридов рамногалактуронанов, являющихся важным структурным компонентом клеточных стенок растений [16]. Функциональность пектина в продуктах обусловлена структурой его полимера – выделяют несколько общих типов: гомогалактуронан, рамногалактуронан-I, рамногалактуронан-II, апиогалактуронан, ксилогалактуронан и пектин-содержащий белок [17]. В пищевой промышленности пектины широко используются в качестве загустителей для увеличения вязкости различных продуктов [18]. Использование пектина с низким содержанием метоксильных групп позволяет разрабатывать продукты без сахара, т. к. они способны образовывать гель без сахарозы [19].

Камедь рожкового дерева – это гетерополисахарид, неонный галактоманнан, получаемый из эндосперма семян рожкового дерева (*Ceratonia siliqua*) [20]. В пищевой промышленности камедь рожкового дерева, благодаря своим физико-химическим и вязкоупругим свойствам, используется в качестве стабилизатора и загустителя [12, 21]. Ксантановая камедь – внеклеточный анионный полисахарид, секретлируемый микроорганизмом *Xanthomonas campestris*. Используется в пищевой промышленности за счет широкого спектра своих свойств. Она растворима в холодной воде. Растворы обладают высокой псевдопластической текучестью и синергетическим взаимодействием с галактоманнанами и глюкоманнанами. Например, с камедью рожкового дерева. Это приводит к увеличению вязкости и активно используется в составе эмульсий [15, 22].

Окислительная стабильность и седиментационная устойчивость относятся к числу важнейших факторов, которые необходимо учитывать при разработке эмульсий. Стабильность эмульсии при изготовлении и хранении зависит от факторов, которые можно разделить на две категории: стерические и электростатические взаимодействия. Применение

различных полисахаридов позволяет подавлять процессы дестабилизации эмульсий [23]. Также необходимо учитывать состав жировой фазы эмульсий, структуру и условия их хранения [24]. Подсолнечное масло является одним из используемых масел во всем мире в пищевой промышленности, в том числе при получении эмульсионных продуктов. Однако оно подвержено окислительной порче, в результате чего ухудшается качество и безопасность как самого масла, так и продуктов на его основе [25]. В работе X. Zang и др. было оценено влияние добавления различных анионных полисахаридов (гуммиарабик, пектин, ксантановая камедь и альгинат) на устойчивость эмульсий, стабилизированных гидролизатом белка рисовых отрубей. Выяснено, что пектин и ксантановая камедь обладают лучшей стабилизирующей способностью по сравнению с гуммиарабиком и альгинатом [26]. В исследовании Y. F. M. Kishk и H. M. A. Al-Sayed изучена окислительная стабильность эмульсий типа вода в масле с использованием ксантановой камеди [27]. Образцы эмульсий с ксантановой камедью в составе обладали более низкими значениями перекисного числа и конъюгированных диенов по сравнению с контрольными образцами. В исследовании M. S. Katsuda и др. эмульсии на основе цитрусового пектина и рыбьего жира демонстрировали меньшее накопление продуктов окисления по сравнению с контрольным образцом и образцом на основе пектина, полученного из сахарной свеклы [28].

Целью данной работы является изучение влияния полисахаридов и их комбинаций на окислительную и седиментационную устойчивость прямых эмульсий при хранении.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются прямые эмульсии, включающие подсолнечное масло, и стабилизированные полисахаридами и их комбинациями: камедь рожкового дерева (Seedgum, Италия), ксантановая камедь (Neimenggu Fufeng Biotechnologies Co.Ltd, Китай), пектин низкоэтерифицированный (DSM, Швейцария), пектин высокоэтерифицированный (CPKelco, Бразилия) и их комбинации: камедь рожкового дерева + пектин низкоэтерифицированный, камедь рожкового дерева + пектин высокоэтерифицированный, камедь рожкового дерева + ксантановая камедь, ксантановая камедь + пектин низкоэтерифицированный, ксантановая камедь + пектин высокоэтерифицированный.

Для элиминирования рисков гидролиза масла в условиях кислотности полисахаридов при получении в качестве дисперсионной среды был использован 0,1 М фосфатный буфер (pH = 7,0). Эмульсии были выработаны по следующей технологии:

1) растворение эмульгатора Твин 80 (0,1 %) в 0,1 М (79,4 %) фосфатном буфере (рН = 7,0) на магнитной мешалке Biosan MSH-300 (Biosan, Латвия) при 60 °С в течение 5 мин;

2) постепенное внесение в полученный раствор полисахаридов (0,5 %) (в случае комбинирования полисахариды вносились в равных соотношениях по массе с сохранением суммарной массы навески);

3) нагрев до температуры 90 °С и перемешивание на магнитной мешалке в течение 15 мин до полного растворения внесенных полисахаридов;

4) диспергирование на верхнеприводной мешалке Heidolph Silent Crusher M (Heidolph, Германия) при 12 тыс. об/мин с постепенным внесением подсолнечного масла (20 %) с дальнейшим диспергированием в течение 3 мин после внесения всего объема масла.

Соотношение масляной и водной фаз, а также концентрация полисахаридов выбраны на основании анализа литературных данных и предварительных исследований.

Полученные эмульсии делили на аликвоты, помещали в герметично закручивающиеся пробирки и хранили в течение 8 суток при повышенной температуре 60 °С в климатической камере (POL-EKO-APARATURA, Польша) для ускорения процесса окисления. В процессе хранения оценивали седиментационную устойчивость по показателям: фрактальная размерность, лакуарность и средний размер частиц дисперсной фазы, доля отслоившейся жидкости (Creaming index); для окислительной стабильности эмульсий – с помощью окислительных индексов – перекисное число и конъюгированные диены.

Изучение микропараметров устойчивости эмульсий проводили при помощи световой микроскопии в проходящем свете. Каплю образца (20 мкл) наносили на предметное стекло и аккуратно накрывали покровным стеклом. Образцы изучали при увеличении на микроскопе Zeiss Axio Imager Z1 (Carl Zeiss Microimaging GmbH, Германия) с использованием объектива Plan-Apochromat (20×). Морфометрические параметры – фрактальная размерность (D_f), лакуарность (A) и средний размер – определяли с помощью анализа цифровых изображений с использованием программного обеспечения ImageJ (NIH, США) с плагином FracLac. Для анализа использовали алгоритм определения фрактальной размерности при помощи метода подсчета коробок, в котором изображение разбивается сеткой на ячейки определенных размеров. Этот подход используется при оценке структур и способен выполнять оценку микроструктурных свойств, а также свидетельствовать о различиях в морфологии. Более подробно про определение D_f , A и подготовку изображений описано в исследованиях [29, 30].

Определение доли отслоившейся жидкости в эмульсиях проводили согласно работе [31] с незначительными изменениями. Данный метод является одним из наиболее простых способов визуального определения разделения эмульсий. Для проведения анализа полученную эмульсию помещали в прозрачную пробирку и выдерживали в климатической камере с регистрацией доли отслоившейся жидкости в контрольных точках: 0, 2, 4 и 8 суток. Долю отслоившейся жидкости (Creaming index) рассчитывали с помощью следующей формулы:

$$\text{Creaming index} = 100 \times \frac{HS}{HE} \quad (1)$$

где HE – общая высота эмульсии; HS – высота слоя отделившейся фазы.

Экстракцию масла из эмульсий для исследований окислительной стабильности осуществляли с использованием системы растворителей гексан: изопропиловый спирт (3:2) согласно методике, описанной в работе [32].

Перекисное число определяли в соответствии с методом, описанным в работе [33], но с некоторыми изменениями. К навеске экстрагированного масла массой $1,00 \pm 0,01$ г приливали 7 мл хлороформа и 13 мл ледяной уксусной кислоты. Затем вносили 1 мл свежеприготовленного 50 %-го раствора йодида калия. Смесь тщательно перемешивали, закрывали пробкой и оставляли в темном месте при температуре 15–25 °С. Спустя 20 мин в колбу вливали 50 мл дистиллированной воды, затем добавляли 1 мл 1 %-го раствора крахмала до появления фиолетово-синей окраски с последующим титрованием раствором тиосульфата натрия. Каждый образец исследовали в двух повторностях. Результаты представлены как средние значения со стандартными отклонениями.

Конъюгированные диены измеряли с использованием метода, описанного в работе [34], но с некоторыми изменениями. Навеску экстрагированного масла (5–10 мг) помещали в мерную колбу на 25 мл, после чего содержимое колбы доводили до метки изооктаном. Полученный раствор переносили в кварцевую кювету и измеряли оптическую плотность с помощью спектрофотометра Unico 2800 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США) при 232 нм. Образцы анализировали в двух повторностях.

Статистика. Экспериментально полученные данные обрабатывали с помощью пакета программ SPSS Statistics 23. Для оценки корреляции между изучаемыми показателями применяли коэффициент корреляции Пирсона. Для сравнения значений изучаемых параметров между образцами был использован однофакторный дисперсионный анализ ANOVA с последующим использованием теста Фишера для попарного сравнения вариаций между группами. Критический уровень значимости нулевой статистической гипотезы (P) принимали равным 0,05.

Результаты и их обсуждение

Современные пищевые продукты характеризуются поддержанием высоких потребительских характеристик на протяжении всего периода хранения. В пищевой промышленности значимой характеристикой жировых эмульсионных систем является их устойчивость. Седиментационная и окислительная устойчивость эмульсионной продукции может достигаться путем применения веществ полисахаридной природы и их комбинаций. Для достижения поставленной цели исследования были получены 9 видов эмульсий, состоящих из масляной (20 %) и водной (79,5 %) фаз. Их полисахаридный состав представлен в таблице 1.

Эмульсии представляют собой термодинамически нестабильную коллоидную систему. Они дестабилизируются со временем, что приводит к их расслоению [35]. Анализ седиментационной устойчивости полученных эмульсий осуществляли по микропараметрам (фрактальная размерность, лакуарность, средний размер) и доле отслоившейся жидкости (Creaming index). Микрофотографии свежееизготовленных эмульсий и этих же эмульсий через 8 суток хранения при температуре 60° С (рис. 1) демонстрируют различия в распределении капель жировой фазы в объеме в зависимости от стабилизатора.

Для более детального анализа полученных микрофотографий проводили расчет фрактальной размерности (D_f), лакуарности (A) и среднего размера капель эмульсии. Эти показатели представляют собой морфометрические параметры, которые могут быть применены для определения изменений, происходящих при хранении прямых эмульсий

на основе полисахаридов различной природы. Полученные данные представлены в таблице 2.

Фрактальная размерность (D_f) – это параметр, который применяется для объяснения морфологических изменений, измеряемых как неравномерность структуры объекта [36]. Диапазон значений фрактальной размерности варьируется от 1 до 3 [37]. В дополнение к D_f при описании некоторых свойств эмульсии может выступать лакуарность, поскольку дает подробные сведения о распределении и однородности полостей. Они могут быть ответственны за макроскопические свойства системы, например, за способность к удерживанию воды [38]. Размер частиц в эмульсиях играет важную роль, т. к. может влиять на седиментационную устойчивость и окислительную стабильность эмульсий [39, 40]. Поэтому важно следить за этими параметрами во время выработки.

На основании полученных данных выявлено, что D_f для свежееприготовленных эмульсий (образцы № 1, 2, 5 и 6) имеет самые низкие значения, а лакуарность – самые высокие. Это свидетельствует о разряженном распределении капель жировой фазы в объеме дисперсионной среды и подтверждается микрофотографиями (рис. 1). При этом данные эмульсии отличались меньшей стабильностью во времени. Разделение их на две фазы (отделение водной фазы (рис. 2)) происходило в течение часа после изготовления. После 2-х суток хранения при 60° С процент отслоившейся жидкости не изменялся (рис. 2 и 3). Для анализа размера частиц в стабильной части эмульсии их перемешивание перед микроскопией на 8-е сутки хранения не проводили (рис. 1). Значение лакуарности для эмульсий с высокими показателями в исходной точке снижаются (образцы № 1, 2, 5

Таблица 1. Полисахаридный состав исследуемых эмульсий

Table 1. Polysaccharide composition of the emulsions

Образцы эмульсий	Композиции полисахаридов	Полисахариды, %			
		Пектин низкоэтерифицированный	Пектин высокоэтерифицированный	Камедь рожкового дерева	Ксантановая камедь
№ 1	Пектин низкоэтерифицированный	0,50	–	–	–
№ 2	Пектин высокоэтерифицированный	–	0,50	–	–
№ 3	Камедь рожкового дерева	–	–	0,50	–
№ 4	Ксантановая камедь	–	–	–	0,50
№ 5	Камедь рожкового дерева + пектин низкоэтерифицированный	0,25	–	0,25	–
№ 6	Камедь рожкового дерева + пектин высокоэтерифицированный	–	0,25	0,25	–
№ 7	Камедь рожкового дерева + ксантановая камедь	–	–	0,25	0,25
№ 8	Ксантановая камедь + пектин низкоэтерифицированный	0,25	–	–	0,25
№ 9	Ксантановая камедь + пектин высокоэтерифицированный	–	0,25	–	0,25

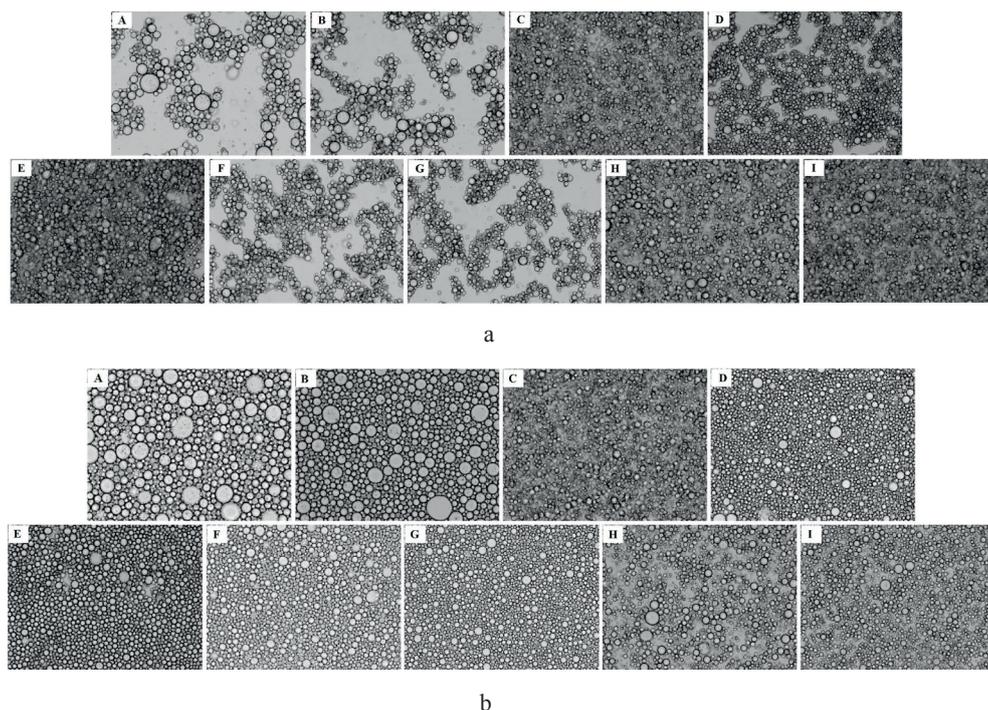


Рисунок 1. Микрофотографии полученных образцов свежеприготовленных эмульсий (а) и эмульсий через 8 суток (б) хранения: (А) – на основе низкоэтерифицированного пектина; (В) – на основе высокоэтерифицированного пектина; (С) – на основе ксантановой камеди; (D) – на основе камеди рожкового дерева; (Е) – на основе камедь рожкового дерева + ксантановая камедь; (F) – на основе камедь рожкового дерева + пектин низкоэтерифицированный; (G) – на основе камедь рожкового дерева + пектин высокоэтерифицированный; (H) – на основе ксантановая камедь + пектин низкоэтерифицированный; (I) – на основе ксантановая камедь + пектин высокоэтерифицированный. Увеличение 20×

Figure 1. Micrographs of fresh emulsions (a) and on day 8 (b): (A) – low esterified pectin; (B) – high esterified pectin; (C) – xanthan gum; (D) – locust bean gum emulsion; (E) – locust bean gum + xanthan gum; (F) – locust bean gum + low esterified pectin; (G) – locust bean gum+ high esterified pectin; (H) – xanthan gum + low esterified pectin; (I) – xanthan gum + high esterified pectin. Magnification 20×

Таблица 2. Показатели фрактальной размерности (D_f), лакуарности (A) и среднего размера прямых эмульсий в процессе хранения

Table 2. Indicators of fractal dimension (D_f), lacunarity (A), and average size of direct emulsions during storage

Образец	0 суток			8 суток		
	D_f	A	Средний размер, мкм	D_f	A	Средний размер, мкм
№ 1	2,703 ± 0,003	0,534 ± 0,002	12,07 ± 6,22	2,856 ± 0,001	0,192 ± 0,002	12,67 ± 6,53
№ 2	2,725 ± 0,003	0,434 ± 0,003	11,22 ± 5,12	2,858 ± 0,002	0,188 ± 0,002	9,70 ± 5,02
№ 3	2,843 ± 0,007	0,234 ± 0,005	6,78 ± 2,50	2,858 ± 0,002	0,189 ± 0,008	7,03 ± 2,27
№ 4	2,858 ± 0,005	0,204 ± 0,007	7,80 ± 3,24	2,853 ± 0,009	0,189 ± 0,003	7,50 ± 2,40
№ 5	2,784 ± 0,002	0,336 ± 0,001	9,27 ± 3,73	2,861 ± 0,001	0,184 ± 0,002	8,35 ± 3,47
№ 6	2,755 ± 0,001	0,367 ± 0,001	7,96 ± 3,07	2,861 ± 0,001	0,184 ± 0,001	7,96 ± 3,89
№ 7	2,854 ± 0,001	0,191 ± 0,006	9,35 ± 3,55	2,859 ± 0,003	0,192 ± 0,001	9,20 ± 2,98
№ 8	2,859 ± 0,006	0,191 ± 0,008	8,00 ± 3,29	2,819 ± 0,007	0,216 ± 0,009	8,35 ± 2,58
№ 9	2,857 ± 0,006	0,199 ± 0,005	7,97 ± 2,80	2,863 ± 0,001	0,18 ± 0,001	8,89 ± 2,81

Для каждого показателя в отдельности градиентом выделено увеличение значений от красного до зеленого.

The color gradient shows the increase in values from red to green for each indicator.

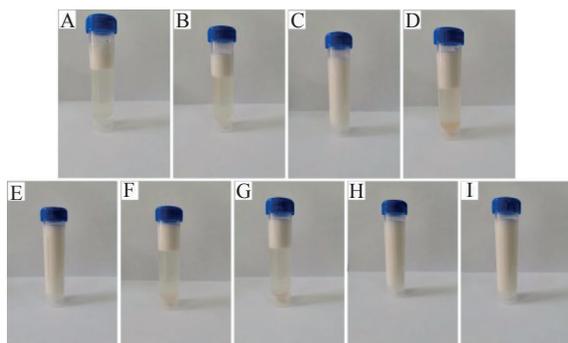


Рисунок 2. Внешний вид эмульсий на 8-е сутки хранения: (A) – на основе низкоэтерифицированного пектина; (B) – на основе высокоэтерифицированного пектина; (C) – на основе ксантановой камеди; (D) – на основе камеди рожкового дерева; (E) – на основе камеди рожкового дерева + ксантановая камедь; (F) – на основе камедь рожкового дерева + пектин низкоэтерифицированный; (G) – на основе камедь рожкового дерева + пектин высокоэтерифицированный; (H) – на основе ксантановая камедь + пектин низкоэтерифицированный; (I) – на основе ксантановая камедь + пектин высокоэтерифицированный

Figure 2. Appearance of emulsions on day 8: (A) – low esterified pectin; (B) – high esterified pectin; (C) – xanthan gum; (D) – locust bean gum emulsion; (E) – locust bean gum + xanthan gum; (F) – locust bean gum + low esterified pectin; (G) – locust bean gum + high esterified pectin; (H) – xanthan gum + low esterified pectin; (I) – xanthan gum + high esterified pectin

и 6), а для остальных сохраняются стабильными. Это связано с перераспределением капель жировой фазы в объеме, т. к. увеличения ($P > 0,05$) среднего размера жировых капель не наблюдалось (табл. 2). Расслоение эмульсий при постоянном размере частиц может также говорить об отсутствии или о минимальном слипании масляных капель. Данный факт отражает агрегативную устойчивость эмульсий. Расслоение происходит из-за процесса криминга, в результате которого эмульсия всплывает наверх, а водная фаза остается внизу (рис. 2).

Эмульсии на основе ксантановой камеди и ее комбинаций с низкоэтерифицированным пектином, а также камедью рожкового дерева характеризовались наименьшими значениями доли отслоившейся жидкости (рис. 3). На протяжении 4-х суток хранения между данными образцами не было статистически значимых отличий ($P > 0,05$). На 8-е сутки отличия между ними были статистически значимыми ($P < 0,01$). Наименьшую долю отслоившейся жидкости имел образец № 4, наибольшую – № 8 ($5,3 \pm 0,5$ %). Полученные данные связаны со способностью ксантановой камеди увеличивать вязкость водной фазы и ограничивать подвижность масляных капель при малых концентрациях (0,5 %) за счет своей молекулярной массы и образования межмолекулярных ассоциаций [41]. Образец № 2 имел наибольшую

долю отслоившейся жидкости. Ко вторым суткам она достигла $74,2 \pm 1,2$ % и осталась постоянной до конца эксперимента. Значения долей отслоившейся жидкости между образцами № 1, 5 и 6 на протяжении всего эксперимента не имели статистически значимых различий ($P > 0,05$). При этом данные образцы имели более высокую седиментационную устойчивость по сравнению с образцом № 2. Стоит отметить, что образец, содержащий только камедь рожкового дерева, был более стабильным по сравнению с образцами на основе его комбинаций с пектинами. Схожая тенденция наблюдается для эмульсий, структурированных ксантановой камедью. При ее сочетании с высокоэтерифицированным пектином отмечается повышение ($P < 0,01$) доли отслоившейся жидкости до $27,1 \pm 0,4$ % на 8-е сутки относительно эмульсии, структурированной только ксантановой камедью.

Параллельно исследованиям седиментационной устойчивости проводили оценку окислительной стабильности полученных эмульсий по показателям накопления конъюгированных диенов и перекисей (рис. 4 и 5).

Для всех исследуемых образцов были определены значения удельной экстинкции, отражающие образование конъюгированных диенов в процессе хранения. Результаты измерений приведены на рисунке 4. На каждой последующей контрольной точке (вторые, четвертые, восьмые сутки) было отмечено повышение значения удельной экстинкции для всех образцов, что свидетельствует о накоплении конъюгированных диенов (преимущественно из линолевой кислоты). Образец № 6 в промежутке между 4-ми и 8-ми сутками показал резкий рост и к концу эксперимента обладал наибольшим содержанием конъюгированных диенов – $11,0 \pm 0,2$.

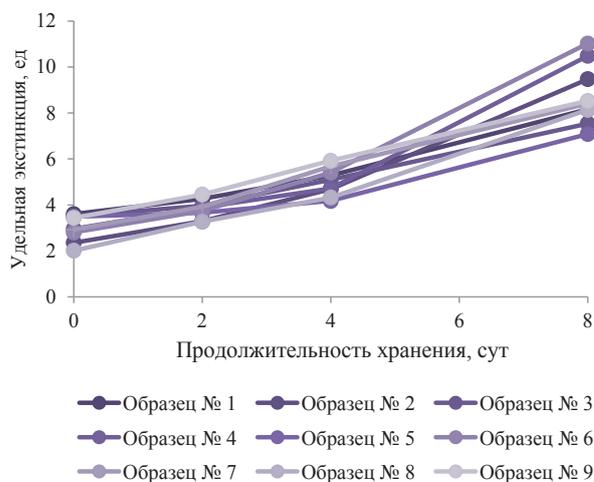


Рисунок 3. График доли отслоившейся жидкости из исследуемых эмульсий

Figure 3. Fraction of liquid exfoliated from the emulsions

Это выше ($P < 0,01$) относительно остальных образцов эмульсий. Наиболее устойчивым к накоплению конъюгированных диенов оказался образец № 5 с удельным коэффициентом экстинкции $7,1 \pm 0,2$.

В связи с тем, что во всех образцах эмульсий использовался один и тот же тип масла, наблюдаемое различие в изменении удельного коэффициента экстинкции связано с влиянием полисахаридов. Конъюгирование является первой стадией, предшествующей накоплению перекисных соединений. В связи с этим должна наблюдаться схожая тенденция в повышении значения перекисного числа в исследуемых образцах [42].

Изменение скорости протекания процессов перекисного окисления масла в прямых эмульсиях в условиях данного эксперимента (при одинаковом составе жировой фазы во всех образцах) возможно за счет влияния молекул полисахаридов на границе раздела фаз. Наибольшую антиокислительную активность проявила комбинация камеди рожкового дерева и низкоэтерифицированного пектина. К концу эксперимента значение перекисного числа для образца № 5 равнялось $9,85 \pm 0,45$ мЭкв/кг. Это выше ($P < 0,01$) относительно образцов, структурированных ксантановой камедью. Наименьшую окислительную стабильность в условиях эксперимента проявил образец № 6. Значение перекисного числа к концу эксперимента для образца № 6 было $15,44 \pm 0,85$ мЭкв/кг, что больше ($P < 0,01$), чем у эмульсий, содержащих камедь рожкового дерева. Наблюдаемый эффект соответствует результатам изучения накопления конъюгированных диенов. Согласно литературным данным возможным

механизмом антиоксидантного действия низкоэтерифицированного пектина может быть связывание аминогрупп пектина с продуктами окисления липидов аналогично другим аминоксодержащим соединениям. Например, фосфатидилэтаноламин [43]. Как показано в работе J. Goritschnig и др., посредством реакции между аминогруппой и вторичными продуктами окисления липидов образуются гетероциклические азотсодержащие соединения (пиридинового ряда), являющиеся перехватчиком свободных радикалов [44]. Данный механизм действия может объяснять причину повышенной стабильности к окислению всех исследуемых образцов эмульсий с низкоэтерифицированным пектином по сравнению с образцами, стабилизированными другими полисахаридами. Камедь рожкового дерева является нейтральным полисахаридом. В связи с этим его антиоксидантные свойства связаны с входящими в его состав биологически активных веществ, в том числе полифенольной природы [45].

Несмотря на то, что эмульсии, полученные с использованием ксантановой камеди, обладали наибольшей седиментационной стабильностью, окислительная стабильность этих эмульсий оказалась низкой. Имеются публикации, свидетельствующие о наличии антиоксидантных свойств у ксантановой камеди [46]. В качестве возможного механизма антиоксидантного действия можно использовать способность хелатирования ксантановой камедью поливалентных металлов из раствора за счет анионных пируватных групп. Использование дистиллированной воды (с низкой концентрацией поливалентных ионов) в проведенном эксперименте

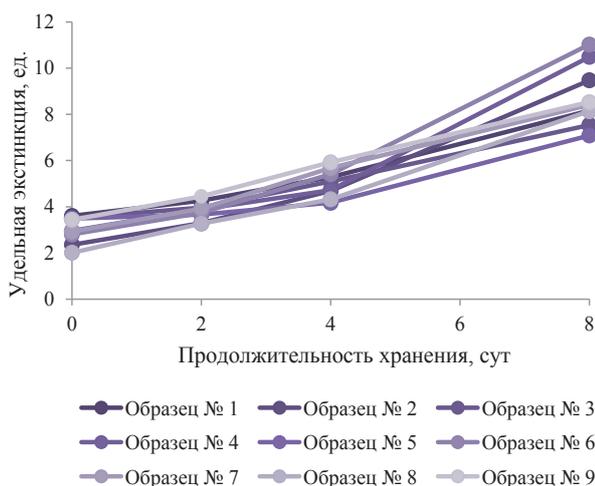


Рисунок 4. График изменения содержания конъюгированных диенов во время хранения эмульсий при 60 °C

Figure 4. Changes in the content of conjugated dienes during storage at 60°C

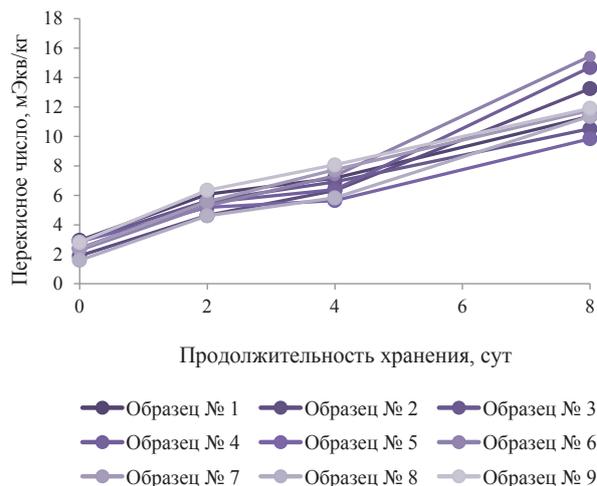


Рисунок 5. График изменения содержания перекисного числа во время хранения эмульсий при 60 °C

Figure 5. Changes in the content of peroxide value during storage at 60°C

не позволило проявить данное свойство ксантановой камеди. Также авторы указывают на прооксидантные свойства высокоэтерифицированного пектина в прямых эмульсиях, объясняющиеся присутствием эндогенных переходных металлов, что согласуется с полученными нами данными. Помимо ксантана, эмульсия на основе высокоэтерифицированного пектина обладала также низкой антиоксидантной активностью. Средние значения антиоксидантной активности были продемонстрированы образцами № 1 и 3, где образец с низкоэтерифицированным пектином проявляет свои свойства за счет реакции описанной выше аминокислотной группы, а образец камеди рожкового дерева за счет веществ полифенольной природы.

При сочетании ряда полисахаридов друг с другом некоторые комбинации проявляли более высокую окислительную стабильность, чем по отдельности. Например, в образце № 9 улучшенную окислительную стабильность, по сравнению с их индивидуальными полисахаридами, можно объяснить за счет хелатирования металлов из высокоэтерифицированного пектина ксантаном. Отрицательный эффект сочетания полисахаридов камеди рожкового дерева и высокоэтерифицированного пектина объясняется одновременным присутствием полифенолов в камеди рожкового дерева и эндогенными переходными металлами в высокоэтерифицированном пектине, дающих прооксидантный эффект при их совместном использовании. Комбинирование низкоэтерифицированного пектина и камеди рожкового дерева приводило к повышению окислительной стабильности за счет сочетанного действия обоих полисахаридов.

Принимая во внимание, что полисахариды в эмульсии находятся на границе раздела фаз, эффективность их межфазного распределения также может повлиять на ее окислительную стабильность. Характеристики микроструктуры эмульсий на основе индивидуальных полисахаридов в данном эксперименте по параметрам размера частиц и степени гомогенности сходятся с имеющимися научными данными, опубликованными в работе [47].

Опираясь на полученные данные окислительной стабильности и средние размеры частиц, можно сделать вывод об отсутствии корреляции между этими параметрами ($r = -0,096$). Это отличается от выводов работы [40], в которой содержание гидроперекисей в эмульсиях было значительно ниже в образцах с более мелкими размерами частиц. Согласно публикации [48] это может происходить за счет того, что площадь поверхности капель увеличивается с уменьшением их диаметра. Однако в работе М. Costa и др. сообщалось, что размер никак не повлиял на окислительную стабильность эмульсий типа масло в воде [49]. Отсутствие закономерности может быть

связано с тем, что отдельные полисахариды способны обладать антиоксидантными свойствами [45]. При этом размер частиц эмульсий, приготовленных на их основе, может быть больше. Образец № 3 отличался наименьшими размерами частиц, но его окислительная стабильность была достаточно низкой относительно других исследуемых образцов. Образец № 5 имел большие размеры частиц, но лучшую окислительную стабильность. Значения фрактальной размерности и лакуарности на примере образцов № 5 и 6 на 8-е сутки не имели достоверных отличий. Их показатели окисления были противоположны, поэтому можно сделать вывод об отсутствии тесной корреляции между ними.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что антиоксидантные свойства полисахаридов являются более значимым фактором, влияющим на окислительную стабильность масел, чем размер частиц эмульсий, фрактальная размерность и лакуарность.

Выводы

В работе определены макро- и микропараметры седиментационной устойчивости прямых эмульсий при хранении, а именно доля отслоившейся жидкости, средний размер частиц, фрактальная размерность и лакуарность. Определены показатели перекисного числа и конъюгированных диенов, отражающие развитие окислительных процессов в изучаемых образцах. Выявлено отсутствие корреляции между макро- и микропараметрами и окислительной устойчивостью среди исследуемых образцов. В связи с этим предположено, что в данных системах большую роль играет природа самих полисахаридов. Сделаны предположения о возможных механизмах действия полисахаридов, ответственных за про- или антиоксидантные свойства в составе пищевых эмульсий прямого типа.

В результате проведенных исследований установлено, что эмульсии на основе ксантановой камеди и ее комбинаций с другими полисахаридами обладают лучшей седиментационной устойчивостью. Сочетание камеди рожкового дерева и низкоэтерифицированного пектина приводит к получению эмульсий с более устойчивыми показателями к окислению. Сочетание камеди рожкового дерева и ксантановой камеди обеспечивает удовлетворительную седиментационную и окислительную устойчивость эмульсии.

Применение полученных результатов при разработке новых видов эмульсионных жировых продуктов позволит повысить их стабильность.

Критерии авторства

Ю. В. Фролова – проведение эксперимента и написание рукописи. Р. В. Соболев – проведение эксперимента и обработка экспериментальных

данных. В. А. Саркисян – организация и проведение эксперимента. А. А. Кочеткова – руководство научной работой и написание рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

Yu.V. Frolova conducted the experiment and wrote the manuscript. R.V. Sobolev conducted the experiment and processed experimental data. V.A. Sarkisyan organized the experiment. A.A.Kochetkova supervised the research and wrote the manuscript.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Список литературы

1. Kouhi M., Prabhakaran M. P., Ramakrishna S. Edible polymers: An insight into its application in food, biomedicine and cosmetics // Trends in Food Science and Technology. 2020. Vol. 103. P. 248–263. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.025>
2. Jindal N., Khattar J. S. Microbial polysaccharides in food industry // Biopolymers for food design / editors A. M. Grumezescu, A. M. Holban. Academic Press, 2018. P. 95–123. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00004-9>
3. Muthukumar J., Chidambaram R., Sukumaran S. Sulfated polysaccharides and its commercial applications in food industries – A review // Journal of Food Science and Technology. 2021. Vol. 58. № 7. P. 2453–2466. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04837-0>
4. Delgado L. L., Masuelli M. A. Polysaccharides: concepts and classification // Evolution in Polymer Technology Journal. 2019. Vol. 2. № 2.
5. An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures / X. Yang [et al.] // Trends in Food Science and Technology. 2020. Vol. 102. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.020>
6. Polysaccharides-based bio-nanostructures and their potential food applications / M. Bilal [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. Vol. 176. P. 540–557. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.107>
7. Srivastava N., Richa, Choudhury A. R. Recent advances in composite hydrogels prepared solely from polysaccharides // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2021. Vol. 205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111891>
8. Applications of mixed polysaccharide-protein systems in fabricating multi-structures of binary food gels – A review / X. Yang [et al.] // Trends in Food Science and Technology. 2021. Vol. 109. P. 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.002>
9. Li X., de Vries R. Interfacial stabilization using complexes of plant proteins and polysaccharides // Current Opinion in Food Science. 2018. Vol. 21. P. 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.05.012>
10. Wang Y., Ghosh S., Nickerson M. T. Effect of pH on the formation of electrostatic complexes between lentil protein isolate and a range of anionic polysaccharides, and their resulting emulsifying properties // Food Chemistry. 2019. Vol. 298. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125023>
11. Formation and characterization of oil-in-water emulsions stabilized by polyphenol-polysaccharide complexes: Tannic acid and β -glucan / R. Li [et al.] // Food Research International. 2019. Vol. 123. P. 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.05.005>
12. Petitjean M., Isasi J. R. Chitosan, xanthan and locust bean gum matrices crosslinked with β -cyclodextrin as green sorbents of aromatic compounds // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. Vol. 180. P. 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.098>
13. Functional polysaccharides of carob fruit: a review / B.-J. Zhu [et al.] // Chinese Medicine. 2019. Vol. 14. № 1. <https://doi.org/10.1186/s13020-019-0261-x>
14. Concentrated O/W emulsions formulated by binary and ternary mixtures of sodium caseinate, xanthan and guar gums: rheological properties, microstructure, and stability / K. Abdolmaleki [et al.] // Food Science and Biotechnology. 2020. Vol. 29. № 12. P. 1685–1693. <https://doi.org/10.1007/s10068-020-00836-1>
15. Creaming and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions stabilized by whey protein-xanthan-locust bean complexes: Impact of pH / C. Owens [et al.] // Food Chemistry. 2018. Vol. 239. P. 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.096>
16. Zdunek A., Pieczywek P. M., Cybulska J. The primary, secondary, and structures of higher levels of pectin polysaccharides // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2021. Vol. 20. № 1. P. 1101–1117. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12689>
17. Protocols for isolating and characterizing polysaccharides from plant cell walls: a case study using rhamnogalacturonan-II / W. J. Barnes [et al.] // Biotechnology for Biofuels. 2021. Vol. 14. № 1. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01992-0>

18. Pectins from fruits: Relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional properties / J. Cui [et al.] // *Trends in Food Science and Technology*. 2021. Vol. 110. P. 39–54. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.077>
19. Muñoz-Almagro N., Montilla A., Villamiel M. Role of pectin in the current trends towards low-glycaemic food consumption // *Food Research International*. 2021. Vol. 140. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109851>
20. Optimization of xanthan and locust bean gum in a gluten-free infant biscuit based on rice-chickpea flour using response surface methodology / S. Benkadri [et al.] // *Foods*. 2021. Vol. 10. № 1. <https://doi.org/10.3390/foods10010012>
21. Prajapati V. D., Maheriya P. M., Roy S. D. Locust bean gum-derived hydrogels // *Plant and algal hydrogels for drug delivery and regenerative medicine* / editors T. K. Giri, B. Ghosh. Woodhead Publishing, 2021. P. 217–260. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821649-1.00016-7>
22. Sworn G. Xanthan gum // *Handbook of hydrocolloids*. Third Edition / editors G. O. Phillips, P. A. Williams. Woodhead Publishing, 2021. P. 833–853. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820104-6.00004-8>
23. Recent advances in improving stability of food emulsion by plant polysaccharides / P. Shao [et al.] // *Food Research International*. 2020. Vol. 137. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109376>
24. Emulsion structure design for improving the oxidative stability of polyunsaturated fatty acids / C. Wang [et al.] // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2020. Vol. 19. № 6. P. 2955–2971. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12621>
25. Oxidative stability of sunflower oil flavored by essential oil from *Coriandrum sativum* L. during accelerated storage / D. Wang [et al.] // *LWT*. 2018. Vol. 98. P. 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.055>
26. Addition of anionic polysaccharides to improve the stability of rice bran protein hydrolysate-stabilized emulsions / X. Zang [et al.] // *LWT*. 2019. Vol. 111. P. 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.04.020>
27. Kishk Y. F. M., Al-Sayed H. M. A. Free-radical scavenging and antioxidative activities of some polysaccharides in emulsions // *LWT – Food Science and Technology*. 2007. Vol. 40. № 2. P. 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.11.004>
28. Physical and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions stabilized with β -lactoglobulin and pectin / M. S. Katsuda [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008. Vol. 56. № 14. P. 5926–5931. <https://doi.org/10.1021/jf800574s>
29. Effects of inulin on the gel properties and molecular structure of porcine myosin: A underlying mechanisms study / Y. Zhang [et al.] // *Food Hydrocolloids*. 2020. Vol. 108. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105974>
30. Preparation of surfactant-free emulsions using amaranth starch modified by reactive extrusion / E. García-Armenta [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 608. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125550>
31. McClements D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2007. Vol. 47. № 7. P. 611–649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
32. Hara A., Radin N. S. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent // *Analytical Biochemistry*. 1978. Vol. 90. № 1. P. 420–426. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(78\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0003-2697(78)90046-5)
33. Nieto-Calvache J. E., Gerschenson L. N., de Escalada Pla M. F. Papaya by-products for providing stability and antioxidant activity to oil in water emulsions // *Journal of Food Science and Technology*. 2021. Vol. 58. № 5. P. 1693–1702. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04679-w>
34. Oxidation of fish oil oleogels formed by natural waxes in comparison with bulk oil / H.-S. Hwang [et al.] // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2018. Vol. 120. № 5. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700378>
35. Delineating the inherent functional descriptors and biofunctionalities of pectic polysaccharides / M. Kumar [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118319>
36. Evelson L., Lukutsova N. Some practical aspects of fractal simulation of structure of nano-modified concrete // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. № 19. P. 40454–40456.
37. Nanoscale morphological analysis of soft matter aggregates with fractal dimension ranging from 1 to 3 / F. Valle [et al.] // *Micron*. 2017. Vol. 100. P. 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2017.04.013>
38. Dávila E., Parés D. Structure of heat-induced plasma protein gels studied by fractal and lacunarity analysis // *Food Hydrocolloids*. 2007. Vol. 21. № 2. P. 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.004>
39. Goodarzi F., Zendejboudi S. A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 97. № 1. P. 281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>
40. Effects of droplet size on the oxidative stability of oil-in-water emulsions / K. Nakaya [et al.] // *Lipids*. 2005. Vol. 40. № 5. P. 501–507. <https://doi.org/10.1007/s11745-005-1410-4>
41. Influence of whey protein-xanthan gum stabilized emulsion on stability and *in vitro* digestibility of encapsulated astaxanthin / N. Boonlao [et al.] // *Journal of Food Engineering*. 2020. Vol. 272. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109859>
42. Продукты вторичного окисления пищевых масел и жиров. Оценка рисков для здоровья человека (сообщение 1) / М. А. Макаренко [и др.] // *Вопросы питания*. 2018. Т. 87. № 6. С. 125–138. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2018-10074>

43. Impact of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the oxidative stability of stripped peanut oil and bulk peanut oil / Q. Zhao [et al.] // Food Chemistry. 2020. Vol. 311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125962>
44. Free radical scavenging activity of carbonyl-amine adducts formed in soybean oil fortified with phosphatidylethanolamine / J. Goritschnig [et al.] // Molecules. 2020. Vol. 25. № 2. <https://doi.org/10.3390/molecules25020373>
45. Hamdani A. M., Wani I. A. Guar and Locust bean gum: Composition, total phenolic content, antioxidant and antinutritional characterization // Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre. 2017. Vol. 11. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2017.07.004>
46. Influence of anionic dietary fibers (xanthan gum and pectin) on oxidative stability and lipid digestibility of wheat protein-stabilized fish oil-in-water emulsion / C. Qiu [et al.] // Food Research International. 2015. Vol. 74. P. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.04.022>
47. Effect of xanthan gum or pectin addition on Sacha Inchi oil-in-water emulsions stabilized by ovalbumin or tween 80: Droplet size distribution, rheological behavior and stability / J. Vicente [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 120. P. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.041>
48. Friberg S. E. Emulsion stability // Food Emulsions, 3rd edn. / editors S. E. Friberg, K. Larsson. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 1–55.
49. Effects of droplet size on the interfacial concentrations of antioxidants in fish and olive oil-in-water emulsions and nanoemulsions and on their oxidative stability / M. Costa [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2020. Vol. 562. P. 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.01>

References

1. Kouhi M, Prabhakaran MP, Ramakrishna S. Edible polymers: An insight into its application in food, biomedicine and cosmetics. Trends in Food Science and Technology. 2020;103:248–263. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.025>
2. Jindal N, Khattar JS. Microbial polysaccharides in food industry. In: Grumezescu AM, Holban AM, editors. Biopolymers for food design. Academic Press; 2018. pp. 95–123. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00004-9>
3. Muthukumar J, Chidambaram R, Sukumaran S. Sulfated polysaccharides and its commercial applications in food industries – A review. Journal of Food Science and Technology. 2021;58(7):2453–2466. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04837-0>
4. Delgado LL, Masuelli MA. Polysaccharides: concepts and classification. Evolution in Polymer Technology Journal. 2019;2(2).
5. Yang X, Li A, Li X, Sun L, Guo Y. An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures. Trends in Food Science and Technology. 2020;102:1–15. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.020>
6. Bilal M, Gul I, Basharat A, Qamar SA. Polysaccharides-based bio-nanostructures and their potential food applications. International Journal of Biological Macromolecules. 2021;176:540–557. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.107>
7. Srivastava N, Richa, Choudhury AR. Recent advances in composite hydrogels prepared solely from polysaccharides. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2021;205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111891>
8. Yang X, Li A, Li D, Guo Y, Sun L. Applications of mixed polysaccharide-protein systems in fabricating multi-structures of binary food gels – A review. Trends in Food Science and Technology. 2021;109:197–210. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.002>
9. Li X, de Vries R. Interfacial stabilization using complexes of plant proteins and polysaccharides. Current Opinion in Food Science. 2018;21:51–56. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.05.012>
10. Wang Y, Ghosh S, Nickerson MT. Effect of pH on the formation of electrostatic complexes between lentil protein isolate and a range of anionic polysaccharides, and their resulting emulsifying properties. Food Chemistry. 2019;298. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125023>
11. Li R, Peng S, Zhang R, Dai T, Fu G, Wan Y, et al. Formation and characterization of oil-in-water emulsions stabilized by polyphenol-polysaccharide complexes: Tannic acid and β -glucan. Food Research International. 2019;123:266–275. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.05.005>
12. Petitjean M, Isasi JR. Chitosan, xanthan and locust bean gum matrices crosslinked with β -cyclodextrin as green sorbents of aromatic compounds. International Journal of Biological Macromolecules. 2021;180:570–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.098>
13. Zhu B-J, Zayed MZ, Zhu H-X, Zhao J, Li S-P. Functional polysaccharides of carob fruit: a review. Chinese Medicine. 2019;14(1). <https://doi.org/10.1186/s13020-019-0261-x>
14. Abdolmaleki K, Alizadeh L, Hosseini SM, Nayebezhadeh K. Concentrated O/W emulsions formulated by binary and ternary mixtures of sodium caseinate, xanthan and guar gums: rheological properties, microstructure, and stability. Food Science and Biotechnology. 2020;29(12):1685–1693. <https://doi.org/10.1007/s10068-020-00836-1>

15. Owens C, Griffin K, Khouryieh H, Williams K. Creaming and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions stabilized by whey protein-xanthan-locust bean complexes: Impact of pH. *Food Chemistry*. 2018;239:314–322. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.096>
16. Zdunek A, Pieczywek PM, Cybulska J. The primary, secondary, and structures of higher levels of pectin polysaccharides. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2021;20(1):1101–1117. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12689>
17. Barnes WJ, Koj S, Black IM, Archer-Hartmann SA, Azadi P, Urbanowicz BR, et al. Protocols for isolating and characterizing polysaccharides from plant cell walls: a case study using rhamnogalacturonan-II. *Biotechnology for Biofuels*. 2021;14(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01992-0>
18. Cui J, Zhao C, Feng L, Han Y, Du H, Xiao H, et al. Pectins from fruits: Relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional proper-ties. *Trends in Food Science and Technology*. 2021;110:39–54. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.077>
19. Muñoz-Almagro N, Montilla A, Villamiel M. Role of pectin in the current trends towards low-glycaemic food consumption. *Food Research International*. 2021;140. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109851>
20. Benkadri S, Salvador A, Sanz T, Nasreddine Zidoune M. Optimization of xanthan and locust bean gum in a gluten-free infant biscuit based on rice-chickpea flour using response surface methodology. *Foods*. 2021;10(1). <https://doi.org/10.3390/foods10010012>
21. Prajapati VD, Maheriya PM, Roy SD. Locust bean gum-derived hydrogels. In: Giri TK, Ghosh B, editors. *Plant and algal hydrogels for drug delivery and regenerative medicine*. Woodhead Publishing; 2021. pp. 217–260. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821649-1.00016-7>
22. Sworn G. Xanthan gum. In: Phillips GO, Williams PA, editors. *Handbook of hydrocolloids*. Third Edition. Woodhead Publishing; 2021. pp. 833–853. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820104-6.00004-8>
23. Shao P, Feng J, Sun P, Xiang N, Lu B, Qiu D. Recent advances in improving stability of food emulsion by plant polysaccharides. *Food Research International*. 2020;137. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109376>
24. Wang C, Sun C, Lu W, Gul K, Mata A, Fang Y. Emulsion structure design for improving the oxidative stability of polyunsaturated fatty acids. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2020;19(6):2955–2971. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12621>
25. Wang D, Fan W, Guan Y, Huang H, Yi T, Ji J. Oxidative stability of sunflower oil flavored by essential oil from *Coriandrum sativum* L. during accelerated storage. *LWT*. 2018;98:268–275. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.055>
26. Zang X, Wang J, Yu G, Cheng J. Addition of anionic polysaccharides to improve the stability of rice bran protein hydrolysate-stabilized emulsions. *LWT*. 2019;111:573–581. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.04.020>
27. Kishk YFM, Al-Sayed HMA. Free-radical scavenging and antioxidative activities of some polysaccharides in emulsions. *LWT – Food Science and Technology*. 2007;40(2):270–277. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.11.004>
28. Katsuda MS, McClements DJ, Miglioranza LHS, Decker EA. Physical and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions stabilized with β -lactoglobulin and pectin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008;56(14):5926–5931. <https://doi.org/10.1021/jf800574s>
29. Zhang Y, Dong M, Zhang X, Hu Y, Han M, Xu X, et al. Effects of inulin on the gel properties and molecular structure of porcine myosin: A underlying mechanisms study. *Food Hydrocolloids*. 2020;108. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105974>
30. García-Armenta E, Picos-Corrales LA, Gutiérrez-López GF, Gutiérrez-Dorado R, Perales-Sánchez JXK, García-Pinilla S, et al. Preparation of surfactant-free emulsions using amaranth starch modified by reactive extrusion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;608. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125550>
31. McClements DJ. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2007;47(7):611–649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
32. Hara A, Radin NS. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. *Analytical Biochemistry*. 1978;90(1):420–426. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(78\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0003-2697(78)90046-5)
33. Nieto-Calvache JE, Gerschenson LN, de Escalada Pla MF. Papaya by-products for providing stability and antioxidant activity to oil in water emulsions. *Journal of Food Science and Technology*. 2021;58(5):1693–1702. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04679-w>
34. Hwang H-S, Phaner M, Winkler-Moser JK, Liu SX. Oxidation of fish oil oleogels formed by natural waxes in comparison with bulk oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2018;120(5). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700378>
35. Kumar M, Tomar M, Saurabh V, Sasi M, Punia S, Potkule J, et al. Delineating the inherent functional descriptors and biofunctionalities of pectic polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. 2021;269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118319>
36. Evelson L, Lukutsova N. Some practical aspects of fractal simulation of structure of nano-modified concrete. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015;10(19):40454–40456.
37. Valle F, Brucale M, Chiodini S, Bystrenova E, Albonetti C. Nanoscale morphological analysis of soft matter aggregates with fractal dimension ranging from 1 to 3. *Micron*. 2017;100:60–72. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2017.04.013>

38. Dávila E, Parés D. Structure of heat-induced plasma protein gels studied by fractal and lacunarity analysis. *Food Hydrocolloids*. 2007;21(2):147–153. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.004>
39. Goodarzi F, Zendehboudi S. A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019;97(1):281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>
40. Nakaya K, Ushio H, Matsukawa S, Shimizu M, Ohshima T. Effects of droplet size on the oxidative stability of oil-in-water emulsions. *Lipids*. 2005;40(5):501–507. <https://doi.org/10.1007/s11745-005-1410-4>
41. Boonlao N, Shrestha S, Sadiq MB, Anal AK. Influence of whey protein-xanthan gum stabilized emulsion on stability and *in vitro* digestibility of encapsulated astaxanthin. *Journal of Food Engineering*. 2020;272. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109859>
42. Makarenko MA, Malinkin AD, Bessonov VV, Sarkisyan VA, Kochetkova AA. Secondary lipid oxidation products. Human health risks evaluation (article 1). *Problems of Nutrition*. 2018;87(6):125–138. (In Russ.). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2018-10074>
43. Zhao Q, Wang M, Zhang W, Zhao W, Yang RJ. Impact of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the oxidative stability of stripped peanut oil and bulk peanut oil. *Food Chemistry*. 2020;311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125962>
44. Goritschnig J, Tadás K, König J, Pignitter M. Free radical scavenging activity of carbonyl-amine adducts formed in soybean oil fortified with phosphatidylethanolamine. *Molecules*. 2020;25(2). <https://doi.org/10.3390/molecules25020373>
45. Hamdani AM, Wani IA. Guar and Locust bean gum: Composition, total phenolic content, antioxidant and antinutritional characterization. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. 2017;11:53–59. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2017.07.004>
46. Qiu C, Zhao M, Decker EA, McClements DJ. Influence of anionic dietary fibers (xanthan gum and pectin) on oxidative stability and lipid digestibility of wheat protein-stabilized fish oil-in-water emulsion. *Food Research International*. 2015;74:131–139. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.04.022>
47. Vicente J, Pereira LJB, Bastos LPH, de Carvalho MG, Garcia-Rojas EE. Effect of xanthan gum or pectin addition on Sacha Inchi oil-in-water emulsions stabilized by ovalbumin or tween 80: Droplet size distribution, rheological behavior and stability. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;120:339–345. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.041>
48. Friberg SE. Emulsion stability. In: Friberg SE, Larsson K, editors. *Food Emulsions*, 3rd edn. New York: Marcel Dekker; 1997. pp. 1–55.
49. Costa M, Freiría-Gándara J, Losada-Barreiro S, Paiva-Martins F, Bravo-Díaz C. Effects of droplet size on the interfacial concentrations of antioxidants in fish and olive oil-in-water emulsions and nanoemulsions and on their oxidative stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;562:352–362. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.011>