Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

mgr inż. Wiktoria Kamińska

Zastosowanie techniki Langmuira w badaniach właściwości fizykochemicznych monowarstw utworzonych przez oleje roślinne

Rozprawa doktorska w dziedzinie nauk rolniczych
w dyscyplinie technologia żywności i żywienia

Promotor pracy:

Prof. UPP dr hab. inż. Grażyna Neunert

Katedra Fizyki i Biofizyki
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Poznań 2026

Prof. UPP dr hab. inż. Grażyna Neunert

imię i nazwisko promotora

Oświadczenie promotora rozprawy doktorskiej

Oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska pt.: „Zastosowanie techniki Langmuira w badaniach właściwości fizykochemicznych monowarstw utworzonych przez oleje roślinne”, została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

Data Podpis promotora rozprawy

Wiktoria Kamińska

imię i nazwisko doktoranta

Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

Niniejszym oświadczam, że przedłożoną rozprawę doktorską pt.: „Zastosowanie techniki Langmuira w badaniach właściwości fizykochemicznych monowarstw utworzonych przez oleje roślinne” napisałam samodzielnie, tj.:

– nie zleciłam opracowania rozprawy lub jej części innym osobom,

– nie przepisałam rozprawy lub jej części z innych opracowań i prac związanych tematycznie z moją pracą,

– korzystałam jedynie z niezbędnych konsultacji,

– wszystkie elementy rozprawy, które zostały wykorzystane do jej realizacji (cytaty, ryciny, tabele, programy itp.), a nie będące mojego autorstwa, zostały odpowiednio zaznaczone wraz z podaniem źródła ich pochodzenia,

– rozprawa nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja rozprawy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Mam świadomość, że złożenie nieprawdziwego oświadczenia skutkować będzie niedopuszczeniem do dalszych czynności postępowania w sprawie nadania stopnia doktora lub cofnięciem decyzji o nadaniu mi stopnia doktora oraz wszczęciem postępowania dyscyplinarnego.

Data Podpis autora rozprawy

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania promotorowi pracy Pani Prof. UPP dr hab. inż. Grażynie Neunert, za nieocenioną opiekę naukową, merytoryczne wsparcie oraz inspirujące wskazówki, które towarzyszyły mi przez cały okres realizacji pracy doktorskiej. Dziękuję za życzliwość, zaufanie oraz cierpliwość, z jaką motywowała mnie Pani do dalszego rozwoju. Pani zaangażowanie, otwartość na dialog oraz głęboka wiedza stanowiły dla mnie nie tylko naukowy autorytet, ale także osobiste źródło inspiracji.

Z głębi serca dziękuję moim Najbliższym – Rodzicom, Mężowi oraz całej mojej Rodzinie za ogromne wsparcie, cierpliwość, zrozumienie i miłość, które towarzyszyły mi przez cały okres trwania edukacji.

Moi Rodzice byli dla mnie nieustającym źródłem siły i otuchy – to dzięki ich wierze we mnie mogłam z determinacją dążyć do celu. Mężowi dziękuję za obecność, wyrozumiałość, codzienne wsparcie i wiarę w moje możliwości, nawet wtedy, gdy sama ją traciłam.

Całej mojej Rodzinie dziękuję za życzliwość, zainteresowanie i każde dobre słowo, które dodawało mi otuchy i motywacji.

Bez Was ten etap życia nie miałby sensu i nie byłby możliwy do zrealizowania.

Niniejsza rozprawa jest efektem współpracy z kilkoma ośrodkami naukowymi oraz lokalnymi firmami. Pragnę w tym miejscu serdecznie podziękować:

Prof. dr hab. Hannie Marii Baranowskiej, kierującej Katedrą Fizyki i Biofizyki, Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, w której mam przyjemność pracować, za wsparcie naukowe, życzliwość oraz stworzenie inspirujących warunków do prowadzenia badań.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do wszystkich współpracowników z Katedry Fizyki i Biofizyki za pomoc, cenne wskazówki oraz przyjazną atmosferę pracy podczas realizacji niniejszej rozprawy.

Zespołowi Prof. dr hab. Kingi Stuper-Szablewskiej z Katedry Chemii, Wydziału Leśnictwa i Technologii Drewna, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu,

oraz

Dr Annie Grygier z Katedry Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu za wykonanie analiz profilu kwasów tłuszczowych oraz zawartości związków bioaktywnych.

Zespołowi Prof. UAM dr hab. Anny Dembskiej z Zakładu Chemii Bioanalitycznej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za udostępnienie specjalistycznej aparatury oraz umożliwienie wykonania pomiarów z wykorzystaniem techniki monowarstw Langmuira.

Firmom SemCo oraz Naturini za dostarczenie próbek olejów, niezbędnych do realizacji części eksperymentalnej rozprawy.

Spis treści

Wykaz symboli, skrótów i akronimów 10

Streszczenie 13

Abstract 15

Wstęp 17

I Część Literaturowa 19

I.1 Powierzchnia międzyfazowa 19

I.1.1 Molekularny opis układu na granicy faz 20

I.1.2 Termodynamiczny opis układu na granicy faz 22

I.1.3 Monowarstwy Langmuira 24

I.1.3.1 Związki powierzchniowo czynne 24

I.1.3.2 Wytwarzanie monowarstw na granicy faz woda–powietrze 26

I.1.3.3 Pomiar napięcie powierzchniowego 27

I.1.3.4 Przebieg izotermy π – A 28

I.1.3.5 Parametry izotermy π – A i moduł ściśliwości C_s^{-1} 31

I.1.3.6 Dwu – i wieloskładnikowe warstwy molekularne na granicy faz 32

I.1.4 Reologia międzyfazowa 35

I.1.4.1 Reologia dylatacyjna powierzchni międzyfazowych 38

I.1.4.2 Metoda oscylujących barier 41

I.1.5 Zastosowanie monowarstw Langmuira w badaniach naukowych 42

I.2. Oleje roślinne 46

I.2.1 Skład chemiczny olejów roślinnych 47

I.2.1.1 Kwasy tłuszczowe 47

I.2.1.2 Związki bioaktywne 49

I.2.2 Stabilność oksydacyjna olejów roślinnych 51

I.2.3 Metody oceny stabilności i stopnia utlenienia olejów roślinnych 53

I.3 Definicja i podział emulsji 55

I.3.1 Stabilność emulsji 57

I.3.2 Metody oceny stabilności emulsji 58

Cel Pracy 60

II. Część Eksperymentalna 61

II.1 Materiał badany 61

II.2 Odczynniki chemiczne 62

II.3 Przygotowanie materiału badanego 63

II.3.1 Przygotowanie roztworów 63

II.3.2 Przyśpieszony test przechowalniczy 63

II.4 Analiza składu oraz parametrów jakościowych olejów 63

II.4.1 Oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych 63

II.4.2 Oznaczenie zawartości związków bioaktywnych 63

II.4.3 Oznaczenie liczby nadtlenkowej (LN) 65

II.4.4 Oznaczenie liczby kwasowej (LK) 65

II.4.5 Oznaczanie liczby anizydynowej (LA) 66

II.4.6 Wskaźnik całkowitej wartości utlenienia TOTOX 66

II.4.7 Monitorowanie zmian zachodzących podczas procesu oksydacji 67

II.5 Analiza właściwości powierzchniowych 67

II.5.1 Charakterystyka właściwości powierzchniowych – technika Langmuira 67

II.5.2 Analiza reologii międzyfazowej 68

II.6 Analiza układów emulsyjnych 69

II.6.1 Wytworzenie emulsji O/W 69

II.6.2 Oznaczanie stabilności emulsji 69

II.7 Metody analizy statystycznej i opracowanie wyników 69

III. Omówienie i dyskusja wyników 71

III.1 Profil kwasów tłuszczowych 72

III.2 Charakterystyka składników bioaktywnych 74

III.2.1 Zawartośc tokochromanoli 74

III.2.3 Zawartość związków fenolowych 76

III.2.3 Zawartość naturalnych barwników 79

III.3 Ocena jakości olejów 80

III.4 Modelowe monowarstwy składników olejów roślinnych oraz ich mieszanin 82

III.4.1 Modelowe jednoskładnikowe monowarstwy kwasów tłuszczowych i α–tokoferolu 82

III.4.2 Mieszaniny głównych kwasów tłuszczowych wchodzących w skład badanych olejów roślinnych 85

III.4.3 Wpływ α-tokoferolu na modelowe mieszaniny kwasów tłuszczowych wchodzących w skład badanych olejów roślinnych 92

III.5 Charakterystyka monowarstw Langmuira tworzonych przez świeże oleje 95

III.5.1 Analiza izoterm π–A 95

III.5.2 Moduł kompresowalności 98

III.5.3 Reologia międzyfazowa 100

III.6. Stabilność wytworzonych układów emulsyjnych 103

III.7 Analiza głównych składowych (PCA) 104

III.7.1 Korelacja między składem kwasów tłuszczowych a parametrami monowarstwy Langmuira 104

III.7.2 Korelacja między modułem lepkosprężystości powierzchniowej E_{MAX} a stabilnością emulsji E_{st} 107

III.8 Stabilności oksydacyjna olejów – LN, LK, LA, TOTOX oraz specyficzne współczynniki absorbcji K_{232} i K_{268}. 110

III.9 Charakterystyka monowarstw Langmuira tworzonych przez oleje poddane przyśpieszonemu testowi przechowalniczemu. 115

III.9.1 Analiza izoterm π–A 115

III.9.2 Moduł kompresowalności 122

III.10. Korelacja między parametrami oceniającymi stabilność oksydacyjną a parametrami monowarstwy Langmuira (analiza PCA) 124

WNIOSKI.....128

Spis Literatury.....131

Wykaz rysunków.....152

Wykaz tabel.....154

Wykaz symboli, skrótów i akronimów

Symbole:

Symbol	Znaczenie	Jednostka
A	powierzchnia przypadająca na pojedynczą molekułę	$cm^2 \cdot molekuła^{-1}$
A_0	powierzchnia przypadająca na cząsteczkę w punkcie wzrostu ciśnienia powierzchniowego	$cm^2 \cdot molekuła^{-1}$
A_c	powierzchnia przypadająca na cząsteczkę w punkcie kolapsu monowarstwy	$cm^2 \cdot molekuła^{-1}$
A_{ex}	ekstrapolowana powierzchnia przypadająca na pojedynczą cząsteczkę	$cm^2 \cdot molekuła^{-1}$
A_n	nadmiarowa powierzchnia mieszania	$cm^2 \cdot molekuła^{-1}$
A_p	powierzchnia przekroju poprzecznego cząsteczki	cm^2
A_λ	absorbancja przy długości fali λ	–
C_s^{-1}	moduł ściśliwości monowarstwy	$mN \cdot m^{-1}$
$C_s^{-1}{}_{MAX}$	maksymalna wartość modułu ściśliwości	$mN \cdot m^{-1}$
E	moduł lepkosprężystości powierzchniowej	$mN \cdot m^{-1}$
E_{MAX}	maksymalna wartość modułu lepkosprężystości	$mN \cdot m^{-1}$
E_s	moduł sprężystości dylatacyjnej	$mN \cdot m^{-1}$
E_v	moduł lepkości powierzchniowej	$mN \cdot m^{-1}$
E_{st}	stabilność emulsji	%
Γ	nadmiar powierzchniowy	$mol \cdot m^{-2}$
σ	napięcie powierzchniowe	$mN \cdot m^{-1}$
σ_0	napięcie powierzchniowe fazy nośnej	$mN \cdot m^{-1}$
π	ciśnienie powierzchniowe	$mN \cdot m^{-1}$
π_c	ciśnienie powierzchniowe w punkcie kolapsu	$mN \cdot m^{-1}$

Skróty i akronimy

Skróty i akronimy	Znaczenie
AFM	mikroskopia sił atomowych
LSM	mikroskopia konfokalna
SR	spektroskopia Ramana
STEM	skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa
XPS	spektroskopia rentgenowska fotoemisyjna
PTFE	politetrafluoroetylen
MUFA	jednonienasycone kwasy tłuszczowe
PUFA	wielonienasycone kwasy tłuszczowe
TAG	triacyloglicerole
TBARS	substancje reagujące z kwasem tiobarbiturowym
Toc	tokoferol
TOTOX	wskaźnik całkowitej wartości utleniania
LA	liczba anizydynowa
LK	liczba kwasowa
LN	liczba nadtlenkowa
K_{232}	współczynnik absorpcji przy długości fali 232 nm
K_{268}	współczynnik absorpcji przy długości fali 268 nm
O/W	emulsja typu olej w wodzie
W/O	emulsja typu woda w oleju
OCz	olej z nasion czarnuszki
OD	olej z pestek dyni
OL	olej z nasion lnu
OLn	olej z nasion lnianki
OO	olej z nasion ostropestu
OOgr	olej z ogórecznika lekarskiego
OS	olej z sezamu
OW	olej z nasion wiesiołka
M–OCz	mieszanina kwasów imitująca skład oleju z nasion czarnuszki

M–OD	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z pestek dyni
M–OL	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z nasion lnu
M–OLn	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z nasion lnianki
M–OO	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z nasion ostropestu
M–OOgr	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z ogórecznika
M–OS	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z sezamu
M–OW	mieszanina kwasów odpowiadająca olejowi z nasion wiesiołka

Streszczenie

Właściwości powierzchniowe związków lipidowych odgrywają kluczową rolę w badaniach nad organizacją molekuł na granicy faz, stabilnością układów dyspersyjnych oraz formowaniem uporządkowanych struktur cienkowarstwowych. Choć oleje roślinne są powszechnie analizowane pod kątem składu chemicznego, aktywności biologicznej czy stabilności oksydacyjnej, ich zachowanie na granicy faz ciecz–gaz pozostaje obszarem stosunkowo słabo poznanym.

Celem niniejszej rozprawy była kompleksowa ocena właściwości fizykochemicznych monowarstw utworzonych przez wybrane oleje roślinne, z wykorzystaniem techniki monowarstw Langmuira jako narzędzia umożliwiającego opis zachowania lipidów w warunkach międzyfazowych. Praca obejmowała zarówno jakościową, jak i ilościową charakterystykę monowarstw olejowych oraz ocenę potencjału wykorzystania parametrów powierzchniowych jako wskaźników jakości, stabilności oksydacyjnej i funkcjonalności technologicznej.

Do badań wybrano osiem zimnotłoczonych olejów roślinnych otrzymanych z nasion: ostropestu plamistego, wiesiołka, lnu, lnianki, czarnuszki, ogórecznika, sezamu oraz pestek dyni, różniących się profilem kwasów tłuszczowych oraz zawartością związków bioaktywnych, takich jak tokochromanole i związki fenolowe.

Zakres badań obejmował dwa główne obszary: analizę próbek wyjściowych oraz próbek poddanych testowi przyspieszonego starzenia (metodą pieca Schaal`a). Ponadto wykonano badania stabilności układów dyspersyjnych typu olej/woda (O/W) utworzonych na bazie badanych olejów. Etap I obejmował analizę składu chemicznego (określenie profilu kwasów tłuszczowych, zawartości tokochromanoli, związków fenolowych), wyznaczenie parametrów jakościowych olejów w stanie świeżym (liczba kwasowa (LK) i liczba nadtlenkowa (LN)) oraz badania właściwości powierzchniowych monowarstw (izotermy Langmuira (π–A)) i reologii międzyfazowej. Parametry powierzchniowe, moduł ściśliwości (C_s^{-1}), powierzchnia nadmiarowa (A_n) oraz moduł lepkosprężystości powierzchniowej (E) dostarczyły danych na temat organizacji i mechanicznej stabilności monowarstw olejowych. W II etapie badań określono zmiany zachodzące w olejach podczas przyspieszonego testu przechowalniczego. Oceniano zmiany liczby nadtlenkowej (LN), anizydynowej (LA), wskaźnik całkowitej wartości utlenienia (TOTOX) oraz współczynników absorpcji przy długości fali 232nm i 268nm (K_{232} i K_{268}). Równolegle wykonano analogiczne badania właściwości powierzchniowych na granicy faz, jak w etapie I. Porównanie wyników uzyskanych z obu etapów pozwoliło uchwycić wpływ

utleniania na integralność i organizację molekularną monowarstw. Etap III obejmował ocenę wybranych olejów o najwyższym potencjale powierzchniowym pod względem funkcjonalnym w układach emulsyjnych typu O/W. Stabilność fizykochemiczną tych układów oceniano za pomocą testów separacyjnych.

Wszystkie badane oleje tworzyły stabilne i uporządkowane monowarstwy, przy czym ich właściwości mechaniczne, elastyczność oraz odporność na kompresję wykazywały wyraźne zróżnicowanie uzależnione od składu chemicznego. Oleje bogate w jednonienasycone kwasy tłuszczowe tj: olej z nasion czarnuszki, pestek dyni, sezamu charakteryzowały się wyższymi wartościami parametrów powierzchniowych związanych ze stabilnością i uporządkowaniem monowarstwy, wskazujące na większą odporność warstw lipidowych na deformację i kompresję. Natomiast oleje zawierające znaczne ilości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych tj.: olej z nasion lnu, wiesiołka oraz ogórecznika, wykazywały niższą sprężystość i większą podatność na destabilizację strukturalną. Jednocześnie, w celu weryfikacji znaczenia uzyskanych parametrów powierzchniowych, przeprowadzono badania stabilności emulsji typu O/W przygotowanych na bazie badanych olejów. Stabilność układów oceniono wyznaczając wskaźnik E_{st}, zaobserwowano, że oleje tworzące bardziej uporządkowane i elastyczne warstwy międzyfazowe, charakteryzujące się wyższymi wartościami modułu E, sprzyjały powstawaniu emulsji o większej odporności na rozdział faz. Tym samym potwierdzono, że korzystny profil właściwości powierzchniowych przekłada się na zdolność do tworzenia trwałych emulsji o jednorodnej strukturze fazowej. Ponad to przeprowadzony proces przyśpieszonego testu przechowywania wpłynął na właściwości fizykochemiczne badanych olejów, co znalazło odzwierciedlenie we wzroście wartości parametrów jakościowych, takich jak: LK, LA oraz wskaźnik TOTOX. Zmiany te wskazują na postępującą degradację lipidów oraz powstawanie produktów, których obecność wpływała na właściwości międzyfazowe, prowadząc do zaburzenia oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zmiany organizacji cząsteczek w monowarstwie. W konsekwencji obserwowano rozluźnienie struktury warstwy lipidowej, co przejawiało się obniżeniem jej elastyczności i stabilności mechanicznej.

Wyniki badań wskazują jednoznacznie, że właściwości powierzchniowe monowarstw lipidowych mogą pełnić funkcję wskaźników predykcyjnych stabilności i funkcjonalności olejów roślinnych w systemach emulsyjnych. Umożliwia to nie tylko dokładniejsze prognozowanie zachowania tych surowców w czasie przechowywania, ale także świadome projektowanie emulsji lipidowych w przemyśle spożywczym — zwłaszcza tam, gdzie wymagana jest wysoka trwałość fizykochemiczna, stabilność fazowa oraz bioaktywność składników

Abstract

The surface properties of lipid compounds play a key role in studies on molecular organization at interfaces, the stability of dispersed systems, and the formation of ordered thin-film structures. Although vegetable oils are commonly analyzed in terms of their chemical composition, biological activity, and oxidative stability, their behavior at the liquid–gas interface remains relatively underexplored.

The aim of this dissertation was a comprehensive evaluation of the physicochemical properties of monolayers formed by selected vegetable oils, using the Langmuir monolayer technique as a tool for describing lipid behavior under interfacial conditions. The study included both qualitative and quantitative characterization of oil monolayers, as well as an assessment of the potential use of surface parameters as indicators of quality, oxidative stability, and technological functionality.

Eight cold-pressed vegetable oils obtained from the seeds of milk thistle, evening primrose, flax, camelina, black cumin, borage, sesame, and pumpkin were selected for the study. These oils differed in their fatty acid profiles and in the content of bioactive compounds such as tocochromanols and phenolic compounds.

The scope of the research comprised two main areas: analysis of initial samples and samples subjected to an accelerated aging test (Schaal oven method). In addition, the stability of oil-in-water (O/W) dispersed systems prepared from the studied oils was investigated. Stage I included chemical composition analysis (fatty acid profile, tocochromanol content, phenolic compounds), determination of quality parameters of fresh oils (acid value (AV) and peroxide value (PV)), as well as studies of monolayer surface properties (Langmuir isotherms (π–A)) and interfacial rheology. Surface parameters, including the compressibility modulus (C_s^{-1}), excess area (A_n), and surface viscoelastic modulus (E), provided information on the organization and mechanical stability of oil monolayers.

In Stage II, changes occurring in the oils during the accelerated storage test were determined. Variations in peroxide value (PV), anisidine value (AV), total oxidation index (TOTOX), and absorbance coefficients at 232 nm and 268 nm (K_{232} and K_{268}) were evaluated. Parallel measurements of surface properties at the interface were also performed, as in Stage I. Comparison of results from both stages made it possible to assess the effect of oxidation on the integrity and molecular organization of the monolayers. Stage III involved the evaluation of selected oils with the highest surface potential in terms of their functional performance in O/W

emulsion systems. The physicochemical stability of these systems was assessed using separation tests and visual observations.

All studied oils formed stable and well-organized monolayers; however, their mechanical properties, elasticity, and resistance to compression varied significantly depending on chemical composition. Oils rich in monounsaturated fatty acids, such as black cumin, pumpkin seed, and sesame oils, exhibited higher values of surface parameters associated with monolayer stability and ordering, indicating greater resistance of lipid layers to deformation and compression. In contrast, oils containing high amounts of polyunsaturated fatty acids, such as flaxseed, evening primrose, and borage oils, showed lower elasticity and a higher susceptibility to structural destabilization. Furthermore, to verify the significance of the obtained surface parameters, the stability of O/W emulsions prepared from selected oils was investigated. Emulsion stability was assessed by determining the E_{st} index, and the results were correlated with monolayer properties obtained using the Langmuir method. It was demonstrated that oils forming more ordered and elastic interfacial layers, characterized by higher values of the modulus E, promoted the formation of emulsions with greater resistance to phase separation. Thus, a favorable profile of surface properties translates into the ability to form stable emulsions with a uniform phase structure. Additionally, the accelerated storage test influenced the physicochemical properties of the analyzed oils, which was reflected in an increase in quality parameters such as peroxide value, anisidine value, and TOTOX index. These changes indicate progressive lipid degradation and the formation of products with altered polarity. Their presence affected interfacial properties, leading to disruption of intermolecular interactions and changes in molecular organization within the monolayer. As a result, a loosening of the lipid layer structure was observed, manifested by a decrease in its elasticity and mechanical stability.

The results clearly demonstrate that the surface properties of lipid monolayers can serve as predictive indicators of the stability and functionality of vegetable oils in emulsion systems. This enables not only more accurate prediction of their behavior during storage but also the rational design of lipid emulsions in the food industry—particularly in applications requiring high physicochemical stability, phase stability, and bioactivity of components.

Wstęp

Najstarsze wzmianki o cienkich warstwach unoszących się na powierzchni wody pochodzą z XVIII w. p.n.e. z Babilonii. W tym okresie stosowano wróżbiarską technikę polegającą na wylewaniu oleju na wodę (lub odwrotnie) i obserwowaniu powstających wzorów na powierzchni. Około tysiąca lat później Grecy zaadaptowali tę metodę do przepowiadania przyszłości, nazywając ją lekanomancją (z gr. *lekane* – miska, *manteia* – wróżbiarstwo) [1]. Sposób rozprzestrzeniania się oleju na powierzchni wody interpretowano jako zapowiedź przyszłych wydarzeń – sukcesu, narodzin dziecka, powrotu do zdrowia, bądź przeciwnie – choroby czy śmierci. Znaczenie różnych form pojawiających się na wodzie – od tworzenia pasm i kropli oleju po jednolitą warstwę, która mogła być matowa lub błyszcząca, kurczyć się lub przylegać do brzegów naczynia – szczegółowo opisał Tabor [2].

Wśród najwcześniej obserwowanych zjawisk związanych z cienkimi warstwami opisywano także łagodzący wpływ oleju na falowanie wody. Już starożytni żeglarze zauważyli, że rozlany olej uspokaja fale, a zjawisko to opisywali m.in. Plutarch, Arystoteles i Pliniusz [3]. Fulford wspomina również o stosowaniu oleju do wygładzania powierzchni wzburzonych wód w latach 429 oraz około 651 n.e. Pierwsze eksperymentalne badania tego efektu przeprowadził Benjamin Franklin w 1774 roku na stawie Clapham [4].

Kolejny przełom nastąpił dzięki badaniom Lorda Rayleigha, który jako pierwszy zmierzył zmiany napięcia powierzchniowego wody wywołane rozprzestrzenianiem się na niej cienkiej warstwy oliwy [5]. Na podstawie tych pomiarów oszacował, że grubość warstwy oleju wynosi ok. 16 Å. Następnie Agnes Pockels, kompresując warstwę oleju za pomocą ruchomych barier, wykazała, że napięcie powierzchniowe gwałtownie spada po osiągnięciu przez warstwę określonej minimalnej powierzchni [6]. Rayleigh zasugerował, że w tym stadium cząsteczki oleju tworzą ściśle upakowaną strukturę, co zapoczątkowało dalsze badania tzw. warstw powierzchniowych [7].

W 1917 roku Irving Langmuir, badając właściwości powierzchniowe cieczy, udowodnił, że filmy te rzeczywiście składają się z pojedynczych warstw cząsteczek, odpowiednio zorientowanych na styku powietrza i wody [8]. Wprowadził też pojęcie „monowarstwy” oraz jako pierwszy zastosował metodę przenoszenia takich warstw na podłoża stałe [9]. W uznaniu jego wkładu, nierozpuszczalne monowarstwy tworzone przez związki amfifilowe na powierzchni cieczy nazwano monowarstwami Langmuira. W 1935 roku Katharine Blodgett opracowała metodę sekwencyjnego nakładania monowarstw, co umożliwiło tworzenie struktur wielowarstwowych – obecnie znanych jako filmy Langmuira–Blodgett (LB)

[10]. Szczegółowy przegląd rozwoju tej technologii przedstawili Gaines i Roberts, a badania z ostatnich dekad omówiono w licznych publikacjach naukowych [11], [12].

Od lat 90. XX wieku obserwuje się dynamiczny rozwój badań nad monowarstwami Langmuira oraz znaczący postęp w technikach analitycznych stosowanych do ich charakterystyki. Szczególnie ważne okazały się metody takie jak reologia międzyfazowa, mikroskopia kąta Brewstera i mikroskopia fluorescencyjna, które umożliwiły precyzyjne badanie struktury i procesów zachodzących w monowarstwach – w tym formowania domen i agregacji podczas kompresji warstwy na granicy faz gaz/ciecz.

Wzrost zainteresowania monowarstwami Langmuira był również związany z odkryciem nowych klas związków zdolnych do tworzenia takich struktur. Do początku lat 90. uważano, że monowarstwy Langmuira mogą tworzyć wyłącznie amfifilowe cząsteczki, głównie kwasy tłuszczowe i ich sole [13]. Przełom nastąpił wraz z opublikowaniem badań nad semifluorowanymi związkami typu $F(CF_2)$ $m(CH_2)nH$, które wykazały zdolność do tworzenia stabilnych monowarstw mimo braku klasycznego amfifilowego charakteru. Badania te otworzyły nowe możliwości eksperymentalne, prowadząc do identyfikacji wielu nieklasycznych substancji zdolnych do organizacji na granicy faz gaz/ciecz [14].

Choć początki badań nad monowarstwami Langmuira wywodzą się z obserwacji zachowania warstw oleju na wodzie, w literaturze brakuje szczegółowych analiz właściwości powierzchniowych samych olejów roślinnych. Stanowią one złożone układy zawierające mieszaniny kwasów tłuszczowych, karotenoidów, fosfolipidów, steroli, tokochromanoli oraz związków fenolowych [15]. Oprócz wysokiej wartości odżywczej, związanej m.in. z obecnością niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (A, D, E, K), oleje te wpływają na właściwości sensoryczne i technologiczne żywności [16], [17]. Ze względu na swój różnorodny i bogaty skład, stanowią interesujący przedmiot badań również w kontekście fizykochemii powierzchni.

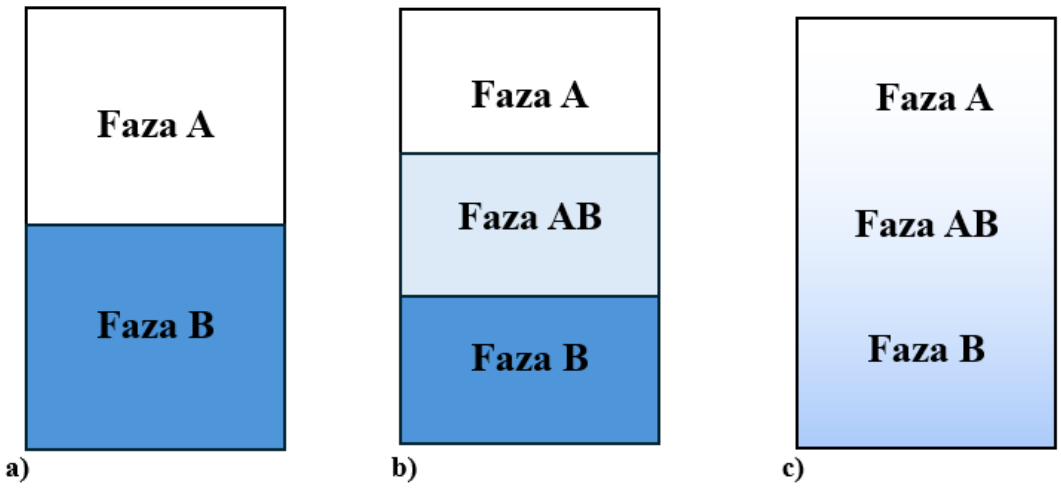
Dotychczasowe badania koncentrowały się głównie na pojedynczych składnikach analizowanych w prostych, modelowych układach [18], [19], [20]. Choć dostarczyły one cennych informacji na temat organizacji i właściwości monowarstw lipidowych, nie oddają one w pełni złożoności naturalnych olejów jako układów wieloskładnikowych. W literaturze wciąż brakuje badań, które uwzględniałyby synergistyczne lub antagonistyczne oddziaływania pomiędzy różnymi komponentami w ich naturalnych proporcjach. Ta luka badawcza otwiera nowe perspektywy – zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne. Lepsze zrozumienie zachowania powierzchniowego naturalnych olejów roślinnych może przyczynić się do rozwoju ich zastosowań w technologii żywności, inżynierii materiałowej oraz biomedycynie.

I Część Literaturowa

I.1 Powierzchnia międzyfazowa

Obszar o jednorodnym składzie chemicznym i spójnych właściwościach fizycznych określa się mianem fazy. Właściwości makroskopowe danej fazy są determinowane przez rodzaj oraz siłę oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy tworzącymi ją molekułami [21]. Na styku dwóch homogenicznych faz – rozproszonej i ciągłej – powstaje obszar przejściowy, którego właściwości różnią się zarówno od jednej, jak i drugiej fazy (rysunek 1). Obszar ten, określany mianem granicy faz (lub powierzchni międzyfazowej), charakteryzuje się unikalnymi cechami fizycznymi i chemicznymi [11].

Ze względu na istnienie trzech stanów skupienia materii – gazowego (G), ciekłego (L) i stałego (S) – powierzchnie międzyfazowe dzieli się na dwie główne kategorie: powierzchnie o charakterze ciekłym, tj. gaz–ciecz (G–L) oraz ciecz–ciecz (L–L), oraz o charakterze nieciekłym, tj. gaz–ciało stałe (G–S), ciecz–ciało stałe (L–S) i ciało stałe–ciało stałe (S–S) [22]. W obszarze międzyfazowym zachodzą liczne zjawiska fizyczne, chemiczne i biochemiczne, takie jak rozpraszanie światła, adsorpcja, efekt fotoelektryczny, kataliza heterogeniczna reakcji chemicznych, a także procesy charakterystyczne dla organizmów żywych [23]. Analizą procesów zachodzących na granicy faz oraz badaniem struktury i właściwości fizykochemicznych powierzchni międzyfazowych zajmuje się dziedzina nauki określana jako fizykochemia powierzchni.



Rysunek 1. Interpretacja powierzchni międzyfazowej: a) w ujęciu Gibbsa, b) w modelu Guggenheima, c) w układzie rzeczywistym (opracowanie własne).

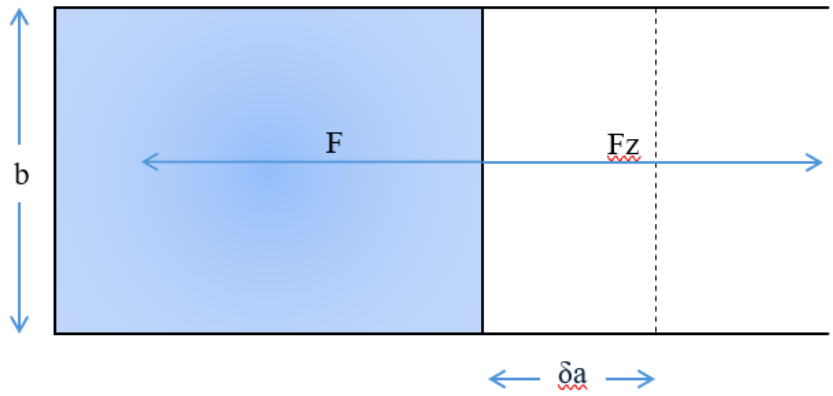
Zjawiska zachodzące na granicy faz mogą być opisywane zarówno w ujęciu termodynamicznym, jak i molekularnym. W podejściu termodynamicznym układ

charakteryzowany jest za pomocą parametrów makroskopowych, takich jak energia swobodna powierzchniowa, które opisują stan energetyczny układu związany z istnieniem granicy faz. Z kolei opis molekularny pozwala na szczegółową analizę struktury oraz właściwości obszaru międzyfazowego poprzez badanie oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących w tym rejonie.

Oddziaływania te są determinowane przez właściwości fizykochemiczne cząsteczek i wpływają na przebieg takich procesów, jak adsorpcja, mobilność molekuł czy reorganizacja powierzchni. Połączenie obu podejść – termodynamicznego i molekularnego – umożliwia kompleksowe zrozumienie zjawisk zachodzących na granicy faz [21].

I.1.1 Molekularny opis układu na granicy faz

Jednym z kluczowych zjawisk występujących na granicy faz G–L jest zjawisko napięcia powierzchniowego, wynikające z oddziaływań międzycząsteczkowych [21], [23]. W celu lepszego zrozumienia natury tego zjawiska, rozważa się układ w kształcie ramki o szerokości *a* z ruchomą barierą, na której rozpostarta jest ciecz (rysunek 2).



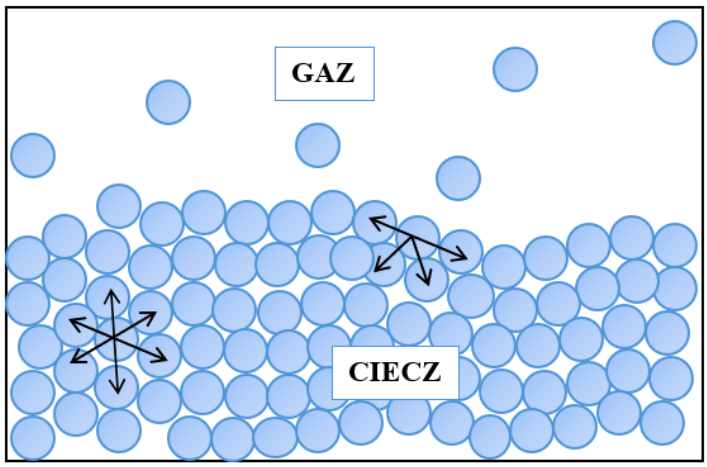
Rysunek 2. Schemat rozpatrywanego układu ramki z rozpostartą cieczą (opracowanie własne).

Przesunięcie ruchomej barierki o odległość δa powoduje wzrost powierzchni cieczy o $2 \cdot \delta a$ (δA). W takim przypadku siła działająca na ciecz wynosi $Fz = \gamma 2a$, gdzie γ to współczynnik rozpuszczalności. Układ przeciwdziała rozszerzeniu powierzchni, działając siłą F, która ma ten sam kierunek co Fz, ale przeciwny zwrot [23], [24]. Praca wykonana przez układ przeciwko rozszerzaniu się cieczy (δW) opisana jest równaniem (1.1):

$$\delta W = F \cdot \delta a = \gamma \cdot 2a \cdot \delta a = \gamma \cdot \delta A \qquad (1.1)$$

gdzie: γ – to współczynnik rozpuszczalności, a δA – oznacza powierzchnię swobodną cieczy. Wykonana praca przez układ będzie miała wartość ujemną, ponieważ $\delta A < 0$.

Podobnie analizuje się zachowanie cząsteczek cieczy na granicy faz G–L. W obrębie fazy ciekłej występuje najwięcej cząsteczek, które poddane są symetrycznemu oddziaływaniu ze strony innych molekuł (rysunek 3). Oddziaływania między molekułami mają charakter wysycony. W obszarze międzyfazowym siły działające na cząsteczki nie są zrównoważone. Wypadkowa siła F skierowana jest w głąb fazy, dążąc do wciągnięcia cząsteczek do jej wnętrza. Zwiększenie powierzchni swobodnej cieczy δA jest równoznaczne z wykonaniem pracy przez układ δW [23], [24], [25].



Rysunek 3. Schemat ilustrujący molekularną strukturę powierzchni międzyfazowej G–L (opracowanie własne).

Napięcie powierzchniowe σ można zdefiniować jako pracę, którą układ musi wykonać w celu zwiększenia swobodnej powierzchni cieczy (1.2):

$$\sigma = \frac{\delta W}{\delta A} \tag{1.2}$$

Zjawisko napięcia powierzchniowego sprawia, że cząsteczki znajdujące się na granicy fazy mają nadmiar energii, dlatego najbardziej korzystnym rozwiązaniem jest dążenie do zmniejszenia powierzchni tej granicy [22]. Procesem, który prowadzi do zmiany napięcia powierzchniowego jest adsorpcja. Obejmuje ona samorzutne gromadzenie się molekuł substancji rozpuszczonej na granicy międzyfazowej. Różnicę między liczbą moli substancji rozpuszczonej w jednostkowej powierzchni fazy powierzchniowej, a liczbą moli tej substancji w fazie objętościowej definiuje się jako tzw. nadmiar powierzchniowy Γ. Równanie sformułowane przez Gibbsa, podające zależność Γ od napięcia powierzchniowego roztworu, jest kluczowe dla fizykochemii powierzchni (1.3):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\left(\frac{\delta\sigma}{\delta C}\right)_{p,T} \tag{1.3}$$

gdzie: C – stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze, R – stała gazowa, $\delta\sigma$ – zmiana napięcia powierzchniowego roztworu, odpowiadająca zmianie stężenia w całej masie roztworu o wartość δC, indeksy p i T odnoszą się do ciśnienia i temperatury. Jeżeli $\delta\sigma/\delta C$ ma wartość ujemną, oznacza to, że Γ jest większy od zera. W takim przypadku cząsteczki substancji rozpuszczonej gromadzą się na powierzchni swobodnej fazy ciekłej, co prowadzi do zwiększenia jej powierzchni oraz obniżenia napięcia powierzchniowego. Z kolei, jeśli $\delta\sigma/\delta C$ przyjmuje wartość dodatnią, Γ jest mniejszy od zera i cząsteczki nie gromadzą się na powierzchni, lecz przenikają do wnętrza fazy objętościowej [21].

I.1.2 Termodynamiczny opis układu na granicy faz

Termodynamiczny opis układu na granicy faz opiera się na analizie parametrów makroskopowych, które definiują funkcję stanu odnoszącą się do energii i jej zmian. Rysunek 1c. obrazuje układ złożony z dwóch faz G oraz L, rozdzielonych granicą o ciągłym charakterze. Termodynamiczne właściwości tego układu rzeczywistego można określić na podstawie prostych relacji: objętości – $V = V^L + V^G$, energii wewnętrznej – $U = U^L + U^G + U^{LG}$, entropii – $S = S^L + S^G + S^{LG}$ oraz liczby moli i – tego składnika – $n_i = n_i^L + n_i^G + n_i^{LG}$. W podrozdziale I.1.1 stwierdzono, że należy wykonać pracę powodującą wzrost energii wewnętrznej układu, aby przeciwdziałać siłom wciągającym cząsteczki do fazy ciekłej [25], [26], [27]. W celu rozwinięcia opisu termodynamiczny układu, należy posłużyć się funkcjami stanu, które definiują energię lub zmianę energii za pomocą iloczynu parametrów intensywności i rozszerzenia. Ponadto zakłada się, że jeden z parametrów jest stały, a drugi zmienny. W zależności od sposobu przekazywania energii do układu, zmiana energii może zostać wyrażona poprzez [21], [24]:

- jego energię swobodną (1.4):

$$dFs = -SdT - p^L dV^L - p^G dV^G + \sigma dA + \sum_i \mu_i \, dn_i \,, \tag{1.4}$$

- entalpię swobodną (1.5):

$$dG = -SdT - V^L dp^L - V^G dp^G + \sigma dA + \sum_i \mu_i \, dn_i \,, \tag{1.5}$$

- energię wewnętrzną (1.6):

$$dU = TdS - p^L dV^L - p^G dV^G + \sigma dA + \sum_i \mu_i \, dn_i \,, \tag{1.6}$$

gdzie: S – oznacza entropię, T – to temperatura, p – to ciśnienie, μ_i – to potencjał chemiczny i –tego składnika, A – powierzchnia.

Powyższe zależności umożliwiają nową definicję napięcia powierzchniowego. W warunkach izotermicznych i izobarycznych napięcie powierzchniowe można wyrazić jako nadmiar energii swobodnej powierzchni układu (1.7) [23], [24]:

$$\sigma = \left(\frac{\delta Fs}{\delta A}\right)_{T,V,n_i}, \tag{1.7}$$

W warunkach izotermicznych i izobarycznych napięcie powierzchniowe można opisać przy użyciu entalpii swobodnej (1.8):

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{T,P,n_i}. \tag{1.8}$$

Znaczenie entalpii swobodnej wynika z faktu, że wartość *G* maleje wraz ze wzrostem temperatury przy stałym ciśnieniu i niezmiennym składzie, co jest wynikiem dodatnich wartości entropii *S*. Gdy entropia układu jest wysoka, spadek *G* występuje szybciej. Oznacza to, że zmiany entalpii swobodnej w zależności od temperatury zachodzą szybciej w przypadku substancji w fazie gazowej niż w fazach ciekłej czy stałej. Entropię związaną z tworzeniem nowej powierzchni można opisać za pomocą zależności (1.9):

$$S^A = -A\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A \tag{1.9}$$

gdzie indeks A oznacza, że rozważana zależność dotyczy powierzchni międzyfazowej. Podstawiając równania 1.8 i 1.9 do wyrażenia na entalpię swobodną $G^s=H^s+TS^s$, otrzymujemy równanie opisujące entalpię tworzenia powierzchni (2.0):

$$H^A = A\left[\sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A\right]. \tag{2.0}$$

Na podstawie równań 1.4 – 1.6 można wnioskować o przydatności termodynamiki do opisu różnych procesów chemicznych i fizycznych, w których układ może na różne sposoby zmienić swój stan energetyczny poprzez przekazanie energii do otoczenia bądź pochłonięcie energii. We wskazanych zależnościach, druga składowa odnosi się do zmiany energii związanej ze zmianą składu układu, co może być spowodowane zjawiskami takimi jak adsorpcja lub desorpcja na powierzchni. Natomiast czwarty składnik opisuje zmiany powierzchni układu, które mogą wystąpić w procesach takich jak kondensacja lub dyspersja. Różniczkując zależność $U=F_s+T$ po polu powierzchni w warunkach stałej temperatury i objętości, uzyskujemy następującą relację (2.1):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_{LG}}\right) = \left(\frac{\partial Fs}{\partial A_{LG}}\right) + T\left(\frac{\partial S}{\partial A_{LG}}\right), \tag{2.1}$$

gdzie lewa strona równania reprezentuje właściwą energię wewnętrzną granicy faz. Pierwszy składnik po prawej stronie opisuje właściwą energię swobodną obszaru międzyfazowego, natomiast drugi składnik odpowiada właściwej entropii na granicy faz. Indeks LG – odnosi się do powierzchni międzyfazowej pomiędzy dwiema dowolnymi fazami. Z uwagi, że $S = -\left(\frac{\partial Fs}{\partial T}\right)_V$ energię wewnętrzną granicy faz przedstawić można za pomocą zależności (2.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_{LG}}\right)_{T,V} = \sigma_{12} + T\left(\frac{\partial \sigma_{LG}}{\partial A_{LG}}\right)_V. \tag{2.2}$$

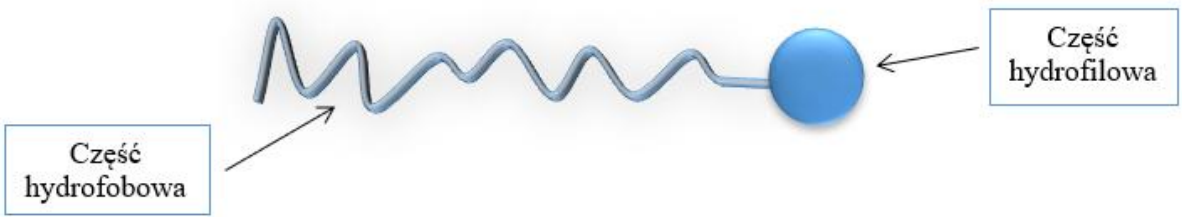
Rozpatrując równania 2.1 oraz 2.2 zauważyć można, że składowa $T\left(\frac{\partial \sigma_{LG}}{\partial A_{LG}}\right)_V$ przedstawia wymienione przez układ ciepło w trakcie zwiększania powierzchni międzyfazowej o jedną jednostkę. Napięcie powierzchniowe zazwyczaj maleje w miarę wzrostu temperatury, co oznacza, że zwiększenie powierzchni międzyfazowej nie tylko wiąże się z koniecznością wykonania pracy, ale również prowadzi do pochłaniania ciepła, któremu towarzyszy wzrost entropii. Trwała powierzchnia międzyfazowa może wystąpić jedynie wówczas, gdy potencjał termodynamiczny stworzenia tej strefy przyjmuje wartość dodatnią. W przeciwnym razie, gdy potencjał jest ujemny lub równy zeru, może dojść do rozproszenia jednej substancji w drugiej na skutek fluktuacji [21].

I.1.3 Monowarstwy Langmuira

I.1.3.1 Związki powierzchniowo czynne

Związki powierzchniowo czynne, zwane również surfaktantami (ang. *surface active agents*), to grupa związków o specyficznych właściwościach, wynikających z ich budowy chemicznej. Cząsteczka surfaktantu składa się bowiem z dwóch części: hydrofilowej zwanej „głową” i hydrofobowej zwanej „ogonem” (rysunek 4). Część hydrofobowa cząsteczki surfaktantu, którą stanowi alifatyczny łańcuch węglowodorowy, zawierający od 8 do 22 atomów węgla, wykazuje silne powinowactwo do cieczy niepolarnych. Łańcuch ten może być zarówno nierozgałęziony (jak w przypadku np. kwasów tłuszczowych), jak i rozgałęziony (na przykład w resztach węglowodorowych pochodzenia naftowego lub syntetycznego), lub oparty na wbudowanym pierścieniu aromatycznym, gdzie długi łańcuch węglowodorowy pełni rolę podstawnika (na przykład w pochodnych alkilobenzenu) [28], [29]. Część hydrofilowa

molekuły surfaktantu zazwyczaj zawiera fragmenty o charakterze rozpuszczalnej w wodzie soli organicznej. Może to być reszta kwasowa (na przykład grupa karboksylowa –COOH, siarczanowa –O–SO_3H, sulfonowa –SO_3H, fosforanowa –OPO–(OH_2)) lub zasadowa (taka jak grupy aminowe –NH_2, NHR, NR_2, grupy amoniowe [–NR_3]+, czy grupa pirydyniowa [–NC_5H_5]+). W cząsteczkach surfaktantów mogą także pojawiać się inne grupy, które pełnią rolę łączników między różnymi częściami cząsteczki. Do takich grup pośrednich można zaliczyć na przykład grupę estrową –COO–, amidową –CONH–, iminową –NH–, eterową –O– oraz tioeterową –S–. Oprócz grup hydrofilowych, które podczas rozpuszczania surfaktantów w wodzie tworzą jony, surfaktanty mogą zawierać również inne grupy polarne, które w roztworach wodnych nie tworzą jonów. Należą do nich m. in. grupa alkoholowa –OH, tiolowa –SH, etoksylowa –CH_2CH_2O–, propoksylowa –$CH(CH_3)CH_2O$– oraz reszty cukrów prostych lub złożonych. Obecność tych grup zwiększa rozpuszczalność cząsteczki w wodzie oraz modyfikuje jej powinowactwo do różnych faz, co może być istotne w projektowaniu emulsji i systemów dostarczania substancji aktywnych [30], [31].



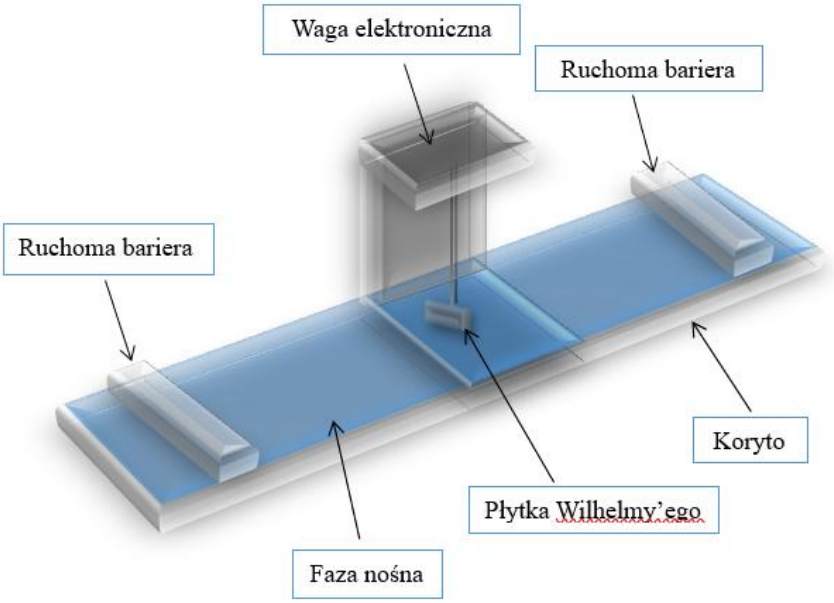
Rysunek 4. Molekuła związku powierzchniowo czynnego z podziałem na część hydrofobową i hydrofilową (opracowanie własne).

Amfifilowy charakter surfaktantów pozwala na ich gromadzenie się w obszarze międzyfazowym. Obecność surfaktantów na granicy faz zaburza uporządkowanie molekuł wody, redukując siły kohezji w tej warstwie, co prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego [1].Kształt i rozmiar fragmentu węglowodorowego oraz rozmiar, ładunek i hydratacja części hydrofilowej mają decydujący wpływ na zachowanie surfaktantów w roztworze. Surfaktanty rozpuszczalne w cieczach polarnych, tworzą na powierzchni międzyfazowej na drodze adsorpcji monowarstwy Gibbsa (surfaktanty jonowe, jak i niejonowe o krótkich łańcuchach). Z kolei amfifilowe związki, rozpuszczone w rozpuszczalnikach lotnych, np. chloroformie lub heksanie, po aplikacji na powierzchnię wody adsorbują, tworząc nierozpuszczalne monowarstwy na granicy faz. Takie warstwy, zwane monowarstwami

Langmuira, są typowe dla niejonowych surfaktantów o długich łańcuchach węglowych [32], [33].

I.1.3.2 Wytwarzanie monowarstw na granicy faz woda–powietrze

Do wytwarzania i badania właściwości monowarstw Langmuira stosuje się specjalny układ pomiarowy zwany wanną (wagą) Langmuira (rysunek 5). Składa się on z termostatowanego płytkiego prostopadłościennego naczynia, zwanego korytem, wykonanego z hydrofobowego materiału, takiego jak politetrafluoroetylenu (PTFE, pot. teflon), oraz dwóch hydrofilowych ruchomych barier. Wannę wypełnia się cieczą organiczną, pełniącą funkcję fazy nośnej (subfazy), która charakteryzuje się wysokim napięciem powierzchniowym. Najczęściej jako fazę nośną stosuje się ultraczystą wodę, uprzednio poddaną procesom destylacji i dejonizacji.



Rysunek 5. Schemat budowy wanny Langmuira (opracowanie własne).

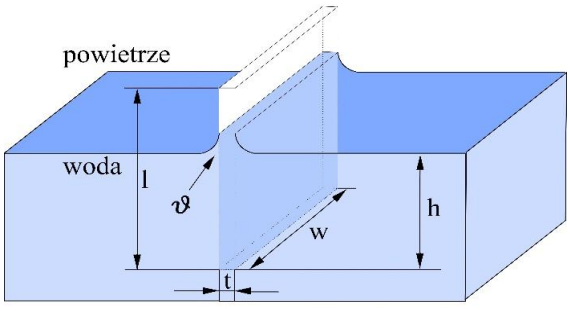
Badany związek, rozpuszczony w lotnym organicznym rozpuszczalniku, aplikuje się na powierzchnię fazy nośnej za pomocą mikrostrzykawki lub mikropipety. Krople roztworu rozprzestrzeniają się na powierzchni subfazy, a po odparowaniu rozpuszczalnika cząsteczki badanej substancji tworzą nierozpuszczalną monowarstwę. W wyniku symetrycznego ruchu barier po powierzchni cieczy, monowarstwę poddaje się kompresji w kontrolowanej temperaturze i przy zadanej prędkości ruchomych barier. W równej odległości między barierami umieszczona jest tzw. płytka Wilhelmy'ego, zanurzona w cieczy do około 1/3 swojej wysokości, połączona z elektronicznym czujnikiem siły (waga). Za pomocą płytki Wilhelmy'ego dokonuję się pomiaru ciśnienia powierzchniowego. Ciśnienie powierzchniowe

π definiuje się jako różnicę między napięciem powierzchniowym fazy nośnej przed dodaniem badanej substancji σ_0 a napięciem powierzchniowym po utworzeniu monowarstwy σ. Matematyczny opis tej zależności przedstawia równanie (2.3) [34]:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \tag{2.3}$$

I.1.3.3 Pomiar napięcie powierzchniowego

Pomiar napięcia powierzchniowego można przeprowadzić za pomocą różnych technik, z których najbardziej powszechne to: metoda pęcherzykowa, metoda zliczania kropli, metoda wznoszenia kapilarnego, metoda oderwania pierścienia du Nouÿ, metoda płytki Wilhelmy'ego oraz metoda ważenia kropli. Najprostszym sposobem wyznaczenia napięcia powierzchniowego jest zastosowanie płytki Wilhelmy'ego. W tej metodzie napięcie powierzchniowe jest wyznaczane z bezpośredniego pomiaru siły działającej na zanurzoną płytkę, wykonanej z materiału dobrze zwilżanego przez wodę, takiego jak platyna, szkło lub bibuła chromatograficzna. Zetknięcie doskonale zwilżalnej płytki Wilhelmy'ego z powierzchnią cieczy powoduje, że przy powierzchni płytki tworzy się menisk wklęsły (rysunek 6.) a sama płytka wciągana jest do wnętrza cieczy [22].



Rysunek 6. Płytka Wilhelmy'ego zanurzona w cieczy [22].

Siła wypadkowa działająca na płytkę skierowana w głąb cieczy, jest sumą siły grawitacyjnej oraz sił wynikających ze zjawiska napięcia powierzchniowego, które częściowo równoważone są przez siłę wyporu. Wypadkową siłę F_w działającą na płytkę Wilhelmy'ego o wymiarach l, w, t (wysokość, szerokość, grubość) można zapisać w postaci równania (2.4) [26]:

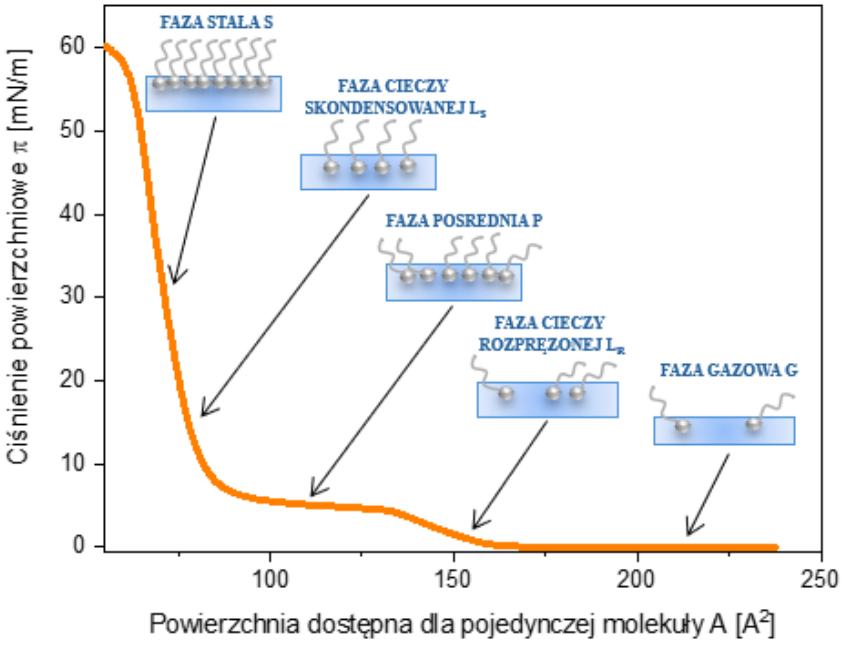
$$F_w = \rho_{pl} glwt + 2\sigma(w + t)cos\vartheta - \rho_l gwth \tag{2.4}$$

gdzie: ρ_{pl} – to gęstość materiału, z którego wykonana jest płytka, ρ_l – to gęstość cieczy, ϑ– to kąt zwilżania, g – to przyspieszenie grawitacyjne, h – oznacza głębokość zanurzenia płytki.

Pomiar napięcia powierzchniowego może zostać przeprowadzony przy zachowaniu stałej wartości siły i pomiarze zmiany zanurzenia płytki lub przy utrzymaniu stałego zanurzenia płytki względem powierzchni i pomiarze zmian siły [23].

I.1.3.4 Przebieg izotermy π – A

Opisany w punkcie I.1.3.2 układ umożliwia badanie właściwości powierzchniowych przy zmieniającej się wielkości powierzchni międzyfazowej ciecz–powietrze. Kluczowym wskaźnikiem właściwości monowarstwy utworzonej ze związku powierzchniowo czynnego jest zależność ciśnienia powierzchniowego π od powierzchni przypadającej na pojedynczą molekułę badanej substancji A (izoterma π – A) [26]. Stan fazowy monowarstwy na powierzchni ciekłej fazy nośnej zależy od powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę. Kształt uzyskanej izotermy π – A pozwala zatem na określenie faz, w których monowarstwa znajduje się podczas kompresji. Przykładową izotermę π – A wraz z zaznaczonymi poszczególnymi przejściami fazowymi ilustruje rysunek 7 [27], [33].



Rysunek 7. Przykładowa izoterma π – A z zaznaczonymi poszczególnymi przejściami fazowymi (opracowanie własne*)*.

Rozróżniamy fazę: gazową (G), rozprężoną ciekłą (L_R), skondensowaną ciekłą (L_S), pośrednią (P), w której współistnieją dwie fazy, oraz stałą (S). Każda z faz odpowiada określonemu fragmentowi izotermy π – A, a jej charakterystyczną cechą jest współczynnik nachylenia [23]. Zachowanie fazowe monowarstwy zależy w dużej mierze od fizycznych i chemicznych właściwości substancji amfifilowej, a także od temperatury oraz składu subfazy.

Analiza izotermy π – A stanowi podstawę oceny właściwości monowarstwy, dostarczając informacji o upakowaniu cząsteczek na granicy faz, oddziaływaniach międzycząsteczkowych, przejściach fazowych oraz stabilności warstwy.

Oddziaływania międzycząsteczkowe związków powierzchniowo czynnych tworzących warstwę Langmuira determinują stan skupienia tych warstw. Zasięg oraz intensywność tych oddziaływań zmieniają się w trakcie kompresji warstwy, co wpływa na orientację i upakowanie cząsteczek. Na początkowym etapie, warstwa przyjmuje postać dwuwymiarowego gazu doskonałego, w którym cząsteczki są rozmieszczone w dużych odległościach, co uniemożliwia ich wzajemne oddziaływania, a wartość ciśnienia powierzchniowego jest bardzo mała. Molekuły mają nieograniczoną swobodę ruchu translacyjnego w dwóch wymiarach. W miarę kompresji monowarstwy, powierzchnia dostępna dla pojedynczych cząsteczek maleje, co prowadzi do pojawienia się słabych oddziaływań między cząsteczkami. Ułożone równolegle do powierzchni fazy nośnej części hydrofobowe molekuły unoszą się i kierują w stronę fazy gazowej. Wraz ze wzrostem ciśnienia powierzchniowego monowarstwa przechodzi z fazy G do fazy L_R. Dalsze zmniejszanie odległości między cząsteczkami prowadzi do wzrostu oddziaływań międzycząsteczkowych, co skutkuje zmianą orientacji molekuł. Cząsteczki, początkowo ułożone losowo, reorganizują się i ostatecznie przyjmują orientację prostopadłą względem powierzchni fazy nośnej, tworząc bardziej zwartą i uporządkowaną warstwę (faza L_S). Przejście fazowe z L_R do L_S ukazuje się na izotermie π–A jako plateau. Ten odcinek odzwierciedla stan równowagi dynamicznej, w którym wzrost upakowania molekuł jest kompensowany zmianami ich orientacji i sił międzycząsteczkowych. Przy dalszym zmniejszaniu powierzchni przypadającej na cząsteczkę dochodzi do kolejnego przejścia fazowego z L_S do S. W fazie S cząsteczki są silnie upakowane i znajdują się w bliskim kontakcie, a ich orientacja względem powierzchni subfazy pozostaje niemal idealnie prostopadła. Struktura w tej fazie charakteryzuje się wysokim stopniem uporządkowania oraz stabilnością mechaniczną. Przekroczenie granicy mechanicznej stabilności monowarstwy, wynikające z dalszej kompresji może prowadzić do transformacji dwuwymiarowej struktury 2D w strukturę trójwymiarową 3D. Proces ten objawia się na izotermie π–A jako wyraźny punkt załamania (kolapsu). W tym punkcie ciśnienie powierzchniowe gwałtownie spada, co wskazuje na destabilizację warstwy. Tego typu przejścia mają kluczowe znaczenie w badaniach nad właściwościami fizykochemicznymi monowarstw, a ich analiza dostarcza istotnych informacji o zachowaniu układów powierzchniowych w warunkach intensywnej kompresji [22], [26].

Badania oraz charakterystyka interakcji pomiędzy składnikami cienkowarstwowych struktur powierzchniowych, uzyskanych przy użyciu metod takich jak metoda monowarstw

Langmuira często wymaga zastosowania kilku uzupełniających się technik analitycznych. Umożliwiają one ocenę struktury warstw, właściwości fizykochemicznych oraz identyfikację zależności pomiędzy strukturą chemiczną a właściwościami osadzonych powłok. W tabeli 1 przedstawiono wybrane techniki analizy cienkich warstw.

Tabela 1. Przykładowe metody analizy cienkowarstwowych struktur.

Technika	Uzyskane informacje	Literatura
Pomiar izoterm π–A	– Zdolność substancji do tworzenia nierozpuszczalnych warstw, – Powierzchnia przypadająca na cząsteczkę, – Przejścia fazowe i rodzaj kolapsu, – Ściśliwość i stabilność warstw, – Mieszalność składników oraz interakcje między nimi, – Przebieg reakcji chemicznych, w tym fotochemicznych.	[23], [26]
Pomiar izoterm ΔV–A	– Agregacja i orientacja dipoli cząsteczkowych, – Reakcje fotochemiczne, – Oddziaływania między składnikami warstwy.	[35]
Oscylujące bariery	– Zbadanie dynamiki procesu mieszania składników – Ocena szybkości i charakteru wymiany molekuł między domenami – Stabilność i elastyczność monowarstwy – Mechanizmy związane z reorganizacją molekularną w warstwach wieloskładnikowych	[36], [37]
Pomiar przewodności	– Oddziaływania międzymolekularne grup hydrofilowych, – Wiązania wodorowe, – Przeskoki protonów.	[38], [39]
Mikroskopia kąta Brewstera	– Charakterystyka morfologiczna, – Agregacja i tworzenie się domen, – Fazy i ich współistnienie, – Mechanizm załamania monowarstwy, – Grubość warstwy.	[40], [41]
Mikroskopia sił atomowych (AFM)	– Homogeniczność i ciągłość przeniesionej warstwy, – Charakterystyka defektów, – Grubość warstwy.	[42], [43]
Mikroskopia fluorescencyjna	– Charakterystyka morfologiczna, – Agregacja i formowanie domen, – Współistnienie faz.	[44]

Spektroskopia UV–VIS	– Obecność grup absorbujących promieniowanie w zakresie 180–800 nm, – Tworzone agregary, – Oddziaływania międzymolekularne.	[45]
Mikroskopia fluorescencyjna	– Charakterystyka morfologiczna, – Agregacja i formowanie domen, – Współistnienie faz.	[44]
Spektroskopia rentgenowska fotoemisyjna (XPS)	– Skład chemiczny powierzchni w zależności od gęstości, – Ocena defektów w naniesionej warstwie.	[46]
Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM)	– Obrazowanie struktury powierzchni na poziomie atomowym	[47]
Mikroskopia konfokalna (LSM)	– Obrazowanie powierzchni	[48]
Spektroskopia Ramana (SR)	– Uporządkowanie warstwy, – Obecność grup funkcyjnych, – Konformacja łańcuchów alkilowych.	[49], [50]
Elipsometria	– Współczynnik załamania światła warstw, – Ocena anizotropowych właściwości warstwy, – Grubość warstwy.	[51], [52]
Technika rozproszenia wiązką neutronów	– Molekularna charakterystyka struktury warstwy, – Grubość wielowarstw Langmuira–Blodgett.	[53]

I.1.3.5 Parametry izotermy π – A i moduł ściśliwości C_s^{-1}

Na podstawie analizy zarejestrowanej izotermy π – A wyznacza się kluczowe parametry charakteryzujące monowarstwę Langmuira, takie jak ciśnienie powierzchniowe w punkcie kolapsu π_c i odpowiadającą mu średnią powierzchnię przypadającą na pojedynczą molekułę A_c. Innym charakterystycznym parametrem jest średnia powierzchnia przypadająca na molekułę w momencie wzrostu ciśnienia powierzchniowego A_0. Ze względu na trudności w precyzyjnym wyznaczeniu wartości A_0, przyjmuje się, że jest to średnia powierzchnia przypadająca na pojedynczą molekułę w ściśle upakowanej monowarstwie (w fazie L_s), oznaczona jako A_{ext}. Wartość A_{ext} uzyskuje się poprzez ekstrapolację do wartości π=0 prostej, stycznej do krzywej π – A w zakresie ciśnienia powierzchniowego odpowiadającego fazie L_s [22].

Wyznaczając wartość A_c oraz pole powierzchni przekroju poprzecznego cząsteczki A_p można obliczyć kąt nachylenia molekuł względem normalnej do powierzchni subfazy φ, stosując następującą zależność (2.5) [22]:

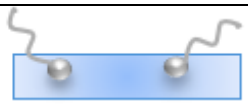
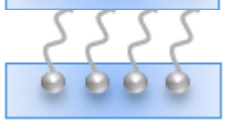
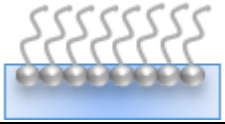
$$\varphi = 90° - arccos\left(\frac{A_c}{A_p}\right). \quad (2.5)$$

Płynność monowarstwy, a tym samym jej elastyczność, jest ściśle związana ze zmianami ciśnienia powierzchniowego, które powiązane są ze zmianą powierzchni dostępnej dla pojedynczej molekuły. Stopień elastyczności monowarstwy charakteryzuje moduł ściśliwości C_s^{-1}, którego wartość można wyznaczyć na podstawie zależności (2.6) [11], [54]:

$$C_S^{-1} = -A\left(\frac{\partial \pi}{\partial A}\right)_T, \quad (2.6)$$

Zależność C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego (krzywa modułu ściśliwości $C_s^{-1} - \pi$) wykazuje wyraźne maksima, które odnoszą się do obserwowanych na izotermie $\pi - A$ przejść fazowych. Klasyfikację poszczególnych przejść fazowych, uwzględniającą wartości ciśnienia powierzchniowego przypisane do każdego etapu, zaproponowali Davies i Rideal (tabela 2) [33]. Wartość modułu C_s^{-1} stanowi istotny wskaźnik gęstości i upakowania cząsteczek w monowarstwie. Im jest ona wyższa, tym bardziej upakowana i skondensowana jest warstwa, co może świadczyć o silniejszych oddziaływaniach międzycząsteczkowych i wyższej stabilności strukturalnej warstwy.

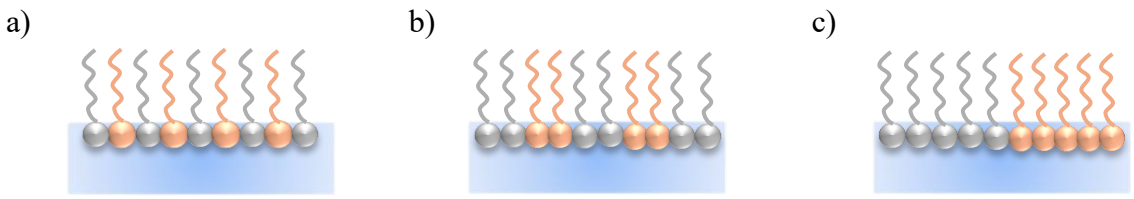
Tabela 2. Klasyfikacja Davies'a i Rideal'a wartości C_s^{-1} dla warstw Langmuira w różnych stanach fazowych [33].

Faza warstwy Langmuira	C_s^{-1} [mN/m]	Schemat
Gazowa (G)	0–12,5	
Ciekła rozprężona (L_R)	12,5 – 50	
Ciekła (L)	50 – 100	
Ciekła skondensowana (L_S)	100–250	
Stała (S)	> 250	

I.1.3.6 Dwu – i wieloskładnikowe warstwy molekularne na granicy faz

Metoda monowarstw Langmuira pozwala na badanie zarówno jednoskładnikowych warstw, jak i bardziej złożonych struktur, które składają się z dwóch lub więcej komponentów. Technika Langmuira jest szeroko stosowana w analizie takich układów, umożliwiając

szczegółowe badania wieloskładnikowych struktur. Oddziaływania międzycząsteczkowe w tych układach odzwierciedlają stopień mieszalności w dwuwymiarowym systemie. Podobnie jak w trójwymiarowych układach objętościowych, składniki mogą mieszać się całkowicie, częściowo lub w ograniczonym stopniu. Na rysunku 8 przedstawiono schemat ilustrujący ułożenie molekuł w wieloskładnikowej warstwie w zależności od stopnia mieszalności składników. Wzajemne oddziaływania w takich strukturach wynikają z kombinacji sił pomiędzy hydrofobowymi i hydrofilowymi fragmentami molekuł. Charakter tych oddziaływań jest determinowany przez strukturę oraz ładunek elektryczny związków tworzących warstwę [1], [25]. Analiza mieszalności w strukturach wieloskładnikowych opiera się na dwóch podejściach, gdzie pierwsze bazuje na regule addytywności, a drugie na analizie termodynamicznej [7].



Rysunek 8. Rysunek przedstawia schematyczne ułożenie molekuł w wieloskładnikowej warstwie w zależności od stopnia mieszalności składników: a) całkowitej, b) częściowej oraz c) braku mieszalności (opracowanie własne).

W przypadku idealnej mieszalności, zgodnie z zasadą addytywności, właściwości układu zmieniają się liniowo wraz ze zmianą zawartości jej składników. W mieszaninach wieloskładnikowych interakcje międzycząsteczkowe różnią się od tych, które występują w substancjach czystych, co zaciera charakterystyczne cechy składników obserwowane w stanie czystym. Tym samym właściwości opisujące układ są zależne od składu i nie wykazują już liniowej zmienności w zależności od zawartości składników X. Na wykresie funkcji obserwuje się odstępstwa od zasady addytywności [1], [27], [43]. Te odchylenia są opisane za pomocą funkcji mieszania (Z_m^M), która określa różnicę pomiędzy wartością funkcji dla mieszaniny (Z_m) a sumą wartości funkcji jej poszczególnych składników (2.7) [54]:

$$Z_m^M = Z_m - \sum X_i Z_i^* = \sum X_i (Z - Z^*), \tag{2.7}$$

gdzie: X_i – oznacza ułamek molowy i-tego składnika, a Z_i^* to funkcja molowa danego składnika występującego w czystej postaci.

W ujęciu termodynamicznym nadmiarowe właściwości układu, takie jak powierzchnia czy funkcje termodynamiczne (np. entalpia, entropia), są definiowane jako różnica pomiędzy wartościami funkcji dla mieszaniny rzeczywistej, a odpowiednimi wartościami dla idealnego układu odniesienia. Funkcja termodynamiczna mieszania określa różnicę pomiędzy wartościami funkcji dla mieszaniny, a wartościami funkcji dla czystego składnika. Z kolei nadmiar termodynamiczny Z_E definiuje się jako różnicę pomiędzy funkcją termodynamiczną rzeczywistej mieszaniny Z_m, w której występują oddziaływania międzycząsteczkowe, a funkcją termodynamiczną mieszaniny idealnej Z_m^{id} (2.8) [[55]]:

$$Z_E = Z_m - Z_m^{id}, \tag{2.8}$$

Charakterystykę warstw wieloskładnikowych tworzonych na granicy faz gaz–ciecz można przeprowadzić za pomocą analizy wartości nadmiarowej powierzchni mieszania A_n, która jest opisana następującym równaniem (2.9) [26]:

$$A_n = A_{12\ldots i} - (X_1 A_1 + X_2 A_2 + X_i A_i), \tag{2.9}$$

gdzie: A_1, A_2 i A_i – oznaczają powierzchnię dostępną dla pojedynczej molekuły w warstwach jednoskładnikowych, natomiast $A_{12\ldots n}$ – odnosi się do powierzchni dostępnej dla pojedynczej molekuły w warstwach wieloskładnikowych. Nadmiarowa powierzchnia mieszania o wartości równej zero wskazuje na idealną mieszalność składników lub całkowity brak mieszalności w monowarstwie. Ponadto, jeżeli oddziaływania między cząsteczkami mają charakter odpychający, wówczas A_n przyjmuje wartości dodatnie. Z kolei ujemne wartości A_n sugerują istnienie silniejszych oddziaływań przyciągających między składnikami monowarstwy mieszanej w porównaniu do oddziaływań występujących w monowarstwach jednoskładnikowych. Dodatkowo, ujemne wartości mogą być również rezultatem efektów sterycznych, takich jak wbudowanie jednej cząsteczki w strukturę drugiej, prowadzące do powstania kompleksów.

Ponadto stopień oddziaływań pomiędzy składnikami monowarstwy można określić, wykorzystując nadmiarową energię swobodną mieszania Gibbsa (ΔG_e), wyrażoną za pomocą relacji opisanej w równania 3.0:

$$\Delta G_e = N \int_0^{\pi} A_e d\pi \tag{3.0}$$

gdzie: N – to liczba Avogadra.

Na podstawie obliczonej wartości całkowitej energii swobodnej mieszania Gibbsa (ΔG_m), możliwe jest przeprowadzenie analizy stabilności termodynamicznej wieloskładnikowych monowarstw. Relacja ta została wyrażona poprzez zależność 3.1:

$$\Delta G_m = \Delta G_e + \Delta G_{id} \tag{3.1}$$

gdzie: ΔG_{id} – oznacza idealną energię mieszania Gibbsa, którą można wyrazić jako zależność 3.2 bądź 3.3:

$$\Delta G_{id} = RT(X_1 lnX_1 + X_2 lnX_2) \tag{3.2}$$

$$\Delta G_{id} = RT[(X_1 + X_2) + ln(X_1 + X_2)] \tag{3.3}$$

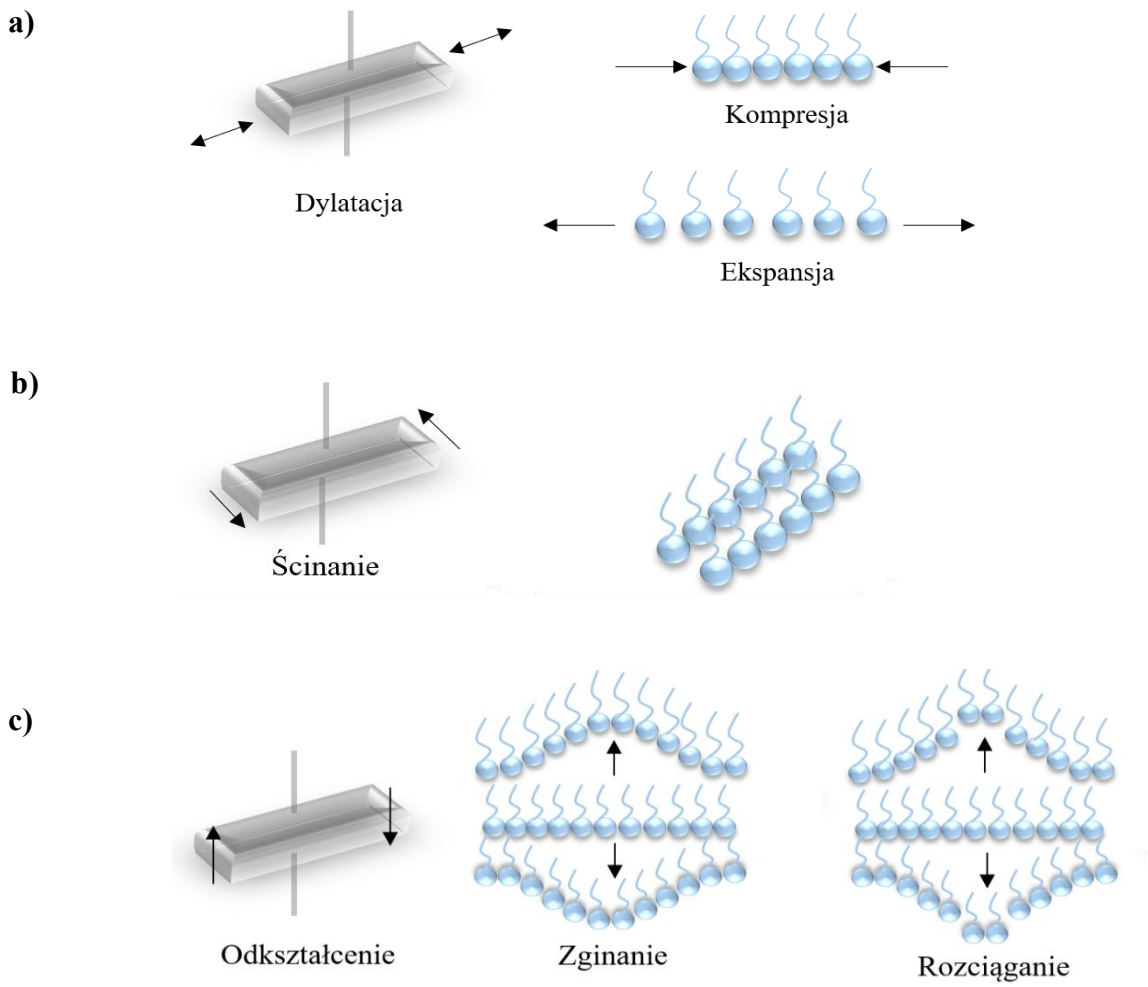
gdzie: R – to stała gazowa, a T – to temperatura [[56]].

I.1.4 Reologia międzyfazowa

W rozdziale I.1.3 wspomniano, że tworzenie warstwy międzyfazowej na granicy dwóch faz prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego σ, w porównaniu z jego wartością dla czystej fazy nośnej σ_0. Jednak samo napięcie międzyfazowe dostarcza jedynie statycznego, równowagowego opisu zachowania cząsteczek w obszarze międzyfazowym, co w wielu praktycznych zastosowaniach układów okazuje się niewystarczające. W rzeczywistości takie układy, zarówno w kontekście naukowym, jak i technologicznym, często poddawane są zewnętrznym oddziaływaniom mechanicznym, które mogą prowadzić do zmian ich rozmiaru lub kształtu [28]. Kluczowe znaczenie ma zrozumienie, jak granica faz reaguje na tego rodzaju mechaniczne zakłócenia, ponieważ nawet najprostsze deformacje mogą skutkować złożonymi odpowiedziami dynamicznymi, obejmującymi jednocześnie różne mechanizmy [57].

Jeśli zaburzenie wpływa wyłącznie na rozmiar powierzchni międzyfazowej, ale nie zmienia jej kształtu, reakcję układu opisuje się w kategoriach sprężystości i lepkości dylatacyjnej [29], [58]. Natomiast zmiana kształtu granicy faz przy zachowaniu jej całkowitej powierzchni wiąże się z właściwościami sprężystości i lepkości ścinania. Dodatkowo, w określonych warunkach naprężeń, powierzchnia międzyfazowa może ulegać deformacjom wykraczającym poza jej pierwotną płaszczyznę. Takie przekształcenia mogą prowadzić do przesunięcia monowarstwy lub jej fragmentów względem pozycji równowagowej, co skutkuje zjawiskami takimi jak: fałdowanie warstwy, wydzielanie materiału do wnętrza cieczy czy formowanie struktur wielowarstwowych [59]. Deformacje te, jeśli zachodzą w kierunku prostopadłym do powierzchni, są niwelowane przez siły wynikające z napięcia

międzyfazowego. Natomiast zaburzenia zachodzące w płaszczyźnie powierzchni (dylatacyjne i ścinające) są przywracane głównie przez gradienty napięcia międzyfazowego, powstające w wyniku różnic w stężeniu składników na powierzchni [60], [61]. Gradienty napięcia międzyfazowego mogą mieć różne źródła, w tym konwekcję adsorbowanych cząsteczek oraz niejednorodności w strukturze warstwy adsorpcyjnej. Ich tworzenie jest najczęściej wynikiem celowych modyfikacji właściwości granicy faz, na przykład poprzez modyfikację stężenia składników powierzchniowych, co bezpośrednio wpływa na napięcie międzyfazowe. To z kolei prowadzi do przepływów Marangoniego, które dążą do przywrócenia stanu równowagi [57]. Rysunek 9 ilustruje różne rodzaje deformacji, zarówno w płaszczyźnie powierzchni, jak i poza nią, jakie mogą wystąpić pod wpływem naprężeń mechanicznych w układach ciecz/ciecz.



Rysunek 9. Schemat różnych mechanizmów relaksacji powierzchniowej: (a), (b) wewnątrz płaszczyzny (dylatacja i ścinanie) oraz (c) poza płaszczyzną (zginanie i rozciąganie) (opracowanie własne).

Badanie reologii powierzchni międzyfazowych opiera się na zasadach mechaniki ośrodków ciągłych. W tym ujęciu zakłada się, że ruch cieczy w objętości można opisać za pomocą równań zachowania masy, pędu i energii, uwzględniając odpowiednie warunki sprzężenia. W tym kontekście tensor powierzchniowy Cauchy'ego γ_s, można wyrazić jako sumę dwóch składowych. Pierwsza z nich to energia powierzchniowa, odpowiadająca za koszt energetyczny wynikający z istnienia powierzchni międzyfazowej o określonej wielkości. Dostarcza ona informacji o procesach wpływających na koncentrację substancji na powierzchni oraz na napięcie międzyfazowe. Drugą składową stanowią naprężenia Marangoniego, które powstają w wyniku przestrzennych gradientów napięcia powierzchniowego [61], [62]. W efekcie tensor naprężeń powierzchniowych można sformułować zgodnie z poniższą zależnością 3.4:

$$\sigma_s = \sigma(\Gamma, T)\gamma_s + T_{i,j}, \tag{3.4}$$

gdzie: γ_s – oznacza jednostkowy tensor powierzchniowy, a σ – to napięcie powierzchniowe, które jest zmienną stanu zależną od koncentracji międzyfazowej oraz temperatury. Drugą składową tensora naprężeń międzyfazowych stanowi anizotropowy tensor, zwany również dodatkowymi naprężeniami międzyfazowymi T_{ij}, który opisuje energię niezbędną do deformacji granicy faz [63], [64]. Tensor naprężeń powierzchniowych można traktować jako symetryczny, drugiego rzędu tensor styczny, osadzony w trójwymiarowej przestrzeni. W przypadku układów o czysto lepkim charakterze, anizotropowy tensor można określić na podstawie modelu Boussinesqa–Scrivena [62]:

$$T_v = [(\kappa_s - \eta_s)\nabla_s \cdot v]\gamma_s + 2\eta_s D_s, \tag{3.5}$$

W powyższym wyrażeniu κ_s i η_s oznacza odpowiednio lepkość dylatacyjną i ścinania na powierzchni międzyfazowej. Operator ∇s odnosi się do gradientu powierzchniowego, v jest wektorem prędkości na granicy faz, a D_s reprezentuje tensor szybkości deformacji powierzchniowej [65]. Model Boussinesqa–Scrivena jest powszechnie stosowany do opisu właściwości reologicznych powierzchni międzyfazowych ciecz–ciecz, ponieważ większość z nich wykazuje charakter lepkosprężysty [66]. W przypadku układów o czysto sprężystych właściwościach anizotropowy tensor można określić za pomocą liniowego modelu sprężystego, zgodnie z poniższą zależnością 3.6 (ważną jedynie dla nieskończenie małych deformacji) [61]:

$$T_v = [(E_s - G_s)\nabla_s \cdot u]\gamma_s + 2G_s U_s, \tag{3.6}$$

gdzie: E_s oraz G_s – oznaczają odpowiednio sprężystość dylatacyjną i sprężystość ścinającą na powierzchni międzyfazowej, u to wektor przemieszczenia na granicy faz, a U_s to tensor nieskończonych odkształceń powierzchniowych [61]. Opis elastycznych układów pod wpływem większych naprężeń wymaga wprowadzenia tensora skończonych odkształceń. Możliwe jest to poprzez oddzielenie składników dylatacyjnych i ścinających w stresie elastycznym na powierzchni międzyfazowej, opisanym następującym wyrażeniem [67]:

$$T_e = \frac{E_S}{Y}\ln(Y)\gamma_s + \frac{G_S}{Y}\left(\frac{B_S}{Y} - \frac{1}{2}tr\left(\frac{B_S}{Y}\right)\gamma_s\right), \tag{3.7}$$

w którym deformacje są określane przez tensor odkształcenia powierzchniowego lewego Cauchy'ego–Greena B_s, a Y to względne odkształcenie powierzchni, czyli stosunek między chwilową powierzchnią międzyfazową, a powierzchnią międzyfazową w stanie referencyjnym. Połączenie dwóch skrajnych przypadków, tj. przypadku Newtonowskiego i quasi–liniowego neo–Hooke'a, jest kluczowe dla realistycznego opisu rzeczywistych układów, gdzie lepkość sprężysta odgrywa fundamentalną rolę [61].

I.1.4.1 Reologia dylatacyjna powierzchni międzyfazowych

Określenie, jak układy międzyfazowe reagują na dylatację, wiąże się z wyzwaniami eksperymentalnymi i teoretycznymi, które nie występują przy ocenie ich reakcji na naprężenia ścinające. Zastosowanie izotropowych naprężeń dylatacyjnych do układu, bez wpływu ścinania, jest szczególnie trudne do zrealizowania [61], [68]. Co więcej, zmiana powierzchni międzyfazowej prowadzi do zmiany koncentracji cząsteczek aktywnych powierzchniowo obecnych na granicy faz, co z kolei powoduje zmianę napięcia międzyfazowego. W przypadku rozpuszczalnych cząsteczek aktywnych powierzchniowo modyfikacja koncentracji może dodatkowo wiązać się z procesami wymiany, które obejmują transfer cząsteczek między układem, a objętością cieczy, co wprowadza dodatkowe procesy relaksacyjne do rozważań [61]. Tego rodzaju zjawiska są szczególnie istotne, gdy chodzi o układy ciecz/ciecz, w których obecne są cząsteczki aktywne powierzchniowo, a także w procesach związanych z rozpraszaniem, emulgowaniem lub formowaniem warstw, gdzie równowaga międzyfazowa może być dynamicznie zakłócona przez zmiany koncentracji cząsteczek na granicy faz.

W rzeczywistości zdolność cząsteczek powierzchniowo czynnych do dyfuzji między sąsiednimi fazami cieczy a układem oraz z układu do tych faz, prowadząca do modyfikacji powierzchni, może powodować zmiany napięcia powierzchniowego. Zmiany te są niwelowane przez przepływy Marangoniego, które mają na celu przywrócenie równowagi układu.

Zastosowanie niewielkiego, jednoosiowego zakłócenia mechanicznego do układu ciecz/ciecz prowadzi do niewielkiej zmiany powierzchni δA, co wywołuje czasową zmianę ciśnienia międzyfazowego o wielkości δπ. Zmiana ta silnie zależy od czasowej skali badania, co można przybliżyć następującą zależnością 3.8:

$$\delta\pi(t) = \pi(t) - \pi_0 = \frac{\delta\pi}{\delta t}\delta A = -E(t)u(t), \tag{3.8}$$

gdzie: u(t) oraz E(t) reprezentują czasową zależność odkształcenia kompresyjnego oraz modułu lepkosprężystego dylatacyjnego, natomiast π(t) i π_0 odnoszą się odpowiednio do zmian ciśnienia międzyfazowego w czasie oraz do początkowego ciśnienia międzyfazowego. Dzięki temu możliwe jest określenie czasowej ewolucji modułu lepkosprężystego dylatacyjnego według poniższego wzoru 3.9:

$$E(t) = -A\left(\frac{\delta\pi}{\delta A}\right)_T, \tag{3.9}$$

oraz odpowiadającego odkształceniu kompresyjnemu jako:

$$u(t) = \frac{\delta A}{A_0}. \tag{4.0}$$

Z perspektywy eksperymentalnej, pomiary reologii dylatacyjnej polegają na zastosowaniu naprężenia zależnego od czasu do układu oraz analizie zmiany napięcia międzyfazowego w funkcji czasu. Tego rodzaju pomiary pozwalają na ocenę stosunku pomiędzy czasową ewolucją napięcia międzyfazowego, a naprężeniem zależnym od czasu, co definiuje się jako złożony moduł lepkosprężysty dylatacyjny (zależność 4.1) [69]:

$$E(\omega) = \frac{\mathcal{F}(\Delta\alpha(t))}{\mathcal{F}(\Delta\ln(A(t))}, \tag{4.1}$$

gdzie: $\mathcal{F}$ – to funkcja transformacji Fouriera, Δα(t) to czasowa ewolucja napięcia międzyfazowego, A(t) to czasowa zmiana powierzchni, a ω to częstość kątowa. Złożony moduł można rozdzielić na składową rzeczywistą E_s i urojoną E_v, które odpowiadają odpowiednio modułom przechowywania i strat [69], [70]. Zakładając oscylacyjną deformację o małej amplitudzie i stałej częstotliwości ω, możliwe jest zdefiniowanie złożonego modułu lepkosprężystego dylatacyjnego jako sumę modułu strat, pozwalającego na obliczenie lepkości dylatacyjnej $\kappa_s = E_v/\omega$, i modułu przechowywania E_s definiującym sprężystość dylatacyjną:

$$E(\omega) = E_s(\omega) + iE_v(\omega) = E_s(\omega) + i\omega\kappa_s \ . \quad (4.2)$$

Należy podkreślić, że konstytutywne parametry lepkosprężyste $E_s(\omega)$ i $\omega\kappa_s$ są funkcjami częstotliwości, co oznacza, że dostarczają informacji o czasowej odpowiedzi układu na niewielkie zakłócenia powierzchni międzyfazowej, odgrywając kluczową rolę w badaniu dynamiki międzyfazowej filmów adsorpcyjnych. Definicja lepkosprężystego modułu dylatacyjnego międzyfazowego uwzględnia zmianę zastosowanego napięcia w wyniku stanu adsorpcji/desorpcji cząsteczek i struktury międzyfazowej. W związku z tym zmiany powierzchni międzyfazowej mogą prowadzić do różnych procesów relaksacyjnych, które mają różne charakterystyczne czasy, związane z mechanizmami przywracania równowagi układu po deformacji dylatacyjnej [[71], [72]]. Dla warstw cieczy w stanie równowagi lub gdy warstwy są zaburzone wzdłuż quasi–statycznej trajektorii ($\omega \rightarrow 0$), dylatacja międzyfazowa powoduje natychmiastową modyfikację koncentracji międzyfazowej ($\delta A/A = -\delta\Gamma/\Gamma$), co pozwala na określenie wartości granicznej modułu dynamicznego przy zerowej częstotliwości. Jest to tak zwany moduł statyczny, który jest równy sprężystości Gibbsa ε_0, określonej jako (4.3):

$$E_s(\omega \rightarrow 0) \rightarrow \varepsilon_0 = \Gamma\left(\frac{\delta\pi}{\delta\Gamma}\right), \quad (4.3)$$

Zatem, ta pozorna sprężystość może być uznana za wynik zmiany koncentracji międzyfazowej spowodowanej deformacją $\Gamma = 1/A$, co z kolei wpływa na napięcie międzyfazowe. Ta wielkość może być wyznaczona z względnego nachylenia izotermy równowagi [30].

Ostatnie lata przyniosły znaczący rozwój technik analitycznych służących do badania reologii powierzchniowej układów w obszarze międzyfazowym. Eksperymentalne i teoretyczne narzędzia reologii dylatacyjnej granic faz umożliwiają analizę mechanizmów wymiany materiału pomiędzy warstwą międzyfazową, a sąsiadującymi fazami płynnymi, a także procesów reorganizacji i migracji cząsteczek znajdujących się w jej obrębie [73], [74]. Charakterystyka dylatacyjnej odpowiedzi warstw międzyfazowych wymaga precyzyjnego doboru odpowiedniej techniki oraz optymalnych warunków eksperymentalnych. W celu oceny reakcji granic faz ciecz/ciecz na naprężenia dylatacyjne można wykorzystać różne techniki eksperymentalne, które charakteryzują się odmienną czułością oraz zakresem pomiarowym [74]. W praktyce wykorzystuje się kilka komplementarnych podejść: monowarstwy Langmuira z oscylującymi barierami, oscylującą kroplą, reologię ścinającą interfejsu, próby relaksacyjne po skoku powierzchni, a także techniki fal kapilarnych/rozpraszania oraz rezonansowe [74]. Metoda oscylujących barier polegająca na małoamplitudowej modulacji powierzchni

monowarstwy, prowadzonej przy ciągłej rejestracji ciśnienia powierzchniowego, służy do wyznaczania modułu sprężystości i lepkości dylatacyjnej warstwy międzyfazowej oraz do charakterystyki odpowiedzi granicy faz na wymuszenie dylatacyjne. W połączeniu z metodami o charakterze falowym i rezonansowym uzyskuje się szeroki zakres częstości (≈10^3–10^6 Hz), co pozwala analizować dynamikę od powolnych reorganizacji strukturalnych po procesy ultraszybkie [31], [36].

I.1.4.2 Metoda oscylujących barier

W badaniach reologicznych międzyfazowych monowarstw Langmuira często wykorzystuje się metodę oscylujących barier. Podczas eksperymentu rejestrowane są zmiany ciśnienia powierzchniowego, które są efektem wprowadzenia barier w ruch oscylacyjny [75], [76]. Oscylacja powierzchni monowarstwy Langmuira powoduje harmoniczną perturbację o określonej amplitudzie, generowaną przez bariery, przy kontrolowanej częstotliwości kątowej [30], [76]:

$$A(t) = A_0\big(1 + \Delta u sin(\omega t + \varphi_u)\big), \tag{4.4}$$

gdzie: A_0 – to średnia powierzchnia dostępna dla pojedynczej cząsteczki w chwili wzrostu ciśnienia powierzchniowego, $\Delta u = \Delta A/A_0$ to amplituda względnej deformacji powierzchniowej, $u(t) = (A(t) - A_0)/A_0$, $n = 2\pi v$ – oznacza częstotliwość kątową, a φ_u uwzględnia możliwą fazę początkową. Odpowiedź na odkształcenie to różnica między stanem równowagi π_0 a chwilową wartością ciśnienia powierzchniowego $\pi(t)$, wyrażoną jako $\sigma(t) = \pi_0 - \pi(t)$, mierzoną za pomocą płytki Willhelmy'ego i monitorowaną w funkcji czasu. Dla niewielkich odkształceń odpowiedź $\sigma(t)$ wykazuje przebieg sinusoidalny, z tą samą częstotliwością:

$$\sigma(t) = \Delta\sigma \sin(\omega t + \varphi_\pi), \tag{4.5}$$

gdzie $\Delta\sigma$ to amplituda naprężenia, a φ_π to przesunięcie fazowe uwzględniające ewentualny lepki charakter warstwy. Dla oscylacji o małej amplitudzie naprężenie jest proporcjonalne zarówno do odkształcenia (składnik elastyczny), jak i do szybkości odkształcenia du/dt (składnik lepkościowy). W związku z tym, naprężenie $\sigma(t)$ można zapisać w postaci zależności od elastyczności dylatacyjnej E oraz lepkości dylatacyjnej κ_s (4.6):

$$\sigma(t) = Eu + \kappa \frac{du}{dt}. \tag{4.6}$$

Moduł lepkosprężysty powierzchni E oraz faza φ złożonego dylatacyjnego modułu lepkosprężystego mogą być wyrażone jako funkcje zmierzonych wielkości Δσ, Δu, φ_u oraz φ_π dla różnych częstotliwości (4.7) [75], [77]:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta u}, \tag{4.7}$$

Dylatacyjna reologia międzyfazowa może być analizowana przy zastosowaniu różnego typu odkształceń takich jak: przejściowe lub harmoniczne zmiany powierzchni. Zatem równanie 3.9 przedstawia zależność na moduł lepkosprężysty E.

I.1.5 Zastosowanie monowarstw Langmuira w badaniach naukowych

W ostatnich latach dynamicznie rozwijają się badania interdyscyplinarne, łączące różne dziedziny nauki takie jak: medycyna, farmacja, nanotechnologia, inżynieria materiałowa, fizykochemia czy technologia żywności. Dzięki temu możliwe jest skuteczniejsze rozwiązywanie złożonych problemów badawczych. Choć metoda monowarstw Langmuira ma niemal stuletnią historię, nadal pozostaje niezastąpionym modelem dwuwymiarowym 2D do analizy struktury i uporządkowania cząsteczek na granicy faz gaz–ciecz. Jej zastosowania obejmują szeroki zakres – od badań modelowych błon komórkowych i reologii międzyfazowej po nanotechnologię oraz optoelektronikę molekularną [22], [78], [79].

Monowarstwy Langmuira są uznawane za doskonałe struktury do badań modelowych błon biologicznych. Wykazano, że rzeczywiste błony komórkowe oraz monowarstwy Langmuira, w których fosfolipidy są sprężone do ciśnienia powierzchniowego ~32,5 $mN \cdot m^{-1}$, charakteryzują się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi [78], [79]. Z tego względu technika Langmuira stanowi nieocenione narzędzie w badaniach farmaceutycznych i medycznych, umożliwiając analizę interakcji składników błon biologicznych z cząsteczkami aktywnymi, w tym substancjami leczniczymi. Pozwala to na lepsze zrozumienie procesów związanych z transportem leków oraz dynamiką błon. Znaczący wkład w rozwój badań nad modelowymi błonami komórkowymi wniosły prace Seoane i współpracowników oraz Hąc–Wydro i Wydro, którzy analizowali oddziaływania międzycząsteczkowe oraz wpływ poszczególnych składników na zachowanie wytworzonej błony. Skupili się oni na analizie interakcji pomiędzy kwasami tłuszczowymi, cholesterolem oraz fosfolipidami, co pozwoliło na określenie zależności między składnikami i wniesienie cennej wiedzy dotyczącej powstawania oraz funkcjonowania błon komórkowych. W efekcie przyczyniło się to do optymalizacji

i projektowania nowoczesnych systemów, np. do dostarczania leków [1], [80], [81], [82]. Dodatkowo Jurak i współpracownicy potwierdzili wszechstronność zastosowań warstw Langmuira w naukach biomedycznych, badając oddziaływania między fosfolipidami, immunosupresantami oraz przeciwutleniaczami [83]. Wcześniejsze badania wykazały, że lauryl galusan wpływa na właściwości błon biologicznych, co podkreśla znaczenie przeciwutleniaczy w strukturach błon komórkowych [84]. Zastosowanie modeli błon biologicznych w badaniach medycznych znajduje odzwierciedlenie w pracach analizujących wpływ tokoferolu na skuteczność terapeutyczną kwasu ursolowego, stosowanego w farmacji. Badania wykazały, że substancje te wykazują odmienne powinowactwo do składników błon, przy czym kwas ursulowy szczególnie silnie oddziałuje z fosfatydyloglicerolem, co prowadzi do separacji fazowej i powstawania mikrodomen. To odkrycie wyjaśnia obniżoną efektywność terapeutyczną kwasu ursolowego w obecności tokoferolu [85]. Technika Langmuira znajduje również zastosowanie w badaniach nad mechanizmami agregacji białek związanych z chorobą Alzheimera. Analiza patologicznych złogów białek beta–amyloidu oraz tau wykazała, że technika monowarstw Langmuira może być cennym narzędziem w badaniach nad interakcjami lipidowo–białkowymi, co ma kluczowe znaczenie w poszukiwaniu nowych strategii terapeutycznych [86].

Badania z wykorzystaniem metody monowarstw Langmuira są również prowadzone w zakresie reologii międzyfazowej. Reologia międzyfazowa zyskuje znaczące zainteresowanie dzięki swojej zdolności dostarczania informacji na temat właściwości mechanicznych oraz dynamiki cienkich warstw na granicach cieczy w warunkach dynamicznych. Monowarstwy tworzone przez białka, lipidy oraz inne związki powierzchniowo czynne wykazują unikalne właściwości, które mogą wpływać na stabilność i funkcjonalność różnych systemów biologicznych i technologicznych. Badanie właściwości reologicznych tych monowarstw pozwala na lepsze zrozumienie złożonych procesów, takich jak stabilność błon czy emulsifikacja. Jednym z pierwszych doniesień dotyczących badań monowarstw Langmuira w warunkach dynamicznych jest praca Brooks'a i współpracowników, którzy opracowali i wprowadzili reometr napięcia międzyfazowego do badania przejść reologicznych monowarstwy na granicy gaz/ciecz. Ich badania koncentrowały się na pomiarze naprężenia i odkształcenia w warstwach Langmuira, rzucając nowe światło na właściwości mechaniczne warstw powierzchniowych w warunkach dynamicznych. Praca ta dostarczyła ważnych informacji na temat wpływu sił zewnętrznych na zachowania cienkich warstw i stała się fundamentem dla przyszłych badań nad mechaniką filmów powierzchniowych [87]. Z kolei w pracach Grasso i współpracowników przedstawiono metodę przekształcenia wanny

Langmuira w reometr napięcia międzyfazowego, co umożliwiło bezpośredni pomiar modułu kompresji i ścinania monowarstwy Langmuira. Ta innowacja znacząco poprawiła możliwość analizy mechanicznych właściwości cienkich warstw, oferując nowe perspektywy ich zastosowań. Dodatkowo, połączenie reologii międzyfazowej z bezpośrednim obrazowaniem monowarstw poszerzyło interpretację odpowiedzi badanych układów. Przykładem są badania wpływu fibrynogenu na monowarstwy fosfolipidowe, które ujawniły tworzenie struktur sieciowych w monowarstwach, dostarczając kluczowych informacji na temat interakcji molekularnych między lipidami a białkami [88]. W badaniach przedstawionych przez Orsi i współpracowników zbadano równowagowe i nierównowagowe dynamiki warstw molekularnych azopolimerów unoszących się na wodzie, pod wpływem bodźców zewnętrznych, takich jak światło czy siły ścinające. Wyniki tych badań podkreślają potencjał filmów azopolimerowych do zastosowań w materiałach reagujących na światło, zaawansowanych powłokach oraz innych aplikacjach, w których wymagane jest dynamiczne sterowanie właściwościami filmów [89]. Dodatkowo, badania Noskova i Bykova skupiające się na właściwościach mechanicznych monowarstw zawierających mikro i nanocząsteczki na granicy ciecz–ciecz, wykazały potencjał nanomateriałów w stabilizacji oraz modyfikacji struktury monowarstw Langmuira [37]. Natomiast w pracy Caruso i współpracowników przedstawiono badania właściwości reologicznych monowarstw beta–amyloidu Langmuira, porównując je z właściwościami peptydu melittyny. Ich badanie skupiło się na zachowaniu mechanicznym monowarstw amyloidu na granicy powietrze–woda, dostarczając wglądu w właściwości lepkosprężyste tych układów. Porównanie z monowarstwami peptydu melittyny pomogło uwypuklić odrębne właściwości reologiczne fibryli amyloidu, które są istotne dla zrozumienia chorób związanych z amyloidem oraz materiałów i zastosowań biomedycznych [90].

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój elektroniki i optoelektroniki molekularnej, z wyraźnym naciskiem na miniaturyzację. Prace badawcze koncentrują się na zastępowaniu nieorganicznych warstw aktywnych, wykorzystywanych w urządzeniach takich jak tranzystory polowe OFET, wyświetlacze OLED czy ogniwa fotowoltaiczne OPC, warstwami organicznymi. Celem tych badań jest opracowanie technologii umożliwiających produkcję cienkich i elastycznych urządzeń o specyficznych właściwościach, które można zaprojektować poprzez modyfikację struktury molekuł stanowiących warstwy aktywne. Dynamiczny rozwój tych dziedzin pociąga za sobą potrzebę poszukiwania nowych materiałów oraz nowoczesnych metod wytwarzania ultracienkich warstw organicznych. Wśród nich wyróżnia się techniki bazujące na monowarstwie Langmuira, takie jak metoda Langmuira-

Blodgett oraz Langmuira-Schaefera, polegające na przeniesieniu monowarstwy Langmuira na podłoże stałe. Przykładowo, w badaniach Hussaina i Bhattacharjee przedstawiono technikę Langmuira–Blodgetta jako metodę wytwarzania cienkowarstwowych układów wykorzystywanych w elektronice molekularnej [91]. Autorzy podkreślają, że układy te mogą być stosowane w różnych urządzeniach takich jak: tranzystory, sensory czy elementy pamięci, oferując unikalne zalety w kontrolowaniu struktury materiałów na poziomie molekularnym. Z kolei Fang i współpracownicy wykazali, że technika Langmuira–Blodgetta może zostać wykorzystywana w konstrukcji baterii i superkondensatorów, gdzie precyzyjne tworzenie cienkowarstwowych struktur, co może znacząco poprawić efektywność i pojemność urządzeń do przechowywania energii [92]. Natomiast Zhang i współpracownicy badając układy na poziomie pojedynczych molekuł, wskazują na potencjał elektroniki molekularnej i optoelektroniki. Podkreślają unikalne właściwości układów pojedynczych molekuł, które mogą prowadzić do rozwoju nowatorskich urządzeń elektronicznych o zastosowaniach w wysoko miniaturyzowanych technologiach [93]. Prace Agina i współpracowników przedstawiają z kolei zastosowanie organicznych monowarstw półprzewodnikowych wytworzonych za pomocą techniki Langmuira. Ich badania koncentrują się na stosowaniu tych monowarstw w urządzeniach optoelektronicznych, takich jak wyświetlacze i detektory światła, gdzie właściwości luminescencyjne użytych materiałów mogą poprawić wydajność urządzeń [94].

Badania metodą Langmuira, prowadzone są również w kontekście związków obecnych w żywności, takich jak kwasy tłuszczowe, białka, fosfolipidy czy naturalne przeciwutleniacze. Dotyczą one przede wszystkim charakterystyki i analizy modelowych układów jedno-, dwu- lub trójskładnikowych, jednak brakuje doniesień na temat bardziej złożonych systemów, takich jak oleje roślinne. W badaniach Elderdfiego i Sikorskiego szczegółowo opisane zostały interakcje białek i lipidów w monowarstwach Langmuira, ze wskazaniem roli tej techniki w badaniu zachowań kompleksów białkowo–lipidowych w zmieniających się warunkach [95]. Ich praca dostarcza cennych informacji na temat interakcji molekularnych w warstwach lipidowych, które mają kluczowe znaczenie w zrozumieniu mechanizmów biologicznych, w których te struktury uczestniczą. Ponadto, Krajewska, Dopierała i Prochaska zbadały interakcje między lipidami i białkami w monowarstwach Langmuira, koncentrując się na wpływie składu lipidowego na stabilność i funkcje białek [20]. Z kolei Teo i Misran przedstawili badania dotyczące interakcji α–tokoferolu z kwasami tłuszczowymi oraz polioksyloowanymi fosfolipidami w monowarstwach Langmuira [18]. Ich badania pozwalają lepiej zrozumieć zachowania tych związków w kontrolowanych warunkach, co ma istotne

znaczenie dla oceny stabilności i funkcjonalności substancji lipofilowych w systemach biologicznych oraz żywności. Szeroką charakterystykę struktury monowarstw nienasyconych kwasów tłuszczowych w obszarze międzyfazowym przeprowadzili Fidalgo Rodríguez i współpracownicy. Autorzy szczególnie analizowali sposób, w jaki kwasy tłuszczowe orientują się podczas kompresji oraz wpływ tej struktury na właściwości powierzchniowe monowarstwy [19].

I.2. Oleje roślinne

Oleje roślinne to złożone mieszanki różnych składników, w tym kwasów tłuszczowych, które stanowią od 95 do 98% ich składu, a także tokochromanoli, steroli, karotenoidów, związków fenolowych oraz fosfolipidów, których zawartość wynosi od 2 do 5% [15]. Tłuszcze roślinne pełnią ważną funkcję w diecie, dostarczając organizmowi energię, nienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy A, D, E, K oraz inne cenne związki bioaktywne [16]. Mają one szczególne znaczenie dla funkcji fizjologicznych, wspierając wzrost i rozwój organizmu, a także pełnią rolę składników błon komórkowych oraz nośników związków rozpuszczalnych w tłuszczach. Oprócz wartości odżywczej, oleje roślinne wpływają na smak, konsystencję i charakter produktów spożywczych [17].

W ostatnich latach zauważa się rosnące zainteresowanie prozdrowotnym podejściem do żywienia, co prowadzi do zmiany nawyków żywieniowych. Zasady zdrowego żywienia przyczyniły się do ograniczenia spożycia nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA), takich jak kwas palmitynowy (C16:0), oraz do wzrostu spożycia kwasów tłuszczowych jedno– (MUFA) i wielonienasyconych (PUFA) [96]. Choć ludzki organizm potrafi wytwarzać większość potrzebnych mu kwasów tłuszczowych, wyjątek stanowią kwas linolowy (C18:2, n–6) oraz α–linolenowy (C18:3, n–3), których organizmy ssaków nie potrafią syntetyzować z powodu braku odpowiednich enzymów. Z tego powodu muszą być one dostarczane z pożywieniem i nazywane są niezbędnymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi [97]. W trakcie planowania zbilansowanej diety należy jednak pamiętać, by stosunek kwasów n–3 do n–6 wynosił od 1:5 do 1:10, ponieważ nadmiar kwasów n–6 może negatywnie wpływać na zdrowie i prowadzić do rozwoju różnych chorób [16], [98]. Warto zauważyć, że oleje roślinne są wykorzystywane nie tylko w branży spożywczej, ale także w branży kosmetycznej, farmaceutycznej i przy produkcji biopaliw [99].

W latach 2024/2025 roku globalna produkcja olejów roślinnych szacowana była na około 232–234 miliony ton, co oznacza dalszy wzrost w porównaniu z poprzednimi latami oraz utrzymującą się tendencję wzrostową światowego rynku tłuszczów roślinnych [100]. Produkcja

najważniejszych olejów roślinnych w 2025 roku przedstawiała się następująco: olej palmowy – około 81–82 miliony ton, co stanowi około 35% całkowitej światowej produkcji olejów roślinnych, olej sojowy – około 64–65 milionów ton, olej rzepakowy – około 34 miliony ton, natomiast olej słonecznikowy – około 22 miliony ton [100], [101], [102]. Zauważalny jest także wzrost zainteresowania alternatywnymi olejami roślinnymi, takimi jak olej kokosowy, bawełniany, arachidowy, lniany oraz oliwa z oliwek, jednak ich łączna produkcja nadal stanowi znacznie mniejszy udział w porównaniu do głównych olejów roślinnych. Największymi producentami i eksporterami oleju palmowego pozostają Indonezja i Malezja, których produkcja w 2025 roku wynosiła odpowiednio około 48 milionów ton oraz 32 miliony ton [100], [103]. Ponadto globalna konsumpcja olejów jadalnych w dalszym ciągu wykazuje wyraźną tendencję wzrostową. Prognozuje się, że w 2026 roku światowe zużycie olejów roślinnych przekroczy 235 milionów ton, co wynika z rosnącego zapotrzebowania zarówno w sektorze spożywczym, jak i przemysłowym. Szacuje się, że około 68–70% całkowitej konsumpcji przeznaczane będzie na sektor spożywczy, natomiast 29–31% wykorzystywane będzie w zastosowaniach przemysłowych, w tym przede wszystkim w produkcji biopaliw oraz oleochemikaliów. Mniej niż 1% globalnej produkcji olejów roślinnych wykorzystywane będzie w produkcji pasz [103], [104]. Wzrost zapotrzebowania na oleje roślinne spowodował zwiększone zainteresowanie alternatywnymi roślinami, których oleje wyróżniają się niską zawartością SFA oraz wysoką zawartością MUFA i PUFA. Skład chemiczny olejów roślinnych jest bardzo zróżnicowany i zależy od wielu czynników. Najistotniejsze z nich to gatunek oraz odmiana rośliny, z której pochodzi olej, jej stopień dojrzałości, a także warunki atmosferyczne i agrotechniczne panujące podczas uprawy. Na skład wpływają również jakość surowca, metoda pozyskiwania oleju oraz procesy oczyszczania, jakim olej jest poddawany.

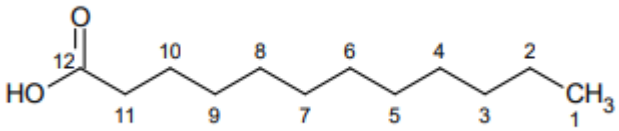
I.2.1 Skład chemiczny olejów roślinnych

I.2.1.1 Kwasy tłuszczowe

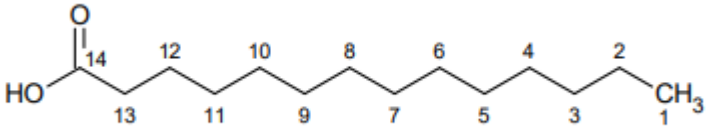
Triacyloglicerole (TAG) to estry glicerolu i wyższych kwasów tłuszczowych [105]. Kwasy tłuszczowe wchodzące w skład triacylogliceroli różnią się długością łańcucha węglowego, położeniem (*cis–trans*) oraz liczbą wiązań podwójnych. Ze względu na liczbę tych wiązań kwasy tłuszczowe dzielimy na SFA (brak wiązań podwójnych), MUFA (jedno wiązanie podwójne) oraz PUFA (od dwóch do sześciu wiązań podwójnych) (rysunek 10). Wiązania podwójne w łańcuchu kwasu tłuszczowego sprawiają, że są one bardziej podatne na reakcje rodnikowe, co wpływa na stabilność oksydacyjną olejów.

Kwasy nasycone SFA

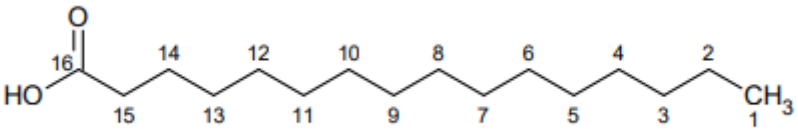
kwas laurynowy C12:0



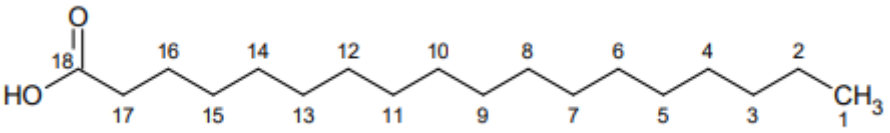
kwas mirystynowy C14:0



kwas palmitynowy C16:0

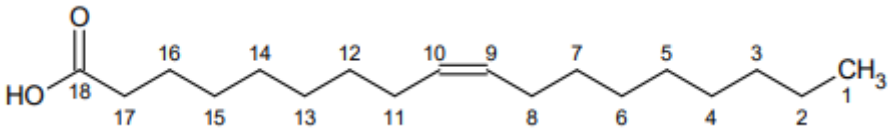


kwas stearynowy C18:0



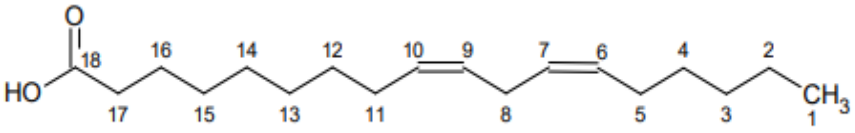
Kwasy jednonienasycone MUFA

kwas oleinowy C18:1, n–9

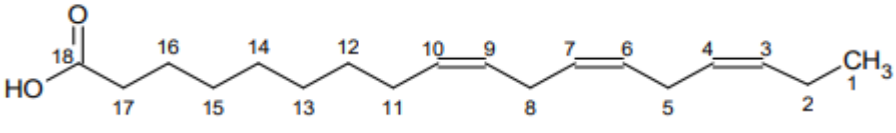


Kwasy wielonienasycone PUFA

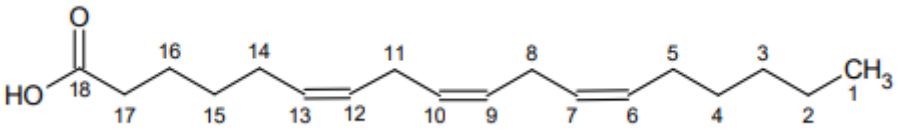
kwas linolowy C18:2, n–6



kwas α–linolenowy C18:3, n–3



kwas γ–linolenowy C18:3, n–6



Rysunek 10. Struktury przykładowych kwasów tłuszczowych [99], [106].

Kwasy tłuszczowe można także klasyfikować według położenia pierwszego wiązania podwójnego względem metylowego końca łańcucha węglowego. Większość kwasów tłuszczowych w olejach jadalnych należy do rodziny n–3, n–6 i n–9, ale spotyka się również kwasy o strukturze n–7 i n–12. Do najliczniej występujących kwasów tłuszczowych w olejach zalicza się kwas oleinowy (18:1, n–9, obecny np. w oleju z orzechów laskowych w 85%, oliwie z oliwek w 68% czy oleju rzepakowym w 46–55%) oraz kwas linolowy (18:2, n–6, obecny np. w oleju słonecznikowym czy oleju z nasion czarnuszki). W mniejszych ilościach występuje kwas linolenowy (18:3, n–3, w oleju lnianym), stearynowy (18:0, w oleju sezamowym), palmitynowy (16:0, w oleju z miąższu palmy oleistej), mirystynowy (C14:0, w oleju kokosowym) oraz laurynowy (C12:0, w oleju kokosowym i oleju z palmy oleistej). Rzadziej występującym kwasem jest kwas γ–linolenowy (18:3, n–6, obecny w oleju z nasion ogórecznika) [105], [106].

I.2.1.2 Związki bioaktywne

Tokochromanole to grupa związków rozpuszczalnych w tłuszczach, będących pochodnymi tokolu, które pełnią funkcję aktywnych form witaminy E, różniące się strukturą chemiczną oraz aktywnością biologiczną [107]. Wszystkie te związki mają wspólną cechę, obecność hydrofilowego pierścienia chromanolowego oraz hydrofobowego łańcucha bocznego, zbudowanego z jednostek izoprenoidowych . W zależności od budowy łańcucha bocznego wyróżnia się tokoferole, które posiadają nasycony łańcuch, oraz tokotrienole z nienasyconym łańcuchem bocznym [108]. Każda z tych form występuje w czterech wariantach: α–, β–, γ– i δ–, różniących się liczbą i rozmieszczeniem grup metylowych w pierścieniu chromanolowym [107]. Witamina E pełni kluczową rolę jako przeciwutleniacz, neutralizując wolne rodniki i reaktywne formy tlenu, co pomaga chronić organizm przed stresem oksydacyjnym [109]. Dzięki temu może ograniczać ryzyko wystąpienia chorób przewlekłych, takich jak schorzenia układu sercowo–naczyniowego czy nowotwory [110]. Zawartość tokoferoli w olejach roślinnych zależy od gatunku rośliny i może wahać się w szerokich granicach. W α–tokoferol bogaty jest olej słonecznikowy, natomiast olej sojowy zawiera głównie γ– i δ–tokoferol, a oliwa z oliwek charakteryzuje się wysoką zawartością α– i δ–tokoferolu[111], [112] .

Kolejną grupą związków wchodzących w skład olejów roślinnych są sterole roślinne, znane również jako fitosterole, które są naturalnymi związkami chemicznymi występującymi w roślinach i pełnią funkcję analogiczną do cholesterolu w organizmach zwierzęcych [113]. Syntetyzowane przez rośliny, fitosterole są kluczowe dla stabilności błon komórkowych,

szczególnie w regulowaniu ich płynności w warstwie powierzchniowej [114]. Sterole roślinne mają strukturę alkoholową, składającą się z 28 lub 29 atomów węgla, charakteryzującą się szkieletem cyklopentanoperhydrofenantrenu oraz łańcuchem bocznym przy węglu C17 [115]. Różnice w budowie tego łańcucha, takie jak obecność grup metylowych, etylowych i wiązań podwójnych, dzielą sterole roślinne na trzy główne grupy: sterole Δ^5, zawierające podwójne wiązanie między C5 i C6, Δ^7–sterole, które mają wiązanie podwójne między C7 i C8, ale występują rzadziej w przyrodzie, oraz stanole, będące nasyconymi sterolami, pozbawionymi podwójnych wiązań [116]. Oleje roślinne są jednym z najbogatszych źródeł fitosteroli, a ich zawartość zależy od gatunku rośliny [117]. W większości olejów roślinnych sterole stanowią główną frakcję substancji niezmydlających, a ich zawartość waha się od 400 do 800 mg na 100 g oleju [118]. Najczęściej występujące fitosterole to β–sitosterol (50–65% całkowitej zawartości fitosteroli), kampesterol (10–40%) oraz stigmasterol (1–35%) [119]. Przykładowo, olej lniany zawiera około 233 mg steroli na 100 g, oliwa z oliwek 256 mg/100 g, olej słonecznikowy 325 mg/100 g, a olej rzepakowy aż 769 mg/100 g [120]. Warto dodać, że proces rafinacji prowadzi do utraty około 17% fitosteroli, zmniejszając wartość odżywczą olejów [121].

Karotenoidy i chlorofile to pigmenty rozpuszczalne w tłuszczach, obecne we wszystkich olejach roślinnych [122]. Karotenoidy, które są związkami polienowymi zbudowanymi z jednostek izoprenoidowych, charakteryzują się długim centralnym łańcuchem sprzężonych wiązań podwójnych, co nadaje im zdolność pochłaniania światła [123]. W zależności od stopnia uwodornienia, struktury cyklicznych form na końcach łańcucha i obecności grup tlenowych, karotenoidy różnią się między sobą [124]. W olejach roślinnych najczęściej występują β–karoten, likopen, γ–karoten i α–karoten [125]. Ich główną funkcją jest zapobieganie procesom utleniania w olejach poprzez neutralizowanie wolnych rodników i dezaktywację tlenu singletowego, co hamuje procesy autooksydacyjne [126].

Chlorofile to związki metaloporfirynowe składające się z czterech pierścieni pirolowych z centralnie umieszczonym atomem magnezu [127]. Chlorofile odpowiadają za absorpcję światła w procesie fotosyntezy, zwłaszcza w czerwonym i fioletowym zakresie widmowym [128]. W obecności światła pełnią rolę fotosensybilizatorów, a w ciemności działają jako przeciwutleniacze, chroniąc rośliny przed stresem oksydacyjnym [129]. Działanie czynników zewnętrznych, takich jak światło czy wodoronadtlenki, może prowadzić do rozkładu chlorofili, przez co tracą swoje właściwości [130]. W olejach rafinowanych zawartość chlorofili jest znikoma [131]. Karotenoidy i chlorofile pełnią odmienne role w stabilności olejów. Karotenoidy działają jako antyoksydanty i wygaszacze tlenu singletowego, ograniczając

fotoutlenianie. Chlorofile natomiast, ze względu na właściwości fotosensybilizujące, w obecności światła mogą przyspieszać utlenianie lipidów, przez co są w olejach składnikiem niepożądanym. Stąd w praktyce technologicznej dąży się do redukcji zawartości chlorofilu w olejach oraz zapewnienie odpowiednich warunków przechowalniczych ograniczających dostęp światła [132].

Związki fenolowe stanowią grupę cząsteczek zawierających przynajmniej jeden pierścień aromatyczny oraz jedną grupę hydroksylową, które pełnią funkcje metabolitów wtórnych obecnych praktycznie we wszystkich olejach roślinnych [133]. Związki te można sklasyfikować na kwasy fenolowe, flawonoidy, stilbeny i lignany [134]. Odgrywają one istotną rolę w utrzymaniu stabilności oksydacyjnej olejów roślinnych [135]. Całkowita zawartość wolnych fenoli znacznie różni się w zależności od źródła oleju, warunków uprawy roślin, metod przetwarzania oraz technik ekstrakcji stąd stężenie fenoli w olejach roślinnych może zmieniać się w szerokich granicach (od 0,4 mg/kg do 59 300,0 mg/kg,). Wyjątkowo wysoką ich zawartością wyróżniają się olej kokosowy (59 300,0 mg/kg), olej z pestek Torreya grandis (12 630,0 mg/kg), olej z pestek perilli (11 090,0 mg/kg), olej z otrąb ryżowych (10 220,0 mg/kg) oraz olej z pestek granatu (9000,0 mg/kg) [135], [136], [137], [138], [139].

Fosfolipidy to organiczne związki o strukturze amfifilowej, gdzie cząsteczka glicerolu jest połączona z dwiema resztami kwasów tłuszczowych – jedną nasyconą, a drugą nienasyconą [140]. Dodatkowo fosfolipidy zawierają resztę kwasu fosforowego, która jest związana z polarną grupą, taką jak cholina, seryna, etanoloamina lub inozytol [141]. W olejach roślinnych fosfolipidy stanowią zazwyczaj 0,1% do 3,0% całkowitej masy [142]. W zależności od grup funkcyjnych, dzieli się je głównie na: fosfatydylocholinę, fosfatydyloetanolaminę, fosfatydyloglicerol, fosfatydyloinozytol, fosfatydyloserynę, kwas fosfatydowy, lizofosfatydylocholinę oraz ich acylowe pochodne [141]. Fosfolipidy wspomagają rozpraszanie cząstek stałych w wodzie oraz poprawiają teksturę systemów wielofazowych [143]. Są szeroko stosowane jako suplementy diety i emulgatory, mające kluczowe znaczenie technologiczne.

Oprócz wymienionych powyżej bioaktywnych związków, niektóre oleje roślinne zawierają także inne cenne składniki odżywcze. Przykładem są polifenole zielonej herbaty obecne w oleju kameliowym, gamma–oryzanol w oleju z otrąb ryżowych, lignany w oleju lnianym czy resweratrol w oleju arachidowym [144].

I.2.2 Stabilność oksydacyjna olejów roślinnych

Stabilność oksydacyjna olejów definiuje ich odporność na procesy utleniania zachodzące podczas przechowywania i obróbki technologicznej [145]. Jest ona określana jako

czas potrzebny do osiągnięcia krytycznego punktu utlenienia, manifestującego się istotnymi zmianami sensorycznymi lub gwałtowną intensyfikacją reakcji oksydacyjnych [146]. Odgrywa kluczową rolę w ocenie jakości i trwałości olejów, gdyż procesy utleniania prowadzą do powstawania lotnych produktów degradacji o niskiej masie cząsteczkowej, co skutkuje niepożądanymi zmianami organoleptycznymi, w tym utraty walorów smakowo–zapachowych [147], [148]. Ponadto procesy oksydacyjne inicjują redukcję zawartości składników odżywczych i bioaktywnych, a także syntezę potencjalnie toksycznych produktów, co bezpośrednio wpływa na wartość odżywczą, bezpieczeństwo zdrowotne oraz stabilność olejów spożywczych, ograniczając przydatność żywności do spożycia. Degradacja lipidów na skutek utleniania stanowi jeden z głównych czynników determinujących obniżenie jakości żywności oraz destabilizację systemów biologicznych [149]. Procesy oksydacyjne mogą również zachodzić w organizmach żywych jako efekt metabolizmu tlenowego bądź ekspozycji na egzogenne czynniki utleniające. Utlenianie lipidów *in vivo* prowadzi do destrukcyjnych zmian na poziomie komórkowym i jest ściśle powiązane z patomechanizmami licznych schorzeń, w tym przewlekłych stanów zapalnych, miażdżycy, procesów nowotworowych oraz starzenia organizmu [150], [151].

Lipidy wykazują wysoką podatność na procesy oksydacyjne w obecności układów katalitycznych, takich jak: promieniowanie UV, podwyższona temperatura, enzymy, jony metali przejściowych, metaloproteiny oraz mikroorganizmy. W wyniku ich działania dochodzi do wieloetapowych reakcji autooksydacji, fotooksydacji, utleniania termicznego i enzymatycznego, w których istotną rolę odgrywają wolne rodniki oraz inne reaktywne formy tlenu. Spośród wymienionych mechanizmów dominującą ścieżką degradacji lipidów jest autooksydacja, definiowana jako spontaniczna reakcja lipidów z tlenem atmosferycznym, przebiegająca w formie kaskadowej reakcji łańcuchowej [152]. Proces utleniania lipidów na początkowym etapie przebiega stosunkowo wolno, aż do momentu gwałtownego wzrostu po zakończeniu fazy indukcji [146]. Reakcję tą inicjuje obecność odpowiednich czynników lub katalizatorów, które zostały opisane przez Schaicha [153]. Choć mechanizm inicjacji nie został jeszcze w pełni wyjaśniony, przypuszcza się, że polega on na oderwaniu atomu wodoru od cząsteczki lipidu, co wiąże się z powstawaniem wolnych rodników. Najbardziej podatne na ten proces są atomy wodoru związane z węglem sąsiadującym z wiązaniem podwójnym, ponieważ energia wiązania C–H jest w tym przypadku niższa. Według danych przedstawionych przez Ohloffa, energia dysocjacji atomu wodoru różni się w zależności od rodzaju związku chemicznego [154]. Najmniej energii wymaga oderwanie wodoru bisalilowego w PUFA, nieco więcej w przypadku wodoru alilowego, natomiast największa energia jest wymagana do

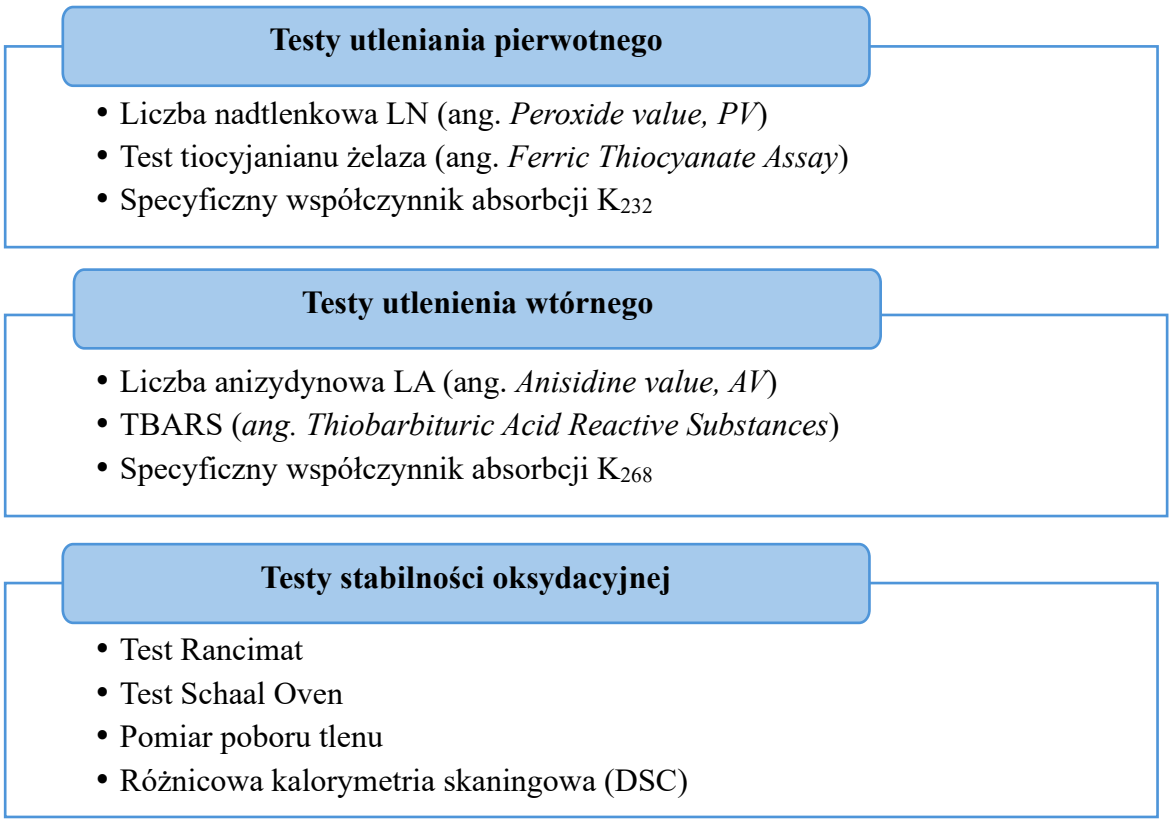
usunięcia wodoru alkilowego. Oznacza to, że im wyższa energia wiązania, tym mniejsza podatność na utlenianie. Najbardziej podatne na utlenianie są zatem nienasycone łańcuchy kwasów tłuszczowych, niezależnie od tego, czy występują w formie wolnych kwasów tłuszczowych, prostych estrów alkilowych, acylogliceroli czy fosfolipidów [149], [155]. Szybkość utleniania może wzrastać pod wpływem wyższej temperatury, jak ma to miejsce w przypadku utleniania termicznego. W fotooksydacji istotną rolę odgrywa fotosensybilizator, który po wzbudzeniu przekazuje energię cząsteczkom lipidów lub tlenu. Dodatkowo, proces ten może być przyspieszany przez enzymy, takie jak lipoksygenazy.

Oleje jadalne zawierają naturalnie występujące przeciwutleniacze, takie jak tokoferole, tokotrienole, karotenoidy, sterole oraz związki fenolowe, których zawartość jest uwarunkowana przez różne czynniki i może zmieniać się w szerokich granicach (rozdział I.2.1.2). Dlatego też, w celu zwiększenia stabilności oksydacyjnej, często oleje wzbogaca się w dodatkowe antyoksydanty. Substancje te spowalniają tempo utleniania i wydłużają okres indukcji. Ich działanie polega na neutralizowaniu wolnych rodników, takich jak rodniki alkilowe i nadtlenkowe lipidów, kontrolowaniu metali przejściowych, wygaszaniu tlenu singletowego oraz dezaktywacji substancji przyspieszających utlenianie. Antyoksydanty mogą przekazywać atomy wodoru wolnym rodnikom, stabilizując je i przekształcając w mniej reaktywne cząsteczki [156]. Najważniejsze przeciwutleniacze o takim mechanizmie działania to związki fenolowe, zarówno jednohydroksylowe, jak i polihydroksylowe, które posiadają różnorodne podstawienia w pierścieniu aromatycznym [149], [157].

I.2.3 Metody oceny stabilności i stopnia utlenienia olejów roślinnych

Do analizy procesu utleniania olejów roślinnych wykorzystuje się różnorodne metody analityczne, które pozwalają określić stopień utlenienia, zidentyfikować produkty degradacji oraz ocenić stabilność oksydacyjną w różnych warunkach przechowywania i obróbki. Techniki te można podzielić na trzy główne grupy (tabela 3): testy utleniania pierwotnego (umożliwiające wykrywanie hydroperoksydów i wczesnych etapów degradacji), testy utleniania wtórnego (stosowane do analizy produktów degradacji lipidów, zarówno lotnych jak i nielotnych) oraz testy stabilności oksydacyjnej (pozwalające przewidzieć odporność oleju na procesy utleniania w dłuższym okresie) [155], [157].

Tabela 3. Wybrane metody stosowane w analizie procesów utleniania i stabilności oksydacyjnej olejów.



W początkowej fazie utleniania tłuszczów powstają hydroperoksydy, które stanowią kluczowe wskaźniki postępu degradacji oksydacyjnej. Ich poziom można ocenić wyznaczając liczbę nadtlenkową (LN, ang. *Peroxide value, PV*) oraz za pomocą testu tiocyjanianu żelaza. LN określa stężenie hydroperoksydów na podstawie ich reakcji z jodkiem potasu, co prowadzi do uwolnienia jodu miareczkowanego tiosiarczanem sodu. Z kolei test tiocyjanianu żelaza mierzy zdolność hydroperoksydów do utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+}, tworzących kompleks wykrywany spektrofotometrycznie [149], [157], [158]. Wraz z rozpadem hydroperoksydów powstają wtórne produkty utleniania, takie jak aldehydy, ketony i kwasy organiczne, które znacząco wpływają na właściwości sensoryczne oleju. Ich oznaczanie odbywa się za pomocą różnych metod, w tym: liczby anizydynowej (LA, ang. *Anisidine value, AV*) – oceniającej spektrofotometrycznie zawartość aldehydów (głównie 2–alkenali i 2,4–dienali) na podstawie ich reakcji z p–anizydyną (pomiar absorbancji przy 350 nm), oraz testu TBARS, który wykrywa malonodialdehyd (MDA), produkt degradacji PUFA, poprzez reakcję z kwasem tiobarbiturowym [149], [159].

W przeciwieństwie do metod oceniających aktualny poziom utlenienia, testy stabilności oksydacyjnej pozwalają przewidzieć odporność oleju na degradację w dłuższym okresie czasu. Test Rancimat polega na podgrzewaniu oleju do temperatury 100–120°C, przy jednoczesnym przepuszczaniu powietrza przez próbkę, co przyspiesza proces utleniania. Wzrost przewodnictwa elektrycznego w wodzie, związany z uwalnianiem lotnych kwasów organicznych, wskazuje czas indukcji, który stanowi miarę stabilności oksydacyjnej [160]. Test Schaal Oven przeprowadzany w temperaturze 60–65°C, symuluje długoterminowe przechowywanie oleju. Analiza zmiany LN, LA oraz właściwości sensorycznych pozwala ocenić tempo degradacji w warunkach podwyższonej temperatury [157]. Pomiar poboru tlenu ocenia szybkość, z jaką olej pochłania tlen – niższa absorpcja wskazuje na wyższą odporność na utlenianie [155]. Natomiast zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) pozwala wyznaczyć temperaturę początku oraz energię aktywacji utleniania, co jest ważnym wskaźnikiem odporności oleju na utlenianie [158].

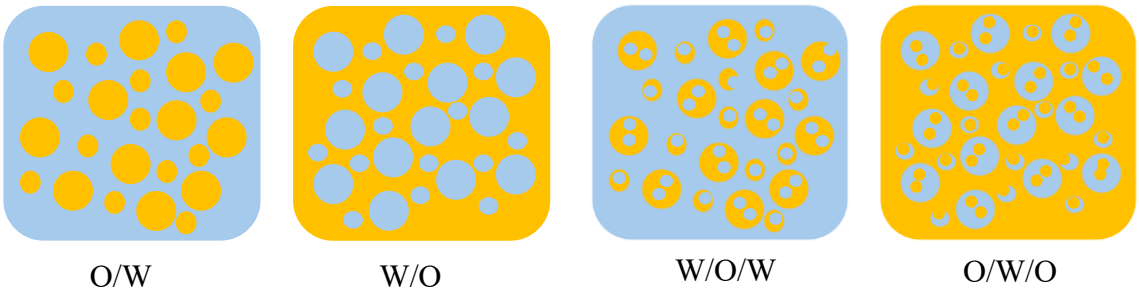
Dodatkowo oceny stopnia utlenienia pierwotnego i wtórnego można dokonać poprzez oznaczenie specyficznych współczynników absorpcji K_{232} i K_{268}, mierzonych przy długościach fali odpowiednio 232nm i 268nm. Współczynnik K_{232} odzwierciedla obecność sprzężonych dienów, typowych dla hydroperoksydów. Wzrost tej wartości stanowi czuły wskaźnik wczesnych zmian oksydacyjnych. Z kolei współczynnik K_{268} odnosi się do powstawania sprzężonych trienów oraz aldehydów wtórnych, takich jak 2–alkenale i 2,4–dienale, i służy jako miara zaawansowania procesu degradacji lipidów. Parametry te umożliwiają szybką i ilościową ocenę stabilności oksydacyjnej olejów w różnych fazach utleniania, bez konieczności prowadzenia długotrwałych analiz [149].

I.3 Definicja i podział emulsji

Emulsja to układ dyspersyjny składający się z dwóch niemieszających się cieczy, w którym jedna z nich jest rozproszona w drugiej w postaci drobnych kropel. W praktyce składa się z fazy ciągłej, pełniącej rolę otaczającego medium oraz fazy rozproszonej, określanej także jako wewnętrzna lub nieciągła [161]. Układy tego typu znajdują szerokie zastosowanie w gałęziach przemysłu, m.in. spożywczym, farmaceutycznym, rolniczym, kosmetycznym oraz petrochemicznym .

Emulsje klasyfikuje się na podstawie dwóch głównych kryteriów: wielkości kropel fazy rozproszonej oraz charakterystyki chemicznej fazy wewnętrznej i zewnętrznej. Pod względem rozmiaru kropli wyróżnia się nano– (wielkość kropli od 20 do ok. 200 nm), mikro– (wielkość kropli od 10 do 100 nm) oraz makroemulsje (wielkość kropli od 0,1 do 100 μm) [162], [163].

Natomiast klasyfikacja oparta na właściwościach chemicznych dzieli emulsje na trzy podstawowe typy: woda w oleju (W/O), gdzie fazą ciągłą jest substancja hydrofobowa (np. olej), a rozproszoną wodna; olej w wodzie (O/W), w której olej stanowi fazę rozproszoną, a fazą ciągłą jest woda; oraz emulsje wielokrotne – bardziej złożone układy, takie jak woda w oleju w wodzie (W/O/W) lub olej w wodzie w oleju (O/W/O), gdzie wewnątrz kropel fazy rozproszonej znajdują się dodatkowe krople fazy ciągłej (rysunek 11) [164], [165].



Rysunek 11. Układ faz w emulsjach typu O/W, W/O oraz wielokrotnych: W/O/W oraz O/W/O (opracowanie własne).

Ze względu na termodynamiczną niestabilność układy emulsyjne wykazują tendencję do rozwarstwiania się. W celu zwiększenia ich stabilności stosuje się emulgatory – związki powierzchniowo czynne, które adsorbując na granicy faz, zmniejszając napięcie powierzchniowe i zapobiegając separacji składników [166], [167]. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie emulsji o wydłużonej trwałości. Proces powstawania układów dyspersyjnych ciecz–w–cieczy określany jest jako emulgowanie. Jest to proces dynamiczny i niespontaniczny, wymagający dostarczenia energii, aby uzyskać odpowiednią dyspersję jednej cieczy w drugiej [168]. W tym celu konieczne jest zastosowanie intensywnych metod mechanicznych, takich jak wstrząsanie, mieszanie w systemach rotor–stator, wtrysk przez membrany porowate, homogenizacja wysokociśnieniowa czy ultradźwiękowa [169], [170]. Rozdrobnienie kropli fazy rozproszonej następuje w wyniku ich deformacji pod wpływem sił ścinających oraz intensywnego mieszania [171]. Aby uzyskać stabilny układ dyspersyjny ciecz–w–cieczy, muszą być spełnione trzy kluczowe warunki: niemieszalność obu cieczy, dostarczenie energii mechanicznej w celu ich rozproszenia oraz obecność substancji powierzchniowo czynnych [172]. Charakterystyka emulsji może ulegać zmianom od momentu jej powstania aż do całkowitego rozdzielenia faz, a decydujący wpływ na ten proces mają takie czynniki jak temperatura, prędkość mieszania, czas oraz ciśnienie. Aby zapewnić długotrwałą stabilność emulsji, konieczne jest zastosowanie odpowiednich stabilizatorów [173], [174].

I.3.1 Stabilność emulsji

Stabilność fizyczna emulsji podczas przechowywania jest istotnym zagadnieniem, ponieważ tego rodzaju układy często wykazują tendencję do destabilizacji koloidalnej. Trwałość emulsji zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj oddziaływań między kroplami fazy rozproszonej oraz właściwości fizykochemiczne układu. Kluczowym aspektem stabilności jest równowaga między siłami odpychającymi i przyciągającymi działającymi na krople fazy rozproszonej . Jeżeli krople posiadają ładunek elektryczny, powstają siły elektrostatyczne, które zapobiegają ich zbliżaniu się, ograniczając tym samym ryzyko koalescencji. Natomiast siły van der Waalsa, odpowiedzialne za wzajemne przyciąganie cząstek, dążą do minimalizacji energii swobodnej układu, co również wpływa na jego stabilność [166]. Oprócz sił międzycząsteczkowych znaczenie ma także wielkość kropel fazy rozproszonej. Im mniejsze krople, tym emulsja jest bardziej trwała, ponieważ ich łączenie zachodzi trudniej, co ogranicza ryzyko destabilizacji [175]. Kolejnym istotnym czynnikiem jest różnica gęstości pomiędzy fazą ciągłą a rozproszoną – im większa, tym większa tendencja układu do separacji [176], [177]. W takiej sytuacji krople o większej gęstości opadają na dno, natomiast lżejsze unoszą się ku górze, co prowadzi do rozwarstwienia emulsji [164], [166]. Stabilność emulsji zależy również od wzajemnej rozpuszczalności faz. Jeśli faza rozproszona częściowo rozpuszcza się w fazie ciągłej, wzrasta prawdopodobieństwo koalescencji, czyli łączenia się kropel, co prowadzi do destabilizacji układu. Istotną rolę odgrywa także trwałość granicy fazowej – jeśli jest ona niewystarczająco stabilna, krople mogą się ze sobą łączyć, co skutkuje rozpadem emulsji [164], [177]. Do najczęstszych procesów destabilizacji emulsji należą śmietanowanie, sedymentacja, flokulacja, koalescencja, dojrzewanie Ostwalda oraz zmiana fazy, czyli przejście emulsji jednego typu w drugi (np. emulsja typu O/W w emulsję typu W/O).

Śmietanowanie to odwracalny proces, który nie prowadzi do całkowitego rozpadu emulsji. Występuje, gdy gęstość kropli fazy rozproszonej jest mniejsza niż gęstość fazy ciągłej, co powoduje ich unoszenie i gromadzenie w górnej części układu. Krople nie łączą się ze sobą, lecz tworzą warstwę skoncentrowanej fazy rozproszonej. Typowym przykładem jest tworzenie się śmietany na powierzchni mleka [164], [165], [167].

Sedymentacja jest zjawiskiem przeciwnym do śmietanowania i polega na opadaniu kropel fazy rozproszonej na dno układu. Zachodzi wówczas, gdy faza rozproszona ma większą gęstość niż faza ciągła. Jest to proces odwracalny, wynikający głównie z działania siły grawitacji oraz różnic w gęstości składników emulsji [164], [165].

Flokulacja to proces, w którym krople fazy rozproszonej tworzą większe skupiska, jednak nie ulegają całkowitemu połączeniu. Jest to zjawisko potencjalnie odwracalne, ale w przypadku braku odpowiedniego stabilizatora może prowadzić do koalescencji i trwałej destabilizacji układu. Flokulacja jest wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych i może być kontrolowana poprzez obecność emulgatorów, które zapobiegają trwałemu łączeniu się kropel [164], [165], [177].

Koalescencja to nieodwracalny proces destabilizacji emulsji, polegający na łączeniu się kropel fazy rozproszonej w coraz większe jednostki. W konsekwencji faza rozproszona stopniowo oddziela się od fazy ciągłej, co prowadzi do rozpadu emulsji. Zjawisko to może wynikać z niewłaściwego doboru emulgatora lub jego zbyt małej ilości, co osłabia ochronną warstwę na granicy faz i sprzyja scalaniu się kropel [164], [167], [177].

Zmiana fazy (inwersja faz) to proces, w którym dochodzi do zamiany ról fazy rozproszonej i ciągłej, czyli emulsja typu O/W przechodzi w emulsję W/O lub odwrotnie. Zjawisko to może być spowodowane nadmiernym stężeniem fazy rozproszonej, które zmniejsza odległości między kroplami i prowadzi do ich stopniowego łączenia w nową fazę ciągłą. Na inwersję faz wpływają również zmiany temperatury oraz nieodpowiednie proporcje składników emulsji [164], [177].

Dojrzewanie Ostwalda to proces, w którym drobniejsze krople fazy rozproszonej stopniowo zanikają, a ich substancja przechodzi do większych kropli. Wynika to z różnic w rozpuszczalności – mniejsze krople rozpuszczają się w fazie ciągłej, a następnie ich składniki wytrącają się w większych kroplach fazy rozproszonej. W efekcie emulsja traci swoją jednorodność, a struktura układu ulega zmianom. Proces ten może prowadzić do innych form destabilizacji, takich jak sedymentacja, koalescencja i ostateczny rozpad emulsji [164], [165], [177]. Każdy z wymienionych procesów może w różnym stopniu wpływać na trwałość emulsji, a ich intensywność zależy od takich czynników jak wielkość kropel, różnice w gęstości faz, siły oddziaływań międzycząsteczkowych oraz obecność substancji stabilizujących.

I.3.2 Metody oceny stabilności emulsji

Wśród metod oceny stabilności emulsji można znaleźć szeroki wachlarz technik, które umożliwiają analizę trwałości tych układów. Metody te obejmują zarówno testy oparte na zmianach temperatury, czy oddziaływaniu mechanicznym na układ, jak i klasyczne podejście, polegające na długotrwałej obserwacji emulsji [178]. Do najczęściej stosowanych metod przyspieszonego badania stabilności należą m.in. testy temperaturowe, szoki termiczne, mieszanie oraz wirowanie emulsji. Tradycyjne metody oceny stabilności emulsji polegają

natomiast na długotrwałej obserwacji zmian zachodzących w układzie [164]. Należy jednak zaznaczyć, że ostatnia z wymienionych metod nie jest zaliczana do przyspieszonych testów stabilności.

Jednym z powszechnie stosowanych sposobów oceny stabilności emulsji są testy temperaturowe, które można podzielić na dwie główne grupy. Pierwsza z nich polega na przechowywaniu próbki emulsji w określonej temperaturze przez ustalony czas, a następnie analizie zmian jej struktury. Często stosowane temperatury w tego typu badaniach to 0°C i 40°C, a w innych przypadkach emulsję dzieli się na próbki przechowywane w temperaturach 4°C, 21°C i 45°C. Okres przechowywania może wynosić od kilku dni do kilku tygodni [164], [179], [180]. Drugą grupę metod stanowią testy określane jako szoki termiczne, które polegają na gwałtownym nagrzewaniu próbki do określonej temperatury, a następnie szybkim jej schłodzeniu [181]. Przykładowe warunki tego testu obejmują: ogrzewanie próbki od 10°C do 60°C i obserwacja zmian, chłodzenie próbki z 60°C do 35°C i analiza zachodzących procesów oraz dalsze chłodzenie do temperatury pokojowej lub nawet –10°C. Testy tego typu umożliwiają ocenę stabilności emulsji w warunkach skrajnych, co pozwala przewidzieć jej zachowanie podczas transportu, przechowywania czy stosowania w zmiennych temperaturach [182].

Kolejną grupę metod przyspieszonej oceny stabilności emulsji stanowią techniki oparte na mieszaniu oraz wirowaniu próbki. W przypadku wirowania, stabilność emulsji ocenia się na podstawie ilości fazy rozproszonej oddzielonej od układu podczas testu [164], [183]. Kluczowe parametry wpływające na wynik badania to: prędkość wirowania, czas trwania testu, temperatura przechowywania próbki przed rozpoczęciem badania oraz temperatura podczas wirowania. Metoda mieszania polega natomiast na intensywnym poruszaniu emulsji w celu oceny jej odporności na mechaniczne oddziaływania . Jest to sposób pozwalający na symulację warunków, w jakich emulsja może być stosowana, np. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym czy kosmetycznym [184], [185].

Długoterminową ocenę stabilności emulsji umożliwia metoda starzenia, w której próbki przechowywane są w kontrolowanych warunkach przez dłuższy czas. W przeciwieństwie do metod przyspieszonych, w tej technice nie stosuje się działań mających na celu przyspieszenie rozpadu emulsji, co pozwala na analizę jej trwałości w zbliżonych do rzeczywistych warunkach użytkowania. W ramach tej metody próbki emulsji przechowuje się w stałej temperaturze, np. 20°C przez 12 miesięcy, a następnie analizuje się ewentualne zmiany w jej strukturze. Temperatury przechowywania w tego rodzaju badaniach zazwyczaj mieszczą się w przedziale 18–20°C [179], [186].

Cel Pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było przeprowadzenie kompleksowych badań nad możliwością zastosowania metody monowarstw Langmuira, służącej do charakterystyki właściwości powierzchniowych, jako narzędzia oceny jakości oraz stabilności olejów roślinnych i struktur wytworzonych na ich bazie.

Zakres badań niezbędnych do realizacji głównego celu pracy obejmował następujące cele szczegółowe:

1. Analizę jakościową olejów świeżych (określenie składu chemicznego oraz podstawowych parametrów jakościowych, takich jak liczba nadtlenkowa, liczba kwasowa i liczba anizydynowa), a także pełną charakterystykę monowarstw przez nie tworzonych oraz monowarstw modelowych jedno- i wieloskładnikowych, złożonych z wybranych kwasów tłuszczowych i ich mieszanin.

2. Określenie stopnia degradacji olejów poddanych przyspieszonemu starzeniu metodą pieca Schaal'a oraz analizę parametrów powierzchniowych monowarstw utworzonych przez oleje utlenione.

3. Analizę parametrów lepko-sprężystości powierzchniowej, wyznaczonych metodą oscylujących barier, pod kątem ich przydatności do oceny stabilności układów emulsyjnych typu olej w wodzie (O/W).

Powyższe cele wyznaczono na podstawie następujących hipotez badawczych:

1. Charakterystyka oddziaływań międzymolekularnych w monowarstwie umożliwia ocenę właściwości strukturalnych warstw powierzchniowych olejów, a tym samym dostarcza informacji o ich jakości.

2. Zmiany parametrów powierzchniowych monowarstw utworzonych przez oleje utlenione odzwierciedlają stopień ich degradacji, co może stanowić narzędzie do oceny i przewidywania stabilności tych układów.

3. Parametry powierzchniowe wyznaczone metodą monowarstw Langmuira mogą stanowić wskaźnik stabilności układów dyspersyjnych opartych na olejach roślinnych.

II. Część Eksperymentalna

W ramach prowadzonych badań przeprowadzono kompleksową analizę właściwości międzyfazowych zarówno świeżych olejów, jak i olejów poddanych procesowi utleniania. Dodatkowo zbadano modelowe monowarstwy wybranych składników olejów o charakterze amfifilowym, takich jak kwasy tłuszczowe oraz tokoferole. Analiza wyników wymagała scharakteryzowania pod względem składu oraz właściwości jakościowych badanych olejów, określając ich podstawowe parametry w stanie świeżym oraz na różnych etapach utleniania (LK, LN, LA, TOTOX, K_{232}, K_{268}). Uzupełniająco przeprowadzono badania stabilności układów emulsyjnych typu olej/woda (O/W) przygotowanych na bazie wybranych olejów.

Realizacja niniejszej pracy była możliwa dzięki współpracy między kilkoma jednostkami naukowymi. Badania właściwości fizykochemicznych oraz ocena jakościowa olejów zostały przeprowadzone w Katedrze Fizyki i Biofizyki na Wydziale Nauk o Żywności i Żywieniu, natomiast eksperymenty dotyczące monowarstw Langmuira zrealizowano w ramach współpracy z Katedrą Chemii Bioanalitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Ponadto oznaczenia składu chemicznego, obejmujące profil kwasów tłuszczowych, zawartość tokochromanoli oraz związków fenolowych, wykonano we współpracy z Katedrą Chemii Wydziału Leśniego i Technologii Drewna oraz Katedrą Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

II.1 Materiał badany

W badaniach przedstawionych w pracy wykorzystano, jako materiał badany, osiem olejów roślinnych tłoczonych na zimno, uzyskanych z nasion: wiesiołka (*Oenothera paradoxa*) – OW, ostropestu plamistego (*Silybum marianum*) – OO, z pestek dyni (*Cucurbita oleo*) – OD, lnu zwyczajnego (*Linum usitatissimum L.*) – OL, z lnianki (*Camelina sativa*) – OLn, czarnuszki (*Nigella sativa*) – OCz, ogórecznika lekarskiego (*Borago officinalis*) – OOgr oraz ziaren sezamu białego (*Sesamum indicum L.*) – OS. Oleje te zostały udostępnione, w ramach współpracy, przez firmę SemCo (SemCo Sp. z o.o. Sp.k., Szamotuły, Polska) oraz Naturini (Naturini, Kościan, Polska). Ponadto do wytworzenia modelowych jedno- i wieloskładnikowych monowarstw wykorzystano kwasy tłuszczowe, takie jak: kwas oleinowy (C18:1) o masie molowej 282,46 $g \cdot mol^{-1}$, kwas linolowy (C18:2) o masie molowej 280,45 $g \cdot mol^{-1}$, kwas α – linolenowy (C18:3, n–3) o masie molowej 278,43 $g \cdot mol^{-1}$, kwas

γ – linolenowy (C18:3, n–6) o masie molowej 278,43 $g \cdot mol^{-1}$ oraz α – tokoferol o masie molowej 430,71 $g \cdot mol^{-1}$, zakupione w firmie Sigma Aldrich.

II.2 Odczynniki chemiczne

W tabeli 4 przedstawiono specyfikację odczynników chemicznych wykorzystanych w trakcie realizacji badań, wraz z informacją dotyczącą ich czystości oraz producenta.

Tabela 4. Specyfikacja odczynników chemicznych stosowanych do badań prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej.

Nazwa	Wzór sumaryczny	Masa molowa [$g \cdot mol^{-1}$]	Czystość [%]	Producent
Metanol	CH_3OH	32,04	99	POCH
n – Heksan	C_6H_{14}	86,18	99	Sigma–Aldrich
Chloroform	$CHCl_3$	119,38	99,8	POCH
Heksan	C_6H_{14}	86,18	95	Sigma–Aldrich
Izooktan	2,2,4–trimethylpentane	58,12	99	POCH
Octan etylu	$C_4H_8O_2$	88,11	99,5	Chempur
Pentan	C_5H_{12}	72,15	99	Sigma–Aldrich
Kwas siarkowy	H_2SO_4	98,08	98	POCH
Wodorotlenek potasu	KOH	56,11	99	POCH
Etanol	C_2H_5OH	46,07	99	POCH
Fenoloftaleina	$C_{20}H_{14}O_4$	318,33	99	Sigma–Aldrich
Jodyna	I_2 (roztwór w KCl)	253,81	99	Sigma–Aldrich
Tiomocznik	CH_4N_2S	76,12	99	Sigma–Aldrich
Tiosiarczan sodu	$Na_2S_2O_3$	158,11	99	Sigma–Aldrich
Odczynnik Folina–Ciocalteu	–	–	–	Sigma–Aldrich
Kwas galusowy	$C_7H_6O_5$	170,12	99	Sigma–Aldrich
Węglan Sodu	Na_2CO_3	105,99	99	Sigma–Aldrich
Tween - 20				Sigma–Aldrich
Kwas octowy	CH_3COOH	60,05	99,5	Sigma–Aldrich
Acetonitryl	CH_3CN	41,05	≥ 99,9	Merck
Kwas mrówkowy	HCOOH	46,03	99	Sigma–Aldrich
Pirogallol	$C_6H_6O_3$	126,11	≥ 99 %	Sigma-Aldrich

II.3 Przygotowanie materiału badanego

II.3.1 Przygotowanie roztworów

Do badań na wannie Langmuira przygotowano roztwory zarówno świeżych jak i utlenionych olei, czystych kwasów tłuszczowych oraz tokoferolu o stężeniu 1 $mg \cdot ml^{-1}$. W tym celu oleje rozpuszczono w chloroformie, a kwasy tłuszczowe oraz α–tokoferol w n–heksanie. Roztwory przygotowywano bezpośrednio przed pomiarami.

II.3.2 Przyśpieszony test przechowalniczy

Badane oleje roślinne poddano przyspieszonemu testowi przechowalniczemu, stosując metodę pieca Schaal'a. Oleje umieszczono w cieplarce laboratoryjnej CLN 15 (POL – EKO) w temperaturze 60°C ± 0,1°C, w celu przyspieszenia reakcji utleniania i symulacji procesów starzenia oksydacyjnego. W takich warunkach jeden dzień w temperaturze 60°C odpowiadał jednemu miesiącowi przechowywania w temperaturze pokojowej [187]. Próbki olejów pobrano do analizy w 3, 6, 10, 14, 18 i 21 dniu przechowywania.

II.4 Analiza składu oraz parametrów jakościowych olejów

II.4.1 Oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych

Profil kwasów tłuszczowych w badanych olejach oznaczono z wykorzystaniem techniki ultrawydajnej chromatografii cieczowej (Ultra Performance Liquid Chromatography, UPLC). Przygotowanie próbek, obejmujące izolację oraz metylację kwasów tłuszczowych, przeprowadzono według metody opisanej przez Stuper-Szablewską i współpracowników [188]. Analizy chromatograficzne wykonano przy użyciu systemu UPLC Acquity H-Class (Waters) wyposażonego w detektor PDA oraz kolumnę Acquity UPLC® BEH C18 (150 mm × 2,1 mm, 1,7 μm). Identyfikację związków przeprowadzono poprzez porównanie czasów retencji z czasami retencji odpowiednich standardów. Szczegółowy opis zastosowanej procedury analitycznej przedstawiono w pracy Kamińska i in. [189].

II.4.2 Oznaczenie zawartości związków bioaktywnych

II.4.2.1 Oznaczenie zawartości tokorefoli

Zawartość tokoferoli oznaczono zgodnie z metodą opisaną w pracach [190], [191]. Przygotowanie próbek, obejmujące zmydlanie oraz ekstrakcję frakcji niezmydlającej, przeprowadzono według procedury stosowanej w oznaczaniu tokoferoli w olejach roślinnych. Analizy wykonano metodą ultrawydajnej chromatografii cieczowej (UPLC) z wykorzystaniem

chromatografu Acquity H-Class (Waters, Milford, MA, USA) wyposażonego w kolumnę Acquity UPLC® BEH C18 (100 mm × 2,1 mm, 1,7 μm; Waters, Irlandia) oraz detektor fluorometryczny (Waters 474) pracujący przy długości fali wzbudzenia λ = 290 nm i emisji λ = 330 nm. Stężenia poszczególnych homologów tokoferolu określano na podstawie wcześniej przygotowanych krzywych kalibracyjnych. Odzysk tokoferoli wynosił 99,9% (PN-EN-12822:2002; PN-EN-ISO 9936:2006) [192], [193].

II.4.2.2 Oznaczenie zawartości chlorofilu i karotenoidów

Zawartość chlorofili i karotenoidów w badanych próbkach olejów oznaczono spektrofotometrycznie w 1% (m/V) roztworze n-heksanu zgodnie z metodą opisaną przez Belhoussaine i in., na podstawie właściwych współczynników ekstynkcji [194]. Absorbancję mierzono spektrofotometrem Shimadzu UV-1201 przy długości fali 450 nm i 660 nm, charakterystycznej odpowiednio dla karotenoidów i chlorofili. Zawartość pigmentów obliczono na podstawie równania 4.8 i 4.9, przyjmując właściwe współczynniki ekstynkcji 1000 i 2500 odpowiednio dla β-karotenu i chlorofilu a:

$$[\text{Karoten}] = \frac{A_{660} \cdot 10^6}{(1000 \cdot 100 \cdot d)}, \quad (4.8)$$

$$[\text{Chlorofil}] = \frac{A_{450} \cdot 10^6}{(2500 \cdot 100 \cdot d)}, \quad (4.9)$$

gdzie: A_{660} i A_{450} to absorbancja przy długości fali odpowiednio 660 i 450 nm, d to długość drogi optycznej (1 cm). Uzyskane wyniki wyrażono w mg chlorofilu a oraz mg β-karotenu na 100 g oleju (mg/100 g oleju).

II.4.2.3 Oznaczenie zawartości związków fenolowych

Związki fenolowe w próbkach oznaczono po uprzedniej hydrolizie zasadowej i kwasowej zgodnie z metodą opisaną w pracach [190], [195]. Analizy wykonano przy użyciu systemu chromatografii cieczowej UPLC Acquity H-Class wyposażonego w detektor PDA (Waters, USA) oraz kolumnę Acquity UPLC® BEH C18 (100 mm × 2,1 mm, 1,7 μm; Waters, Irlandia). Rozdział chromatograficzny prowadzono w układzie gradientowym z zastosowaniem acetonitrylu z dodatkiem 0,1% kwasu mrówkowego (faza A) oraz 1% wodnego roztworu kwasu mrówkowego (pH = 2) (faza B). Identyfikację związków wykonano na podstawie porównania czasów retencji z odpowiednimi wzorcami oraz metodą dodatku wzorca. Oznaczenia prowadzono przy długościach fali λ = 280 i 320 nm, a granica detekcji wynosiła 1 μg/g.

II.4.3 Oznaczenie liczby nadtlenkowej (LN)

Liczba nadtlenkowa (LN) została oznaczona przy użyciu oficjalnej metody AOCS Cd 8-53 na podstawie ilościowego oznaczenia jodu uwolnionego z jodku potasu KI pod wpływem nadtlenków zawartych w próbce tłuszczu [196]. Uwolniony jod, w ilości odpowiadającej zawartości nadtlenków, był miareczkowany mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$. Wynik oznaczenia liczby nadtlenkowej wyrażany został w miliekwiwalentach aktywnego tlenu na 1 kg oleju (mEq O/kg oleju). W celu wykonania oznaczenia, odważono 2 g tłuszczu z dokładnością do 0,001 g i przeniesiono je do kolby stożkowej. Następnie dodano 25,0 cm^3 mieszaniny kwasu octowego i chloroformu (3:2, w stosunku objętościowym) i dokładnie wymieszano do całkowitego rozpuszczenia próbki. Kolejno dodano 1,00 cm^3 nasyconego roztworu jodku potasu (KI), po czym natychmiast zamknięto kolbę korkiem i intensywnie mieszano przez około 1 minutę. Po zakończeniu mieszania próbkę przechowywano bez dostępu światła przez 5 minut. Po tym czasie do roztworu dodano 75,0 cm^3 wody destylowanej oraz 5 kropli roztworu skrobi, co spowodowało zmianę koloru na ciemnogranatowy. Ostatecznie zawartość kolby miareczkowano mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$, aż do momentu, gdy roztwór stał się bezbarwny, a odbarwienie utrzymywało się przez co najmniej 30 sekund. Liczbę nadtlenkową wyznaczono na podstawie zależności 5.0:

$$\mathrm{LN} = \frac{[1000 \cdot (C_{Na2S2O3} \cdot (V - V_0))]}{m}, \tag{5.0}$$

gdzie: $C_{Na_2S_2O_3}$ – oznacza stężenie mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$, V – to objętość mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$ zużytego do zmiareczkowania analizowanej próbki natomiast V_0 oznacza objętość mianowanego roztworu $Na_2S_2O_3$ zużytego do zmiareczkowania próbki ślepej, a m to masa analizowanej próbki.

II.4.4 Oznaczenie liczby kwasowej (LK)

Oznaczenie liczby kwasowej (LK) w badanych próbkach polegało na zobojętnieniu wolnych kwasów tłuszczowych przy użyciu mianowanego roztworu KOH zgodnie z oficjalną metodą AOCS Cd 3d-63 [197]. W tym celu do kolby stożkowej o pojemności 20–30 cm^3 odważono 1,0 g oleju z dokładnością do 0,001 g. Następnie dodano 5,0 cm^3 rozpuszczalnika (mieszanina etanolu i eteru dietylowego w stosunku objętościowym 1:1) i dokładnie wymieszano zawartość kolby do momentu całkowitego rozpuszczenia próbki. Do roztworu dodano 3–4 krople fenoloftaleiny i przeprowadzono miareczkowanie mianowanym

roztworem KOH. Punkt końcowy miareczkowania określono na podstawie zauważalnej zmiany zabarwienia roztworu, która utrzymywała się przez co najmniej 30 sekund. Wartość LK wyznaczono na podstawie zależności 5.1:

$$\mathrm{LK} = \frac{[(C_{\mathrm{KOH}} \cdot (V - V_0) \cdot M_{KOH})]}{m}, \tag{5.1}$$

gdzie: C_{KOH} – to stężenie mianowanego roztworu KOH [mol/dm^3], V – objętość mianowanego roztworu KOH zużytego do zmiareczkowania analizowanej próbki, V_0 – objętość mianowanego roztworu KOH zużytego do zmiareczkowania próbki ślepej, M_{KOH} – oznacza masę molową KOH (56,1 g·mol^{-1}).

II.4.5 Oznaczanie liczby anizydynowej (LA)

Oznaczenie liczby anizydynowej (LA) w badanych próbkach polegało na oznaczeniu zawartości wtórnych produktów utleniania, głównie nienasyconych aldehydów, na podstawie ich reakcji z p-anizydyną w obecności izooktanu, zgodnie z oficjalną metodą AOCS Cd 18-90 [198]. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 25 cm³ odważono 1,0 g oleju z dokładnością do 0,001 g. Następnie próbkę rozpuszczano w odpowiedniej objętości izooktanu, aż do całkowitego rozpuszczenia tłuszczu. Dla każdej próbki przygotowywano dwa roztwory: roztwór referencyjny (bez dodatku p-anizydyny) oraz roztwór reakcyjny, do którego dodano 1,00 cm³ roztworu p-anizydyny (0,25% w izooktanie). Po dokładnym wymieszaniu, roztwory inkubowano w ciemności przez 10 minut w temperaturze pokojowej. Następnie mierzono absorbancję roztworu z dodatkiem odczynnika (A_s) oraz roztworu referencyjnego (A_r) przy długości fali 350 nm, wykorzystując spektrofotometru Shimadzu UV–1201 oraz kuwetę kwarcową o długości drogi optycznej 1 cm. Wartość LA obliczono na podstawie zależności 5.2:

$$\mathrm{LA} = \frac{25 \cdot (1{,}25 \cdot A_S - A_r)}{m} \tag{5.2}$$

gdzie: A_s – absorbancja roztworu próbki z p-anizydyną, A_r – absorbancja próbki referencyjnej oraz m – to masa próbki.

II.4.6 Wskaźnik całkowitej wartości utlenienia TOTOX

W celu oszacowania poziomu zaawansowania procesów utlenienia w badanych próbkach olejów, obliczono tzw. całkowitą wartość utlenienia TOTOX. Parametr ten

uwzględnia jednocześnie stężenie pierwotnych oraz wtórnych produktów utleniania, dostarczając bardziej kompleksowej informacji o stopniu degradacji lipidów niż analiza pojedynczych wskaźników. Obliczenia przeprowadzono zgodnie z zależnością 5.3:

$$\mathrm{TOTOX} = 2 \cdot \mathrm{LN} + \mathrm{LA} \tag{5.3}$$

Wyznaczona wartość TOTOX pozwala na łatwiejsze porównanie ogólnego stopnia utlenienia różnych olejów oraz może być traktowana jako praktyczny wskaźnik ich stabilności oksydacyjnej. Wysokie wartości TOTOX wskazują na zaawansowany stopień degradacji i potencjalne pogorszenie jakości produktu. Włączenie tego parametru do analizy stanowi istotne uzupełnienie oceny jakościowej badanych tłuszczów roślinnych [199].

II.4.7 Monitorowanie zmian zachodzących podczas procesu oksydacji

W trakcie przyspieszonego testu przechowalniczego procesy oksydacyjne olejów były monitorowane przy użyciu tradycyjnych metod, takich jak oznaczenie LN, LA oraz TOTOX, zgodnie z równaniami 5.8, 5.9 i 6.0. Dodatkowo, postępy degradacji olejów były śledzone przez pomiar absorbancji przy długościach fal 232 nm i 268 nm, na podstawie których obliczono współczynniki absorpcji specyficznej (K_{232}, K_{268}), zgodnie z metodą opisaną w AOCS Ch 5-91 [190], [200]. Próbki oleju zostały rozcieńczone izooctanem, a absorbancję mierzono przy użyciu spektrofotometru Shimadzu UV–1201. Wartości K_{232} i K_{268} obliczono na podstawie zależności 5.4:

$$K_\lambda = \frac{A_\lambda}{(c \cdot s)}, \tag{5.4}$$

gdzie K_λ i A_λ oznaczają odpowiednio współczynnik absorpcji specyficznej i absorbancję przy długości fali 232 nm lub 268 nm, c – stężenie oleju w roztworze (g/100 mL) natomiast s to długość drogi optycznej (1 cm) [190].

II.5 Analiza właściwości powierzchniowych

II.5.1 Charakterystyka właściwości powierzchniowych – technika Langmuira

Do wytworzenia warstw Langmuira wykorzystano układ pomiarowy firmy KSV NIMA. Układ składał się z teflonowej (PTFE) wanny o wymiarach 350x75x5 mm³ ze studnią o rozmiarach 30x30x50 mm³, wyposażoną w dwie ruchome bariery wykonane z poliacetalu H (POM–H), elektroniczną wagę, na której zawieszana była płytka Wilhelmiego, panel sterujący

oraz ruchomą windę, umożliwiającą zanurzanie i wynurzanie podłoża. Aparatura była połączona z komputerem z dedykowanym oprogramowaniem (KSV NIMA). Układ pomiarowy znajdował się w komorze laminarnej (STULZ), w celu zapewnienia odpowiednich warunków eksperymentalnych. Dodatkowo, urządzenie było chronione przed drganiami zewnętrznymi dzięki aktywnemu systemowi antywibracyjnemu VarioControl firmy Halcyonics GmbH. Przed każdym pomiarem, w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń, wanna oraz bariery zostały dokładnie oczyszczone za pomocą chusteczek niepylnych (firmy KIMTECH) nasączonych chloroformem. Następnie, aż do uzyskania menisku, wypełniono wannę ultraczystą wodą o oporności 18,2 MΩ·cm, oczyszczoną przy użyciu systemu Milli–Q firmy Millipor. W uchwycie wagi elektronicznej zawieszono oczyszczoną płytkę Wilhelmiego zanurzoną na głębokość ¾ jej wysokości, a następnie przeprowadzono kontrolę czystości wody. W tym celu zsuwano bariery i monitorowano zmiany ciśnienia powierzchniowego. Jeśli zmiana ciśnienia nie przekroczyła wartości 0,2 $mN \cdot m^{-1}$, powierzchnię wody uznano za czystą. Na tak przygotowaną powierzchnię subfazy, za pomocą szklanej mikrostrzykawki o objętości całkowitej 100 µl (firmy Hamilton), naniesiono odmierzoną ilości substancji. Po odparowaniu rozpuszczalnika, uruchomiono proces sprężania, podczas którego bariery przesuwały się ze stałą, wcześniej ustaloną prędkością 5 $mm \cdot min^{-1}$. Proces przeprowadzany był w stałej temperaturze subfazy 20°C ± 1°C, kontrolowanej za pomocą termostatu (F12–ED, Julabo).

II.5.2 Analiza reologii międzyfazowej

Dylatacyjną reologię powierzchniową monowarstwy Langmuira badano metodą oscylujących barier, która pozwala na analizę odpowiedzi ciśnienia powierzchniowego na niewielkie, sinusoidalne zmiany powierzchni monowarstwy. Monowarstwę sprężano do określonego ciśnienia powierzchniowego π, a następnie pozostawiano na 20 minut, w celu osiągnięcia stanu równowagi. Po upływie tego czasu, bariery wprowadzono w ruch oscylacyjny o określonej częstotliwości i amplitudzie, stosując niewielkie (około 1%) zmiany w dostępnej powierzchni monowarstwy. Pomiary wykonano w zakresie częstotliwości od 0,1 do 1 mHz co 0,1 mHz. Dla każdej z częstotliwości rejestrowano co najmniej 10 cykli oscylacyjnych. Pomiędzy kolejnymi cyklami wprowadzano 60–sekundową przerwę, pozwalając układowi na powrót do stanu równowagi. Odpowiedź układu była monitorowana poprzez pomiar zmian ciśnienia powierzchniowego w czasie, które pozwoliły na ocenę dylatacyjnej reologiczności monowarstwy.

II.6 Analiza układów emulsyjnych

II.6.1 Wytworzenie emulsji O/W

Do przygotowania układów emulsyjnych typu O/W wykorzystano założenia modelu Boxa–Behnkena, bazując na wcześniejszych badaniach [201], [202]. Na bazie badanych olejów przygotowano układy emulsyjne, stosując dwuetapową homogenizację w celu optymalizacji procesu oraz poprawy właściwości fizycznych i stabilności emulsji. Próbki przygotowano stosując te same proporcje składników dla wszystkich układów: 7 ml badanego oleju, 0,5 ml emulgatora Tween 20 oraz 1,5 ml wody. Po zmieszaniu składników próbki poddano wirowaniu przez 15 minut (FC5706, OHAUS), a następnie homogenizowano przez 10 minut przy użyciu homogenizatora CAT X120 z końcówką T10 (prędkość ok. 22 000 obr./min). Drugi etap obejmował homogenizację ultradźwiękową, przeprowadzoną przez 10 minut z wykorzystaniem homogenizatora Sonoplus wyposażonego w sondę TS109 (cykle pracy/przerwy 5s/5s, amplituda 60%).

II.6.2 Oznaczanie stabilności emulsji

W celu oceny stabilności otrzymanych układów emulsyjnych zastosowano metodę wirowania. Przygotowane emulsje wirowano przez 3 minuty z prędkością 3000 obr./min wykorzystując wirówkę FRONTIER 5000 MULTI firmy OHAUS. Po zakończeniu wirowania stabilność emulsji E_{st} określono na podstawie zależności 5.5:

$$E_{st} = \frac{h_e}{h_0} \cdot 100\ \%, \tag{5.5}$$

gdzie: h_e to wysokość fazy emulsyjnej po odwirowaniu a h_0 oznacza całkowitą wysokość próbki [203].

II.7 Metody analizy statystycznej i opracowanie wyników

Wszystkie analizy wykonano trzykrotnie, chyba że w opisie metody wskazano inaczej. Wyniki przedstawiono jako wartość średnią ± odchylenie standardowe (SD). Dane zostały poddane analizie statystycznej przy użyciu oprogramowania OriginPro (wersja 2023b, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). Istotność różnic między grupami oceniono na podstawie jednokierunkowej analizy wariancji (ANOVA) oraz testu post hoc Tukeya ($p < 0,05$). Różnice między wynikami oznaczonych tą samą literą w tej samej kolumnie lub wierszu uznano za statystycznie nieistotne ($p < 0,05$). Przeprowadzono także analizę

wielowymiarową za pomocą analizy głównych składowych (PCA). Do przeprowadzenia obliczeń i wykonania wykresów wykorzystano oprogramowanie OriginPro oraz Microsoft Excel 2021.

III. Omówienie i dyskusja wyników

Przeprowadzono kompleksowe badania nad charakterystyką i analizą właściwości międzyfazowych zarówno świeżych olejów, jak i poddanych procesowi utleniania. Dodatkowo zbadano modelowe monowarstwy kluczowych składników olejów o amfifilowej budowie, takich jak kwasy tłuszczowe oraz tokoferole. W związku z czym badane oleje scharakteryzowano pod względem zawartości kwasów tłuszczowych, tokochromanoli i związków fenolowych oraz wyznaczono ich parametry jakościowe w stanie świeżym i na różnym etapie utlenienia (LK, LN, LA, TOTOX, K_{232}, K_{268}). Każdą z analizowanych metodą Langmuira prób aplikowano trzykrotnie na powierzchnię fazy nośnej, co łącznie dało 152 naniesione warstwy, które zostały poddane szczegółowej analizie. Prezentowane wyniki obejmują wybrane aspekty badań.

Analiza krzywej izotermy π–A umożliwia określenie kluczowych parametrów opisujących monowarstwy Langmuira, tworzone przez konkretne związki warstwotwórcze (rozdział I.2.). Wśród tych parametrów wyróżnia się:

- A_{ex} – powierzchnię przypadającą na pojedynczą cząsteczkę wyznaczaną na podstawie punktu przecięcia prostej, ekstrapolowanej do liniowego obszaru izotermy, z linią zerowego ciśnienia powierzchniowego,
- π_c – maksymalne ciśnienie powierzchniowe, przy którym monowarstwa ulega destabilizacji i załamaniu (tzw. punkt colapsu),
- A_c – wartość powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę w chwili załamania,
- a(dπ/dA) – parametr określający nachylenie krzywej izotermy Langmuira.

Ponadto, na podstawie izoterm π–A możliwe jest wyznaczenie modułu ściśliwości C_s^{-1}. Sporządzenie wykresu przedstawiającego zależność C_s^{-1} – π lub C_s^{-1} – A pozwala określić jego wartość maksymalną $C_s^{-1}{}_{max}$. Jest to istotny wskaźnik stopnia uporządkowania cząsteczek w badanej monowarstwie na granicy faz woda/powietrze, osiągany przy określonym ciśnieniu powierzchniowym π. Analiza wartości C_s^{-1} umożliwia klasyfikację stanu fizycznego monowarstwy zgodnie z kryteriami Daviesa i Rideala [1], [22], [33]. W dalszym etapie, w oparciu o analizę reologii międzyfazowej monowarstw metodą oscylujących barier, wyznaczono moduł lepkosprężystości powierzchniowej E oraz moduły sprężystości i lepkości powierzchniowej E_s oraz E_v i analizowano w oparciu o klasyfikacją opisaną przez Noskova i in. [37]. Kolejno dokonano oceny stabilności fizycznej emulsji typu olej w wodzie (O/W), w ramach której wyznaczono parametr stabilności E_{st}, co umożliwiło odniesienie właściwości międzyfazowych do trwałości układów emulsyjnych.

III.1 Profil kwasów tłuszczowych

W tabeli 5 przedstawiono skład kwasów tłuszczowych badanych olejów, uwzględniając zawartość nasyconych (SFA), jednonienasyconych (MUFA) oraz wielonienasyconych (PUFA) kwasów tłuszczowych. Analiza wykazała znaczną zmienność w składzie kwasów tłuszczowych poszczególnych olejów, co pozwala na ich szczegółową charakterystykę pod względem dominujących frakcji lipidowych. Różnice w proporcjach poszczególnych grup kwasów tłuszczowych wskazują na istotne zróżnicowanie ich profili lipidowych.

Zawartość SFA w analizowanych olejach mieściła się w zakresie od 9,67% dla OO do 21,18% dla OD, wykazując znaczną różnorodność. Wśród SFA najczęściej występowały cztery kwasy: mirystynowy (C14:0), palmitynowy (C16:0), stearynowy (C18:0) i arachidowy (C20:0). Kwas C14:0 osiągał najwyższe stężenie w OO – 1,76%, co wyraźnie wyróżniało tę próbkę, natomiast w większości pozostałych olejów: OW, OLn, OL, OOgr, OS nie został wykryty. Kwas C16:0 dominował w OD – 12,60% i OCz – 11,20%. Najwyższą zawartość kwasu stearynowego zanotowano w OD – 8,30% i OL – 5,73%, a najniższą w OCz – 0,33%. Kwas C20:0 był obecny przede wszystkim w OOgr – 3,68%, OLn – 3,49% i OO – 3,48%, natomiast nie został wykryty w OW i OD. Sumaryczna zawartość SFA była najwyższa w OD – 21,18%, OOgr – 17,96% i OL– 17,87%, a najniższa w OO – 9,67%, OW – 12,05% i OLn – 12,31%. Zgodnie z danymi literaturowymi, zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych w olejach roślinnych zazwyczaj mieści się w przedziale od około 6 % do 22 % całkowitych estrów metylowych kwasów tłuszczowych [97], [204], [205], [206]. Większość wyników uzyskanych w niniejszym badaniu mieściła się w granicach tych wartości. W próbkach OOgr, OLn i OO stwierdzono stosunkowo wysoką zawartość kwasu arachidowego (C20:0), wynoszącą 3–4 %, podczas gdy według danych literaturowych jego udział w olejach roślinnych zazwyczaj nie przekracza 1 % [97], [207]. Należy jednak podkreślić, że w dostępnej literaturze naukowej odnotowano również przypadki podwyższonej zawartości tego kwasu [206], [208]. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z naturalnej zmienności składu surowca, odmianowych cech roślin lub specyfiki procesu technologicznego zastosowanego podczas tłoczenia.

Zawartość MUFA mieściła się w przedziale od 9,67% dla OO do 38,93% dla OS, wskazując na duże zróżnicowanie profilu lipidowego próbek. Głównym przedstawicielem tej grupy był kwas oleinowy (C18:1), który dominował w OS – 38,75% i OCz – 26,42%. Jego wysoką zawartość odnotowano także w OO – 25,87% i OD – 24,05%. Najniższe poziomy stwierdzono w OOgr – 17,09% i OW – 17,32%.

Tabela 5. Profil kwasów tłuszczowych analizowanych olejów roślinnych.

Kwas tłuszczowy [%]	OO	OW	OL	OLn	OCz	OD	OOgr	OS
C14:0	1,76 ± 0,13^{a}	nd	nd	nd	0,16 ± 0,01^{b}	0,28 ± 0,01^{c}	nd	nd
C16:0	nd	8,74 ± 0,05^{e}	11,59 ± 0,17^{b}	8,46 ± 0,05^{f}	11,20 ± 0,10^{c}	12,60 ± 0,02^{a}	10,57 ±0,39^{d}	10,57 ± 0,15^{d}
C16:1	0,55 ± 0,06^{c}	nd	nd	2,70 ± 0,10^{a}	1,20 ± 0,15^{b}	0,55 ± 0,01^{c}	nd	0,18 ± 0,05^{d}
C18:0	4,43 ± 0,04^{c}	3,31 ± 0,10^{e}	5,73 ± 0,05^{b}	0,36 ± 0,04^{f}	0,33 ± 0,04^{f}	8,30 ± 0,02^{a}	3,71 ± 0,01^{d}	4,45 ± 0,06^{c}
C18:1	25,87 ± 0,45^{b}	17,32 ± 0,25^{e}	20,73 ± 0,21^{d}	20,52 ± 0,30^{d}	26,42 ± 0,87^{b}	24,05 ± 0,31^{c}	17,09 ± 0,64^{e}	38,75 ± 0,45^{a}
C18:2	47,70 ± 0,42^{d}	70,30 ± 0,20^{a}	14,28 ± 0,18^{g}	6,75 ± 0,05^{h}	55,50 ± 0,36^{b}	52,41 ± 0,17^{c}	37,52 ± 0,43^{f}	45,27 ± 0,17^{e}
C18:3, n–3	14,23 ± 0,13^{c}	0,24 ± 0,04^{f}	46,73 ± 0,18^{b}	52,70 ± 0,20^{a}	1,21 ± 0,10^{d}	0,83 ± 0,02^{e}	nd	0,31 ± 0,01^{f}
C18:3, n–6	0,16 ± 0,01^{b}	nd	0,15 ± 0,01^{b}	nd	nd	nd	24,36 ± 0,15^{a}	nd
C20:0	3,48 ± 0,04^{b}	nd	0,55 ± 0,01^{d}	3,49 ± 0,04^{b}	1,23 ± 0,15^{c}	nd	3,68 ± 0,05^{a}	0,47 ± 0,01^{e}
C20:1	0,18 ± 0,01^{b}	nd	0,17 ± 0,01^{b}	0,18 ± 0,01^{b}	0,33 ± 0,05^{a}	nd	nd	nd
ΣSFA	9,67 ± 0,02^{h}	12,05 ± 0,04^{g}	17,87 ± 0,02^{b}	12,31 ± 0,01^{f}	12,92 ± 0,01^{e}	21,18 ± 0,20^{a}	14,28 ± 0,22^{d}	15,49 ± 0,21^{c}
ΣMUFA	26,42 ± 0,32^{c}	17,32 ± 0,23^{f}	20,73 ± 0,05^{e}	23,22 ± 0,31^{d}	27,62 ± 0,42^{b}	24,61 ± 0,21^{c}	23,85 ± 0,85^{d}	38,93 ± 0,41^{a}
ΣPUFA	62,09 ± 0,71^{b}	70,54 ± 0,32^{a}	61,16 ± 0,56^{b}	59,45 ± 0,81^{c}	56,71 ± 0,42^{d}	53,24 ± 0,32^{e}	61,88 ± 0,66^{b}	45,58 ± 0,22^{f}
ΣPUFA/ΣSFA	6,42 ± 0,06^{a}	5,85 ± 0,11^{b}	3,42 ± 0,04^{f}	4,83 ± 0,03^{c}	4,39 ± 0,10^{d}	2,51 ± 0,01^{h}	4,33 ± 0,04^{e}	2,94 ± 0,04^{g}
n-6/n-3	3,36 ± 0,07^{e}	292,92 ±5,77^{a}	0,31 ± 0,01^{f}	0,13 ± 0,01^{g}	45,86 ± 0,26^{d}	63,14 ± 1,47^{c}	-	146,03 ± 1,18^{b}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako wartość średnia ± SD. Skrót nd oznacza – nie wykryto. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Kwas palmitooleinowy (C16:1) występował w niewielkich ilościach, z największym udziałem w OLn – 2,70%, OCz – 1,20% i OO – 0,55%. Nie został wykryty w OW, OL, OOgr i OS. Sumaryczna zawartość MUFA była najwyższa w OS – 38,93%, OCz – 27,62% i OO – 26,42%, a najniższa w OO – 9,67% oraz OW – 17,32%. Zgodnie z danymi literaturowymi, zawartość MUFA w olejach roślinnych może sięgać nawet 70 %, jednak w przypadku większości olejów uzyskanych z nasion roślin oleistych, wartości te utrzymują się zazwyczaj na poziomie 20–40 %, co potwierdzają otrzymane wyniki [209], [210].

Wielonienasycone kwasy tłuszczowe PUFA stanowiły istotny komponent profilu lipidowego, a ich zawartość wahała się od 45,58% dla OS do 70,54% dla OW. Zgodnie z literaturą, zawartość PUFA w olejach pozyskiwanych z nasion roślin oleistych może osiągać bardzo wysokie wartości, nawet do 79 % [97], [211]. Największe stężenie kwasu linolowego (C18:2) występowało w OW – 70,30%, OCz – 55,50%, OD – 52,41% oraz w OL – 46,73%, natomiast najniższe w OLn – 6,75%. Kwas α–linolenowy (C18:3, n–3) był obecny przede wszystkim w OLn – 52,70%, OL – 46,73% oraz OO – 14,23%. Kwas γ–linolenowy (C18:3, n-6) wykryto na najwyższym poziomie w próbce OOgr – 24,36%, natomiast w większości pozostałych przebadanych próbek (OW, OLn, OCz, OD i OS) nie został on wykryty. Niewielkie ilości tego kwasu zanotowano jedynie w próbkach OO – 0,16% i OL – 0,15%. Sumaryczna zawartość PUFA była najwyższa w OW – 70,54%. Wysoką zawartością PUFA charakteryzował się także OO – 62,09%, OL – 61,16%, OOgr – 61,88% i OLn – 59,45%, natomiast najniższą OS – 45,58%, OD – 53,24% oraz OCz – 56,71%. Uzyskane w niniejszym badaniu wyniki w zdecydowanej większości mieszczą się w granicach wartości podawanych w literaturze, co potwierdza zgodność profilu lipidowego analizowanych olejów z danymi referencyjnymi [212], [213], [214].

III.2 Charakterystyka składników bioaktywnych

III.2.1 Zawartośc tokochromanoli

W ramach kontynuacji charakterystyki składu badanych olejów przeprowadzono szczegółową analizę zawartości tokoferoli – grupy rozpuszczalnych w tłuszczach związków należących do rodziny witaminy E, obejmującej cztery podstawowe homologi (α, β, γ i δ) [107]. Zawartość oraz wzajemne proporcje poszczególnych homologów tokoferoli w olejach roślinnych mogą różnić się w zależności od gatunku rośliny oleistej, warunków uprawy, a także zastosowanej technologii pozyskiwania i przechowywania oleju. W związku z tym analiza ich składu stanowi istotny element charakterystyki jakościowej olejów roślinnych.

Wyniki przedstawione w tabeli 6 pokazują rozkład poszczególnych form tokoferoli w analizowanych olejach, wskazując, że zarówno całkowita zawartość tokoferoli, jak i względny udział poszczególnych homologów różniły się pomiędzy badanymi próbkami.

Tabela 6. Zawartość tokoferoli z podziałem na poszczególne homologi w analizowanych olejach roślinnych.

	OO	**OW**	**OL**	**OLn**	**OCz**	**OD**	**OOgr**	**OS**
				Tokoferole [mg/100g]				
α-Tokoferol	20,47 ± 0,17^{d}	10,63 ± 0,22^{g}	4,23 ± 0,06^{h}	44,87 ± 0,34^{a}	18,33 ± 0,18^{e}	35,03 ± 0,58^{b}	16,79 ± 0,34^{f}	26,07 ± 0,64^{c}
β-Tokoferol	0,30 ± 0,01^{c}	0,17 ± 0,00^{d}	nd	1,30 ± 0,02^{b}	3,34 ± 0,05^{a}	nd	0,24 ± 0,01^{c}	0,25 ± 0,02^{c}
γ-Tokoferol	35,47 ± 0,44^{d}	32,77 ± 0,66^{e}	79,93 ± 0,51^{a}	10,37 ± 0,23^{h}	25,63 ± 0,31^{f}	11,61 ± 0,12^{g}	36,61 ± 0,48^{c}	38,36 ± 0,66^{b}
δ-Tokoferol	0,60 ± 0,01^{c}	nd	nd	nd	1,30 ± 0,02^{b}	13,63 ± 0,25^{a}	0,34 ± 0,03^{d}	0,17 ± 0,02^{e}
Całkowita zawartość	56,24 ± 0,79^{d}	43,57 ± 0,74^{g}	84,16 ± 1,52^{a}	56,54 ± 0,77^{d}	48,6 ± 0,67^{f}	60,27 ± 0,56^{c}	53,98 ± 1,31^{e}	64,85 ± 0,49^{b}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Skrót nd oznacza – nie wykryto. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Spośród analizowanych związków γ–tokoferol dominował w profilu tokoferoli większości olejów. Najwyższą jego zawartość odnotowano w próbce OL – 79,93 mg/100 g oraz w OS – 38,36 mg/100 g. Wysoki udział γ–tokoferolu zaobserwowano również w próbkach OOgr – 36,61 mg/100 g, OO – 35,47 mg/100 g oraz OW – 32,77 mg/100g. Dominacja γ–tokoferolu jest zgodna z typowym składem wielu olejów roślinnych i wskazuje na jego istotną rolę w ochronie lipidów przed utlenianiem [215], [216]. Najniższą zawartość tego związku stwierdzono w OLn – 10,37 mg/100 g, co podkreśla odmienny charakter profilu tokoferoli w tej próbce. Uzyskane wyniki są zbliżone do wartości raportowanych we wcześniejszych badaniach lub nieznacznie od nich wyższe [194], [217], [218]. Z kolei najwyższą zawartość α–tokoferolu zaobserwowano w OLn – 44,87 mg/100 g oraz w OD – 35,03 mg/100 g, a nieco niższe wartości w OS – 26,07 mg/100 g oraz OO – 20,47 mg/100 g. Najniższe poziomy α–tokoferolu odnotowano w OW – 10,63 mg/100 g oraz OL – 4,23 mg/100 g. Pośrednią wartość zanotowano w OCz – 18,33 mg/100 g oraz OOgr – 16,79 mg/100 g. β–tokoferol występował w śladowych ilościach, a w kilku próbkach (OL, OD) nie został wykryty. Najwyższą jego zawartość odnotowano w OCz – 3,34 mg/100 g, podczas gdy w pozostałych próbkach wartości wahały się w przedziale 0,17–1,30 mg/100 g. δ–tokoferol wykazał największe zróżnicowanie spośród analizowanych homologów.

Nie został wykryty w OW, OL i OLn, natomiast niską zawartość stwierdzono w OS – 0,17 mg/100 g oraz OOgr – 0,34 mg/100 g. Najwyższy poziom odnotowano w OD – 13,63 mg/100 g. Literatura potwierdza, że działanie przeciwutleniające tokoferoli może mieć charakter synergistyczny, a skuteczność ochrony lipidów jest zależna także od obecności innych bioaktywnych składników, ich wzajemnych proporcji i interakcji. W związku z tym nawet niewielka ilość β-tokoferolu i δ–tokoferol może istotnie przyczyniać się do zwiększenia całkowitego potencjału antyoksydacyjnego oleju [219].

Wyniki przeprowadzonej analizy potwierdzają wyraźne zróżnicowanie profilu tokoferoli w badanych próbkach olejów roślinnych – zarówno pod względem ich zawartości, jak i udziału poszczególnych homologów. γ–tokoferol był głównym homologiem występującym w większości analizowanych olejów. Jednak to α–tokoferol, mimo niższej zawartości, ma istotniejsze znaczenie z punktu widzenia aktywności biologicznej oraz potencjalnych właściwości funkcjonalnych lipidowych układów powierzchniowych [220], [221]. Spośród badanych próbek, OLn charakteryzowała się szczególnie korzystnym profilem tokoferolowym, obejmującym wysokie stężenia α–tokoferolu. Taka struktura stanowiła podstawę do wyboru tej próbki jako układu modelowego w dalszych badaniach nad monowarstwami lipidowymi wzbogaconymi w α–tokoferol (rozdz. III.4.3.).

III.2.3 Zawartość związków fenolowych

Dalsza analiza składu próbek koncentrowała się na określeniu zawartości związków fenolowych, które – obok tokoferoli – stanowią ważną grupę związków bioaktywnych w olejach roślinnych. Podczas gdy tokoferole reprezentują podstawowe lipofilowe przeciwutleniacze, związki fenolowe, ze względu na ich hydrofilowy charakter, przyczyniają się do ochrony antyoksydacyjnej w bardziej polarnych środowiskach, w tym na granicy faz olej–woda [222], [223]. W badanych próbkach zidentyfikowano szerokie spektrum związków fenolowych, obejmujące flawonoidy i kwasy fenolowe. Wyniki analizy ilościowej podsumowano w tabeli 7.

Wśród flawonoidów dominującym związkiem była kwercetyna. Najwyższe jej stężenie odnotowano w OO–209,90 mg/kg i OOgr – 167,44 mg/kg oraz w OLn – 129,58 mg/kg, OCz – 108,47 mg/kg i OD – 98,88 mg/kg, co wskazuje na silny profil antyoksydacyjny oparty na flawonolach. Zawartość kwercetyny w OO była zbliżona do poziomów obserwowanych dla związków flawonoidowych obecnych w ekstraktach z ostropestu plamistego, które obok dominujących flawonolignanów wchodzących w skład kompleksu silymaryny stanowią istotną frakcję związków bioaktywnych odpowiedzialnych za właściwości przeciwutleniające [224].

Tabela 7. Zawartość poszczególnych związków fenolowych z podziałem na poszczególne grupy w analizowanych olejach roślinnych. *Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Skrót nd oznacza – nie wykryto. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).*

Związek	OO	OW	OL	OLn	OCz	OD	OOgr	OS
Flawonoidy [mg/kg]								
Apigenina	84,74±0,83^{e}	111,70±2,43^{b}	75,08±1,65^{f}	86,30±1,44^{d}	89,93±0,57^{c}	55,16±1,29^{g}	125,17±1,68^{a}	25,46±0,16^{h}
Katechina	39,57±0,79^{d}	16,27±0,16^{f}	65,78±1,14^{b}	50,35±0,45^{c}	74,95±0,53^{a}	14,46±0,11^{h}	24,21±0,30^{e}	14,92±0,23^{g}
Kempferol	10,72±0,09^{h}	32,20±0,47^{d}	40,93±0,39^{b}	13,73±0,30^{f}	41,47±0,29^{a}	40,87±0,90^{c}	12,43±0,23^{g}	19,19±0,16^{e}
Luteolina	39,95±0,77^{e}	62,94±0,80^{b}	21,52±0,25^{g}	31,02±0,47^{f}	21,99±0,21^{g}	57,87±0,72^{d}	66,08±1,20^{a}	58,61±1,12^{c}
Naryngenina	13,07±0,30^{e}	32,81±0,17^{d}	40,60±0,87^{c}	12,01±0,22^{f}	51,23±0,70^{a}	48,94±0,81^{b}	12,72±0,19^{f}	9,30±0,08^{g}
Kwercetyna	209,90±4,99^{a}	65,61±1,52^{g}	79,48±0,70^{f}	129,58±0,95^{c}	108,47±2,44^{d}	98,88±2,44^{e}	167,44±2,24^{b}	24,53±0,59^{h}
Rutozyd	18,52±0,45^{a}	12,82±0,24^{e}	14,24±0,29^{d}	15,66±0,35^{c}	14,44±0,11^{d}	16,09±0,32^{b}	12,83±0,18^{e}	12,17±0,19^{f}
Witeksyna	34,10±0,39^{d}	29,21±0,48^{g}	30,97±0,28^{f}	33,60±0,21^{e}	51,13±1,11^{a}	40,74±0,68^{b}	34,40±0,52^{c}	12,02±0,06^{h}
Całkowita zawartość	450,57±10,03^{a}	363,56±4,60^{b}	368,61±2,89^{b}	372,24±8,27^{b}	453,61±6,42^{a}	373,02±7,90^{b}	455,28±2,79^{a}	176,21±1,44^{c}
Kwasy fenolowe [mg/kg]								
Kwas 4–hydroksybenzoesowy	168,71 ± 2,28^{b}	nd	nd	196,17 ± 1,28^{a}	96,24 ± 2,08^{c}	55,91 ± 1,01^{e}	91,18 ± 1,05^{d}	30,08 ± 0,23^{f}
Kwas kawowy	86,92 ± 2,13^{f}	194,81 ± 2,26^{a}	166,01 ± 3,73^{c}	77,78 ± 0,46^{g}	189,38 ± 3,08^{b}	76,41 ± 1,1^{g}	117,19 ± 2,13^{d}	112,2 ± 0,87^{e}
Kwas chlorogenowy	76,49 ± 1,22^{e}	332,43 ± 5,96^{b}	402,62 ± 6,60^{a}	65,75 ± 1,34^{f}	279,22 ± 1,44^{c}	233,61 ± 5,24^{d}	58,28 ± 0,46^{g}	76,74 ± 1,29^{e}
Kwas ferulowy	65,58 ± 1,40^{h}	119,00 ± 2,71^{e}	119,44 ± 1,34^{d}	292,8 ± 6,05^{a}	136,23 ± 1,66^{c}	145,56 ± 1,28^{b}	86,25 ± 1,93^{g}	115,74 ± 2,13^{f}
Kwas galusowy	18,96 ± 0,49^{e}	21,69 ± 0,18^{b}	16,4 ± 0,37^{g}	20,44 ± 0,31^{c}	19,52 ± 0,34^{d}	22,06 ± 0,34^{a}	18,07 ± 0,13^{f}	18,41 ± 0,41^{e,f}
Kwas p–kumarowy	12,96 ± 0,17^{e}	18,56 ± 0,17^{c}	12,97 ± 0,18^{e}	14,94 ± 0,11^{d}	37,62 ± 0,65^{a}	20,57 ± 0,21^{b}	11,36 ± 0,25^{f}	20,18 ± 0,16^{b}
Kwas protokatechowy	32,10 ± 0,25$^{b, c}$	64,46 ± 0,43^{a}	64,07 ± 0,80^{a}	32,63 ± 0,81^{b}	64,86 ± 0,93^{a}	64,79 ± 0,71^{a}	31,05 ± 0,52^{d}	31,85 ± 0,57$^{c, d}$
Kwas synapinowy	1629,96 ± 27,65^{a}	854,27 ± 13,80^{d}	788,53 ± 17,6^{e}	1157,79 ± 28,04^{b}	858,2 ± 12,52^{d}	880,12 ± 5,09^{c}	1678,79 ± 27,21^{a}	143,88 ± 1,81^{f}
Kwas syryngowy	94,71 ± 2,17^{a}	74,44 ± 0,93$^{c, d}$	69,18 ± 1,33^{e}	73,63 ± 0,73^{d}	73,5 ± 1,12^{d}	76,34 ± 0,92^{c}	49,08 ± 0,97^{f}	84,29 ± 1,53^{b}
Kwas trans–cynamonowy	193,73 ± 1,37^{b}	173,00 ± 2,84^{c}	166,98 ± 3,48^{c}	209,12 ± 1,45^{a}	176,33 ± 1,26^{c}	173,79 ± 2,71^{c}	116,71 ± 1,93^{d}	104,75 ± 1,13^{e}
Kwas wanilinowy	23,08 ± 0,42^{d}	32,46 ± 0,41^{b}	33,22 ± 0,19^{a}	32,80 ± 0,51$^{a, b}$	26,58 ± 0,26^{c}	15,66 ± 0,35^{f}	32,34 ± 0,61$^{a, b}$	21,08 ± 0,33^{e}
Wanilina	3,77 ± 0,08^{b}	0,43 ± 0,01^{f}	0,47 ± 0,01^{f}	4,29 ± 0,04^{a}	0,64 ± 0,01^{e}	0,18 ± 0,01^{g}	3,06 ± 0,05^{c}	2,04 ± 0,03^{d}
Całkowita zawartość	2409,63 ± 19,50^{a}	2061,96 ± 37,02^{d}	1924,47 ± 19,98$^{e, f}$	2181,8 ± 41,37^{e}	1957,66 ± 47,97$^{e, f}$	1886,45 ± 25,5^{e,f}	2305,69 ± 53,15^{b}	761,24 ± 8,01^{g}

Najniższy poziom kwercetyny stwierdzono w OS – 24,53 mg/kg i OW – 65,61 mg/kg, co może świadczyć o mniejszym znaczeniu tego związku w ogólnym profilu związków fenolowych tych olejów. Pozostałe flawonoidy również wykazywały wyraźne zróżnicowanie między badanymi olejami. Apigenina osiągnęła najwyższe wartości w OOgr – 125,17 mg/kg, OW – 111,70 mg/kg i OCz – 89,93 mg/kg. Luteolina, inny związek o właściwościach neuroprotekcyjnych i antyoksydacyjnych, osiągnął wysokie stężenia w OOgr – 66,08 mg/kg, OW – 62,94 mg/kg i OS – 58,61 mg/kg. Wysoka zawartość katechiny, zanotowana w OCz – 74,95 mg/kg, OL – 65,78 mg/kg i OLn – 50,35 mg/kg, może wskazywać na różne mechanizmy biosyntezy i akumulacji flawan-3-oli w nasionach tych roślin [225], [226].

Analiza zawartości kwasów fenolowych ujawniła dominację związków należących do grupy hydroksycynamonowych. Najwyższe stężenia w badanych próbkach osiągnął kwas synapinowy – 1678,79 mg/kg w OOgr, 1629,96 mg/kg w OO oraz 1157,79 mg/kg w OL. Takie wartości są porównywalne z danymi literaturowymi podawanymi dla oleju rzepakowego i oleju uzyskanego z lnianki, gdzie kwas synapinowy może stanowić nawet do 70% całkowitej zawartości związków fenolowych, warunkując ich stabilność oksydacyjną [227]. Znaczący udział w profilu antyoksydacyjnym w OL, OCz i OW wykazał również kwas chlorogenowy i kawowy, których zawartość wynosiła odpowiednio w OL – 402,62 mg/kg i 166,01 mg/kg, w OCz – 279,22 mg/kg i 189,38 mg/kg oraz w OW – 332,43 mg/kg i 194,81 mg/kg. Obecność tych kwasów potwierdza wcześniejsze badania wskazujące na ich istotne właściwości przeciwrodnikowe w matrycy lipidowej [228], [229].

Pozostałe związki, takie jak kwas ferulowy, p-kumarowy, galusowy, protokatechowy i syryngowy, występowały w umiarkowanych ilościach w większości olejów. Przykładowo, zawartość kwasu ferulowego w OLn – 292,80 mg/kg odpowiada danym literaturowym dla olejów tłoczonych z nasion słonecznika i kukurydzy, gdzie związkowi temu przypisuje się stabilność termiczną i antyoksydacyjną [230], [231]. Z kolei obecność nawet niewielkiej ilości waniliny, której zawartość w badanych próbkach była marginalna (najwięcej w OO – 3,77 mg/kg i OLn – 4,29 mg/kg) – może wpływać nie tylko na profil sensoryczny, ale również na aktywność przeciwutleniającą w synergii z innymi fenolami[230], [231] .

Zróżnicowanie ilościowe i jakościowe związków fenolowych w olejach roślinnych jednoznacznie potwierdza ich funkcjonalne znaczenie. OO, OOgr i OCz charakteryzowały się wysokim stężeniem flawonoidów, jak i dominujących kwasów fenolowych, co może wpływać na potencjał przeciwutleniający obserwowany przez innych badaczy [232], [233]. Odmienny profil OS – ubogiego w kwercetynę i hydroksycynamoniany – może wskazywać na dominację lignanów (sezamina, sezamol), które nie zostały uwzględnione w niniejszym

zestawieniu [234], [235]. Warto zaznaczyć, że synergistyczne działanie związków fenolowych z tokochromanolami może mieć istotne znaczenie dla stabilności oksydacyjnej olejów, zwłaszcza podczas przechowywania i obróbki cieplnej [233].

III.2.3 Zawartość naturalnych barwników

W ramach poszerzenia charakterystyki składu badanych olejów, przeprowadzono również analizę zawartości naturalnych barwników roślinnych – karotenoidów i chlorofili. Pigmenty te, choć obecne w większości w olejach w śladowych ilościach, odgrywają istotną rolę w kształtowaniu właściwości przeciwutleniających olejów oraz ich stabilności oksydacyjnej. Wpływają również na barwę i potencjalne właściwości prozdrowotne tłuszczów roślinnych [234], [235]. Wyniki pomiarów zawartości barwników w badanych olejach zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Zawartość naturalnych barwników (karotenoidów i chlorofili) w analizowanych olejach roślinnych.

OO	OW	OL	OLn	OCz	OD	OOgr	OS
Karotenoidy [mg/100g]							
0,31 ± 0,01^{e}	0,44 ± 0,02^{d}	1,35 ± 0,01^{b}	0,47 ± 0,02^{d}	0,70 ± 0,01^{c}	8,96 ± 0,09^{a}	0,45 ± 0,01^{d}	0,10 ± 0,01^{f}
Chlorofile [mg/100g]							
0,21 ± 0,01^{c}	0,17 ± 0,02^{c}	0,06 ± 0,00^{e}	0,18 ± 0,01^{c}	0,89 ± 0,02^{b}	21,14 ± 0,13^{a}	0,83 ± 0,00^{b}	0,02 ± 0,00^{f}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± odchylenie standardowe. Skrót nd oznacza – nie wykryto. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Zawartość karotenoidów w analizowanych próbkach wykazała wyraźne zróżnicowanie. Najwyższy poziom karotenoidów odnotowano w OD – 8,96 mg/100 g, co potwierdza wcześniejsze doniesienia literaturowe o wysokiej zawartości barwników karotenoidowych, zwłaszcza β-karotenu, w tym oleju [236], [237]. Znacznie niższe wartości stwierdzono w OL – 1,35 mg/100 g oraz OCz – 0,70 mg/100 g. Otrzymane wartości odbiegają od wartości zazwyczaj podawanych w literaturze, jednak należy zaznaczyć, że istnieją badania gdzie wykazano również porównywalne, a nawet niższe poziomy tych barwników w analizowanych olejach [194], [238], [239]. Obserwowane różnice w poziomie karotenoidów mogą wynikać zarówno z rodzaju surowca, jak i warunków uprawy, dojrzałości nasion czy zastosowanej metody tłoczenia [240].

Równie istotna dla jakości olejów roślinnych jest obecność chlorofili, które mogą działać zarówno jako promotory, jak i inhibitory utleniania – w zależności od stężenia i obecności światła [194], [241]. Zdecydowanie najwyższą zawartość chlorofili odnotowano

w OD–21,14 mg/100 g, co potwierdza charakterystyczne ciemne zabarwienie tego oleju, wynikające m.in. z obecności feofityn, które są głównym barwnikiem w tym oleju [217]. Wysoką zawartość stwierdzono również w OCz–0,89 mg/100 g oraz OOgr–0,83 mg/100 g. W większości pozostałych olejów poziom barwników chlorofilowych był znacznie niższy i oscylował wokół lub poniżej wartości <0,2 mg/100 g. Szczególnie niską zawartość tych barwników zanotowano w OS – 0,02 mg/100 g oraz OL – 0,06 mg/100 g. We wszystkich analizowanych olejach zawartość chlorofili mieściła się wyraźnie poniżej zalecanego poziomu 50 mg/kg, który według literatury nie powinien być przekraczany w olejach jadalnych ze względu na ryzyko przyspieszonej fotooksydacji [241]. Chociaż większość analizowanych olejów zawierała chlorofil poniżej tolerowanego limitu (< 0,9 mg/100 g), nie wyklucza to możliwości indukowania utleniania fotochemicznego przy takich stężeniach [242]. Sumaryczna analiza zawartości pigmentów wykazała, że w większości badanych olejów zawartość karotenoidów przewyższała zawartość chlorofili, co może sprzyjać wyższej odporności na utlenianie oraz lepszym właściwościom fizykochemicznym [155]. Wyjątkiem były oleje OD, OCz oraz OOgr, w których dominowały pigmenty chlorofilowe. Taki rozkład zawartości barwników potwierdza wcześniejsze doniesienia literaturowe i podkreśla znaczenie profilu pigmentowego w ocenie jakości i funkcjonalności tłuszczów roślinnych [262].

III.3 Ocena jakości olejów

W celu oceny jakości badanych olejów roślinnych, w tabeli 9 zestawiono wartości liczby kwasowej (LK), liczby nadtlenkowej (LN) oraz liczby anizydynowej (LA). Wartości te obliczono na podstawie równań: 5.0 – dla LK, 5.1 – dla LN, 5.2 – dla LA.

Tabela 9. Wartości liczby kwasowej (LK), liczby nadtlenkowej (LN) i liczby anizydynowej (LA) wyznaczone dla analizowanych olejów roślinnych.

Próbka	LK [mgKOH/g]	LN [meqO_2/kg]	LA [j.u.]
OO	$0,43 \pm 0,03^{e}$	$2,21 \pm 0,26^{c}$	$0,24 \pm 0,03^{e}$
OW	$0,98 \pm 0,08^{c}$	$2,94 \pm 0,28^{b,c}$	$0,34 \pm 0,03^{c}$
OL	$0,94 \pm 0,08^{c}$	$2,62 \pm 0,39^{b,c}$	$0,31 \pm 0,04^{c,d}$
OLn	$1,00 \pm 0,02^{b,c}$	$2,42 \pm 0,21^{c}$	$0,29 \pm 0,02^{d}$
OCz	$0,75 \pm 0,07^{d}$	$3,36 \pm 0,42^{b}$	$0,37 \pm 0,04^{c}$
OD	$0,97 \pm 0,09^{c}$	$2,37 \pm 0,25^{c}$	$0,29 \pm 0,03^{d}$
OOgr	$2,91 \pm 0,37^{a}$	$8,62 \pm 0,90^{a}$	$1,01 \pm 0,09^{a}$
OS	$1,25 \pm 0,15^{b,c}$	$3,78 \pm 0,31^{b}$	$0,44 \pm 0,03^{b}$

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Skrót nd oznacza – nie wykryto. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Parametry te stanowią istotne wskaźniki świeżości tłuszczów oraz ich odporności na procesy degradacyjne, w szczególności hydrolizę i utlenianie [149], [155]. LK informuje o zawartości wolnych kwasów tłuszczowych powstałych w wyniku hydrolizy triacylogliceroli, natomiast LN odzwierciedla poziom pierwotnych produktów utleniania lipidów – nadtlenków. Z kolei LA stanowi miarę obecności wtórnych produktów utleniania, głównie nienasyconych aldehydów, powstających w kolejnych etapach degradacji oksydacyjnej tłuszczów [183, 263].

Zgodnie z ogólnie przyjętymi normami jakościowymi dla olejów tłoczonych na zimno wartość LK nie powinna przekraczać 4 mg KOH/g [243], [244]. Wśród analizowanych próbek najniższą wartość LK odnotowano dla OO – 0,43 mgKOH/g, co potwierdza jego wysoką jakość i niewielki stopień hydrolizy tłuszczów. Korzystne wartości uzyskano również dla OCz – 0,75 mgKOH/g oraz OW – 0,98 mg KOH/g, co może świadczyć o skuteczności zastosowanych metod technologicznych i odpowiednich warunkach przechowywania. Najwyższą wartość LK stwierdzono dla OOgr – 2,91 mgKOH/g. Wyższe wartości odnotowano także dla OLn – 1,31 mg KOH/g oraz OS – 1,25 mgKOH/g, co może być związane ze specyficznym składem kwasów tłuszczowych tych olejów, aktywnością naturalnych enzymów lipolitycznych lub metodą ekstrakcji.

LN, będąca wskaźnikiem stopnia utlenienia lipidów, również wykazała zauważalne zróżnicowanie między badanymi próbkami. Zgodnie z przyjętymi normami jakościowymi dla olejów roślinnych tłoczonych na zimno, wartość LN nie powinna przekraczać 10 $meqO_2/kg$, co stanowi granicę akceptowalną dla świeżych i nieutlenionych olejów [244]. Najniższe wartości LN odnotowano dla OO – 2,21 $meqO_2/kg$, OD – 2,37 $meqO_2/kg$, OLn – 2,42 $meqO_2/kg$ oraz OL – 2,62 $meqO_2/kg$, co świadczy o wysokiej stabilności oksydacyjnej tych olejów. Z kolei najwyższą wartość LN odnotowano dla OOgr – 8,62 $meqO_2/kg$, co sugeruje większą podatność na utlenianie i konieczność zapewnienia odpowiednich warunków przechowywania w przypadku tego oleju. Wysoka wartość LN oznaczona dla OCz – 3,36 $meqO_2/kg$ oraz OS – 3,78 $meqO_2/kg$ również wskazuje na ich niższą stabilność oksydacyjną oraz potrzebę ochrony przed czynnikami przyspieszającymi utlenianie, takimi jak światło i wysoka temperatura [257]. Wartości LK i LN dostarczają istotnych informacji o jakości badanych olejów. Na ich podstawie można ocenić zarówno stopień zaawansowania procesów degradacyjnych, jak i skuteczność zastosowanych rozwiązań technologicznych i przechowalniczych.

Z kolei zgodnie z przyjętymi normami jakościowymi dla tłuszczów roślinnych LA nie powinna przekraczać wartości 8, co uznawane jest za granicę świeżości oraz przydatności technologicznej oleju do spożycia [245]. W niniejszym badaniu wszystkie analizowane próbki

spełniały powyższe kryterium, a wartości LA nie przekraczały 1,01, co wskazuje na niski poziom wtórnych produktów utleniania w badanych olejach. Najniższe wartości LA odnotowano dla OO – 0,24 oraz OD – 0,29 i OLn – 0,29. Oleje te charakteryzowały się również niskimi wartościami LN oraz LK, co wskazuje na ograniczoną obecność zarówno pierwotnych, jak i wtórnych produktów utleniania lipidów. Zbliżone wartości LA uzyskano także dla OL – 0,31, oraz OW – 0,34. W przypadku OCz wartość LA wyniosła 0,37, natomiast dla OS odnotowano wartość 0,44. Najwyższą wartość LA stwierdzono dla OOgr – 1,01, jednak również w tym przypadku pozostawała ona zdecydowanie poniżej wartości granicznej wynoszącej 8. Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie analizowane oleje charakteryzowały się niską zawartością wtórnych produktów utleniania, a obserwowane różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami miały niewielki zakres i nie wpływały na ogólną ocenę jakości badanych tłuszczów.

Niskie wartości omawianych wskaźników (LK, LN, LA) są typowe dla świeżych olejów roślinnych, świadcząc o ich wysokiej stabilności chemicznej i braku zaawansowanych procesów oksydacyjnych [246], [247]. Dla wszystkich analizowanych prób wyznaczone wartości LK, LN i LA pozostawały w większości na poziomach znacznie poniżej przyjętych norm, co jednoznacznie świadczy o niskim stopniu utlenienia zarówno pierwotnego, jak i wtórnego, oraz potwierdza korzystny stan oksydacyjny badanych olejów [247].

III.4 Modelowe monowarstwy składników olejów roślinnych oraz ich mieszanin

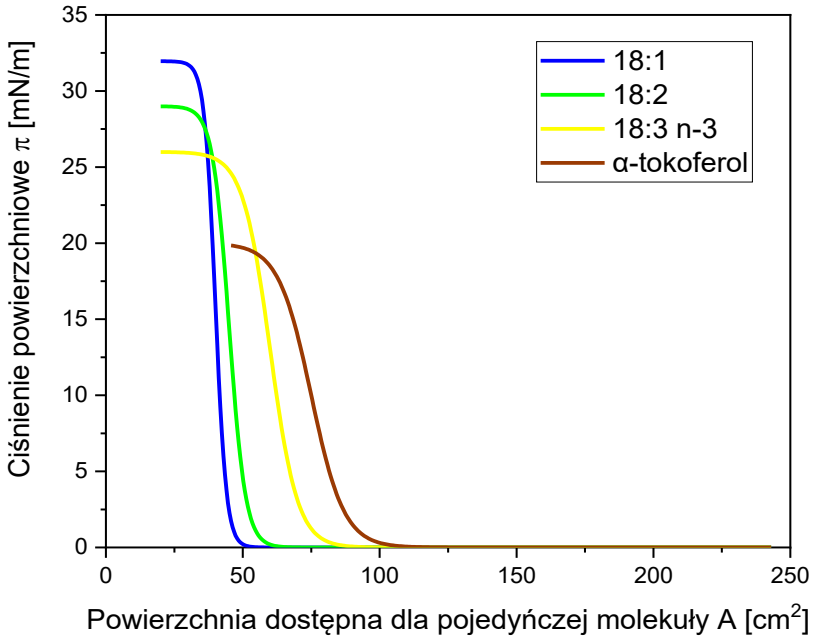
W celu lepszego zrozumienia interakcji głównych składników badanych olejów na granicy faz powietrze–woda wykonano eksperymenty monowarstw Langmuira dla układów modelowych jedno– i wieloskładnikowych. Na podstawie wyznaczonego profilu kwasów tłuszczowych (tabela 5.) oraz określonej zawartości związków bioaktywnych wchodzących w skład badanych olejów roślinnych (tabela 6.), szczegółową analizę właściwości powierzchniowych wykonano dla kluczowych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz modelowych mieszanin zawierających dominujące kwasy tłuszczowe w danej próbie.

III.4.1 Modelowe jednoskładnikowe monowarstwy kwasów tłuszczowych i α–tokoferolu

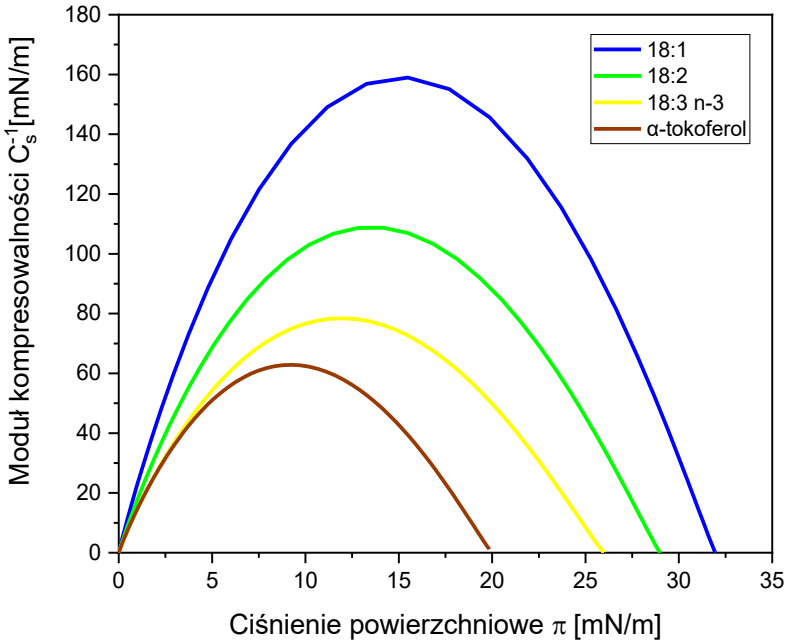
Charakterystykę jednoskładnikowych monowarstw kwasu oleinowego C18:1, kwasu linolowego C18:2, kwasu α–linolenowego C18:3, n–3 oraz α–tokoferolu, dokonano poprzez analizę modelowych izoterm powierzchniowych π–A (rysunek 12a). Z ich przebiegu określano

wartości charakterystycznych parametrów oraz obliczono moduł ściśliwości (tabela 10, rysunek 12b). Wykonana analiza pozwoliła na ocenę ich stabilności oraz zdolności do formowania uporządkowanych warstw na powierzchni wody.

a)



b)



Rysunek 12. Izotermy kompresji π–A monowarstw Langmuira (a) oraz zależności modułu kompresowalności od ciśnienia powierzchniowego (b) wyznaczone dla badanych kwasów tłuszczowych i α–tokoferolu.

Tabela 10. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych izoterm π–A badanych kwasów tłuszczowych: powierzchnia cząsteczkowa (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a (dπ/dA)).

Związek	A_{ex}[cm^2]	A_c [cm^2]	π_c [mN/m]	a (dπ/dA)
C18:1	48,42 ± 0,41^d	41,78 ± 0,72^b	30,85 ± 2,09^a	–0,61 ± 0,12^a
C18:2	59,36 ± 1,08^c	45,41 ± 1,56^a	28,69 ± 0,87^b	–0,55 ± 0,05^a
C18:3, n–3	77,87 ± 0,91^b	40,57 ± 0,64^b	25,74 ± 1,23^c	–0,52 ± 0,07^a
α–tokoferol	104,18 ± 1,11^a	52,75 ± 0,82^a	19,59 ± 0,72^d	–0,47 ± 0,09^a

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

W początkowej fazie kompresji wszystkie monowarstwy wykazywały przejście fazowe gaz–ciecz. W miarę postępu kompresji i redukcji powierzchni molekularnej następował systematyczny wzrost ciśnienia powierzchniowego, wskazując, że monowarstwy pozostawały w stanie cieczy rozprężonej L_R. Powierzchnia przypadająca na pojedynczą cząsteczkę (A_{ex}), wyznaczona z przecięcia prostej ekstrapolowanej z liniowego fragmentu izotermy z osią zerowego ciśnienia powierzchniowego, odzwierciedla przestrzenne wymagania cząsteczek na granicy faz. Wartości te wzrastały wraz ze zwiększającą się liczbą wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym przy zachowaniu tej samej liczby atomów węgla, od wartości 48,42 cm^2 aż do wartości 77,87 cm^2 [248]. Wzrost wartości A_{ex} wraz ze stopniem nienasycenia wynika z przeszkód sferycznych spowodowanych obecnością wiązań *cis*–podwójnych, które ograniczają efektywne upakowanie molekularne. Kwas oleinowy jako jednonienasycony, tworzył najbardziej zwartą monowarstwę, natomiast kwas α–linolenowy, posiadający trzy wiązania podwójne, wykazywał znacznie bardziej rozluźnioną strukturalnie monowarstwę ze względu na skręconą konformację łańcucha węglowodorowego [19]. Natomiast największą wartość A_{ex} odnotowano dla α–tokoferolu –104,18 cm^2, co wskazuje na jego niższą gęstość upakowania molekularnego.

Maksymalna wartość ciśnienia powierzchniowego π_c, przy którym monowarstwa ulega destabilizacji i załamaniu, jest kluczowym wskaźnikiem stabilności warstwy. Najwyższą wartością π_c charakteryzował się kwas oleinowy – 30,85 mN/m, nieco niższą kwas linolowy – 28,69 mN/m, a najniższą kwas α–linolenowy – 25,74 mN/m. Dla badanych kwasów wartości π_c malały wraz ze wzrostem stopnia ich nienasycenia, skutkując obniżeniem stabilności monowarstwy, co można tłumaczyć zaburzeniami w upakowaniu cząsteczek spowodowanymi obecnością wiązań *cis*–podwójnych. α–tokoferol jako związek o dużej objętości molekularnej i amfifilowym charakterze, cechował się najniższym ciśnieniem kolapsu π_c – 19,59 mN/m, co podkreśla jego wysoką płynność w strukturach.

Wartość powierzchni przypadającej na pojedynczą cząsteczkę w chwili, gdy dochodzi do załamania monowarstwy (A_c), pozwala na określenie momentu destabilizacji filmu. Dla badanych kwasów tłuszczowych oraz α–tokoferolu wartości A_c wykazywały zróżnicowanie, co potwierdza ich odmienną zdolność do formowania stabilnych struktur międzyfazowych. Analiza nachylenia izotermy a($d\pi/dA$) pozwala na ocenę siły oddziaływań międzycząsteczkowych i stabilności monowarstwy. Uzyskane wartości wskazują, że największą sztywnością charakteryzował się kwas oleinowy – 0,61 mN/m na cm², następnie kwas linolowy –0,55 mN/m na cm², kwas linolenowy – 0,52 mN/m na cm² a najmniejszą α–tokoferol – 0,47 mN/m na cm².

Analiza wykresów zależności C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π pozwala na identyfikację przejść fazowych oraz mechanizmów reorganizacji molekularnej w trakcie kompresji (rysunek 12b.). Najwyższe wartości modułu $C_s^{-1}{}_{MAX}$ odnotowano dla kwasu oleinowego (158,50 mN/m), co wskazuje na silnie upakowaną i stabilną monowarstwę. Kwas linolowy oraz α–linolenowy wykazywały niższe wartości tego parametru odpowiednio 109,41 mN/m i 78,31 mN/m, co sugeruje ich większą podatność na deformację. Najniższe wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ uzyskano dla α–tokoferolu – (–63,21 mN/m), co świadczy o jego luźnym upakowaniu w monowarstwie i niskiej odporności na kompresję. Zatem kwas oleinowy tworzył najbardziej skondensowaną i stabilną monowarstwę, podczas gdy kwas α–linolenowy oraz α–tokoferol wykazywały znacznie większą ekspansję molekularną co przekładało się na uzyskane niższe wartości π_c [19], [249]. Wyniki te potwierdzają, że wzrost liczby wiązań podwójnych prowadzi do powstawania bardziej rozszerzonych, mniej stabilnych monowarstw o niższych wartościach modułu ściśliwości.

Przedstawione rezultaty sugerują, że układy zwierające lipidy o wysokiej zawartości jednonienasyconych kwasów tłuszczowych powinny tworzyć bardziej stabilne i odporne monowarstwy w porównaniu do wielonienasyconych lipidów, które charakteryzują się większą płynnością i elastycznością.

III.4.2 Mieszaniny głównych kwasów tłuszczowych wchodzących w skład badanych olejów roślinnych

W oparciu o wyznaczony profil kwasów tłuszczowych ustalony dla poszczególnych olejów (tabela 5.), opracowano modelowe mieszaniny zawierające dominujące kwasy tłuszczowe w danej próbie. Następnie przeprowadzono badania właściwości powierzchniowych monowarstw Langmuira, które powstały w wyniku kompresji tych

mieszanin na granicy faz. Przyjęto następujące oznaczenia określające mieszaniny kwasów dla oleju: M–OO – z ostropestu, M–OW – z wiesiołka, M–OL – z lnu, M–OLn – z lnianki, M–OCz – z czarnuszki, M–OD – z pestek dyni, M–OOgr – z ogórecznika lekarskiego oraz M–OS – z sezamu. Skład modelowych mieszanin odwzorowujących proporcje głównych nienasyconych kwasów tłuszczowych (oleinowego, linolowego i α-linolenowego) dla poszczególnych olejów roślinnych przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Skład modelowych mieszanin odpowiadających profilowi głównych nienasyconych kwasów tłuszczowych w badanych olejach.

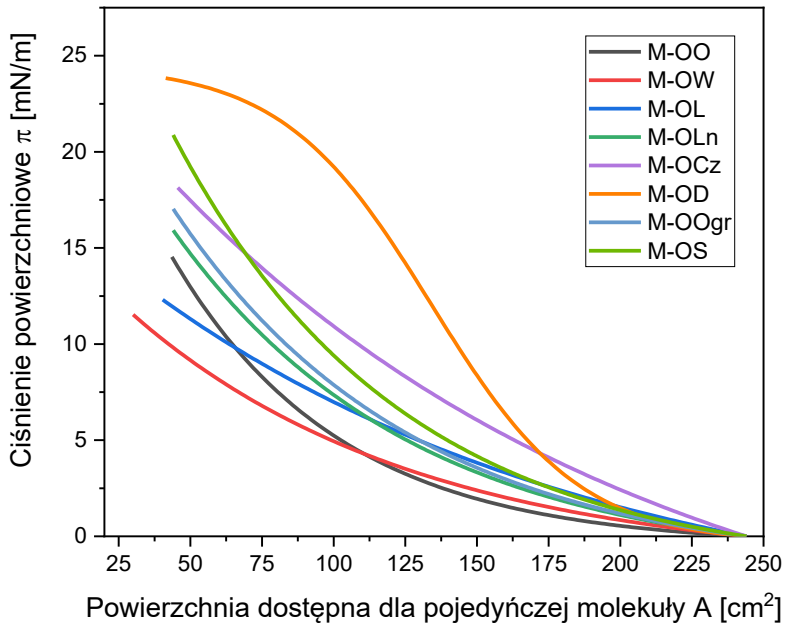
Mieszanina	Udział kwasu oleinowego 18:1 [%]	Udział kwasu linolowego18:2 [%]	Udział kwasu α–linolowego C18:3, n–3 [%]
M–OO	29,5	54,6	15,9
M–OW	19,4	80,0	0,6
M–OL	25,3	17,5	57,2
M–OLn	25,7	8,3	66,0
M–OCz	31,8	66,8	1,5
M–OD	31,1	67,9	1,0
M–OOgr	21,6	47,5	30,9
M–OS	47,7	52,0	0,4

III.4.2.1 Analiza izoterm π–A

Otrzymane dla układów modelowych izotermy π – A przedstawiono na rysunku 13. Parametry fizykochemiczne opisujące zachowanie analizowanych monowarstw wyznaczone na podstawie tych krzywych zestawiono w tabeli 12. Monowarstwy Langmuira utworzone z mieszanin różnych kwasów tłuszczowych wyraźnie różniły się w zakresie organizacji molekularnej, ściśliwości oraz stabilności międzyfazowej [250]. Choć wszystkie badane izotermy wskazują na obecność zarówno fazy rozprężonej jak i skondensowanej, szczegółowe dane pomiarowe ujawniły istotne różnice strukturalne i mechaniczne wynikające z odmiennego składu molekularnego poszczególnych układów.

Mieszaniny M–OD, M–OS i M–OCz, o największym udziale kwasu oleinowego, charakteryzowały się najwyższymi wartościami π_c oraz większymi wartościami a(dπ/dA), odpowiednio 23,77 mN/m, 20,89 mN/m i 18,18 mN/m, oraz –1,38, –0,71 i –0,85, co wskazuje na tworzenie sztywnych, gęsto upakowanych monowarstw. Wysokie wartości powierzchni A_c dodatkowo świadczą o wysokiej spójności międzycząsteczkowej i zdolności warstwy do utrzymania integralności strukturalnej pod wpływem kompresji. Z kolei monowarstwy utworzone przez M–OW i M–OL wykazywały wyraźnie niższe wartości π_c oraz łagodniejsze nachylenia izoterm, przy czym M–OW osiągał najniższe wartości tych parametrów (π_c = 11,54

mN/m oraz a(dπ/dA) = –0,52) wśród badanych modeli. Tego typu zachowanie wskazuje na większe nieuporządkowanie molekularne i osłabione oddziaływania międzycząsteczkowe, prawdopodobnie wynikające z obecności większej ilości wiązań nienasyconych w układzie ograniczających możliwość ścisłego upakowania cząsteczek. Zwiększoną płynność tych monowarstw potwierdzają również wyższe wartości A_{ex} = 139,20 cm² dla M–OW i 155,10 cm² dla M–OL.



Rysunek 13. Izotermy kompresji monowarstw Langmuira (π–A) dla badanych mieszanin kwasów tłuszczowych wchodzących w skład świeżych olejów roślinnych: M–OO, M–OW, M–OL, M–OLn M–OCz, M–OD, M–OOgr i M–OS.

Tabela 12. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych izoterm Langmuira tworzonych przez mieszaniny kwasów tłuszczowych wchodzących w skład badanych olejów: powierzchnię cząsteczkową (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a).

Próbka	A_{ex} [cm²]	A_c [cm²]	π_c [mN/m]	a (dπ/dA)
M–OO	106,32 ± 1,10^{e}	43,31 ± 0,80^{c}	14,59 ± 0,41^{d}	-0,58 ± 0,02^{e}
M–OW	139,20 ± 2,50^{c}	30,62 ± 3,10^{e}	11,54 ± 0,09^{e}	-0,52 ± 0,01^{f}
M–OL	155,10 ± 0,89^{b}	40,18 ± 0,21^{d}	12,30 ± 0,61^{e}	-0,53 ± 0,02^{f}
M–OLn	140,21 ± 1,41^{c}	44,46 ± 1,60^{bc}	15,95 ± 0,81^{c}	-0,77 ± 0,01^{d}
M–OCz	184,51 ± 3,20^{a}	45,53 ± 0,21^{a}	18,18 ± 0,60^{b}	-0,85 ± 0,08^{b}
M–OD	181,21 ± 1,40^{a}	41,57 ± 1,30^{c,d}	23,77 ± 0,60^{a}	-1,38 ± 0,13^{a}
M–OOgr	154,09 ± 2,89^{b}	44,48 ± 1,99^{b,c}	16,87 ± 1,39^{c}	-0,78 ± 0,01^{c}
M–OS	125,90 ± 2,60^{d}	44,58 ± 0,20^{b,c}	20,89 ± 1,80^{b}	-0,71 ± 0,08^{c,d}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Monowarstwa M–OLn dostarczyła dalszych spostrzeżeń na tę zależność. Pomimo umiarkowanych wartości π_c = 15,95 mN/m, wykazywała ona stosunkowo duże nachylenie a(dπ/dA) = –0,77, co świadczy o większej sztywności w porównaniu z M–OW i M–OL, choć nadal niższej niż w przypadku M–OD. Różnice te można przypisać zmienności w nasyceniu oraz architekturze łańcuchów kwasów tłuszczowych, które wpływają na stopień upakowania i intensywność oddziaływań międzycząsteczkowych. Szczególną uwagę zwrócił przypadek M–OO, gdzie mimo niewielkiej początkowej powierzchni molekularnej A_{ex} = 106,32 cm², monowarstwa ta charakteryzowała się umiarkowaną sztywnością a(dπ/dA) = –0,58, co sugeruje, że zwarte początkowe upakowanie nie musi być związane z wysoką odpornością mechaniczną monowarstwy. Z kolei M–OS o korzystnym profilu kwasów tłuszczowych, przy niskiej wartości A_{ex} i podwyższonym π_c = 20,89 mN/m, reprezentował dobrze zorganizowaną i wytrzymałą warstwę.

Analiza właściwości monowarstw Langmuira utworzonych z mieszanin kwasów tłuszczowych ujawniła istotne różnice w zachowaniu w obszarze międzyfazowym w porównaniu z modelowymi jednoskładnikowymi monowarstwami kwasów tłuszczowych. Kwas oleinowy C18:1 tworzył monowarstwę o stosunkowo małej powierzchni początkowej A_{ex} = 48,42 cm² i wysokiej wartości π_c = 30,85 mN/m, co wskazuje na silne upakowanie i dużą stabilność strukturalną. W przeciwieństwie do niego, mieszanina M–OS, w której C18:1 był istotnym składnikiem, wykazywał znacznie większą powierzchnię początkową A_{ex} = 125,90 cm² oraz niższe ciśnienie π_c = 20,89 mN/m, wskazując na mniejszy stopień uporządkowania i osłabione oddziaływania międzycząsteczkowe w obecności innych komponentów. Podobne tendencje zaobserwowano w przypadku mieszanin zawierających kwasy linolowy C18:2 i α–linolenowy C18:3. Czyste formy tych kwasów tworzyły monowarstwy o ciśnieniach π_c wynoszących odpowiednio 28,69 i 25,74 mN/m, podczas gdy ich mieszaniny, takie jak M–OL, M–OLn, M-OO czy M–OOgr, charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami π_c odpowiednio 12,30, 15,95, 14,59 i 16,87 mN/m. Sugeruje to, że obecność różnych kwasów tłuszczowych w jednej monowarstwie prowadzi do zaburzeń w upakowaniu molekularnym wynikających z możliwej nieidealnej mieszalności składników na granicy faz.

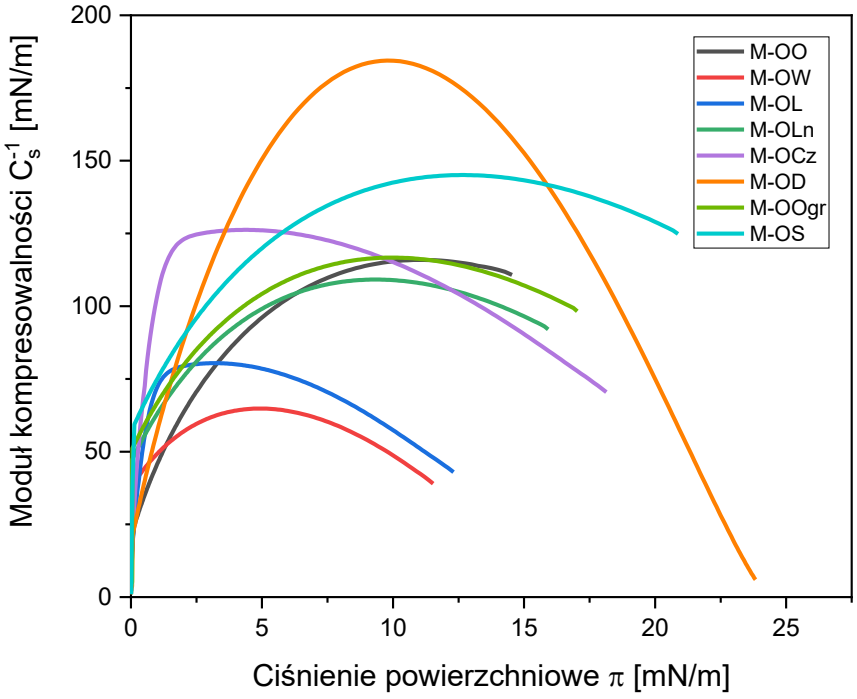
Warto również zauważyć, że nachylenie izotermy a(dπ/dA), będące miarą sztywności monowarstwy, w przypadku mieszanin kwasów osiągało znacznie większe wartości niż dla czystych składników. Na przykład, dla czystego C18:1 nachylenie wynosiło –0,61, natomiast dla mieszaniny M–OD, zawierającej ten kwas w połączeniu z nasyconymi frakcjami,

nachylenie to sięgało wartość –1,38. Może to wskazywać na synergistyczne oddziaływanie obecności różnych rodzajów kwasów tłuszczowych na zachowanie warstwy, prowadzące do utworzenia bardziej skondensowanej i mniej podatnej na deformację struktury. Należy jednak zaznaczyć, że nawet niewielkie zmiany w udziale poszczególnych rodzajów kwasów mogą istotnie wpłynąć na zachowanie monowarstwy, jak w przypadku M–OCz o a(dπ/dA)= – 0,85, gdzie udział kwasów tłuszczowych tylko nieznacznie różnił się w porównaniu z M–OD.

Porównanie właściwości monowarstw kwasów tłuszczowych z modelowymi monowarstwami ich mieszanin jednoznacznie wskazuje, że interakcje pomiędzy różnymi kwasami tłuszczowymi prowadzą do zróżnicowanych właściwości powierzchniowych. Wyniki te podkreślają znaczenie analizy układów modelowych w kontekście rzeczywistych mieszanin lipidowych oraz pozwalają lepiej zrozumieć mechanizmy kształtujące strukturę i stabilność warstw powierzchniowych [251], [252] .

III.4.2.2 Moduł kompresowalności C_s^{-1}

W celu dokładniejszej charakterystyki właściwości powierzchniowych analizowanych układów, przeprowadzono analizę modułu kompresowalności C_s^{-1}. Krzywe przedstawiające zależność C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Zależność modułu kompresowalności C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π dla badanych mieszanin kwasów tłuszczowych odwzorowujących skład olejów roślinnych: M–OO, M–OW, M–OL, M–OLn, M–OCz, M–OD, M–OOgr i M–OS.

W badanych układach wieloskładnikowych, odwzorowujących profil lipidowy wybranych olejów roślinnych, wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ wykazały wyraźne różnice, świadczące o zróżnicowanym stopniu uporządkowania oraz mechanicznej odporności analizowanych warstw na granicy faz powietrze–woda, co potwierdza wcześniejsze obserwacje. Największą wartość $C_s^{-1}{}_{MAX}$ zaobserwowano dla mieszaniny M–OD –184,51 mN/m, co wskazuje na tworzenie stabilnej, silnie uporządkowanej warstwy o niskiej podatności na ściskanie. Stosunkowo wysokie wartości parametru $C_s^{-1}{}_{MAX}$ odnotowano dla mieszanin M–OS oraz M–OCz, dla których maksymalne wartości modułu sprężystości powierzchniowej wynosiły odpowiednio 145,19 oraz 125,87 mN/m. Natomiast, mieszaniny M–OW i M–OL charakteryzowały się wartościami $C_s^{-1}{}_{MAX}$, nieprzekraczającymi 85 mN/m. Ich strukturalna elastyczność oraz większa powierzchnia przypadająca na cząsteczkę świadczą o ograniczonej zdolności do tworzenia zwartej warstwy [19], [253]. Efekt ten można przypisać obecności licznych wiązań podwójnych, które zaburzają liniowe ułożenie łańcuchów węglowodorowych i destabilizują oddziaływania międzycząsteczkowe. Pośrednie właściwości zaobserwowano dla mieszanin takich jak: M–OLn, M–OOgr czy M–OO, dla których $C_s^{-1}{}_{MAX}$ przyjmował wartości w zakresie od 109,37 do 116,43 mN/m. Układy te wykazywały cechy charakterystyczne zarówno dla fazy ciekłej skondensowanej, jak i bardziej rozprężonej, co sugeruje częściową kompatybilność i mieszalność komponentów o zróżnicowanej długości i stopniu nasycenia łańcucha węglowodorowego. Dodatkowym potwierdzeniem powyższych obserwacji są przebiegi krzywych zależności C_s^{-1}–π, które różnicują badane monowarstwy nie tylko pod względem wartości maksymalnych $C_s^{-1}{}_{MAX}$, ale także kształtu. Wysokie maksima zaobserwowane m.in. dla M–OD świadczą o gwałtownych zmianach strukturalnych i przejściach fazowych w obrębie monowarstwy. Z kolei łagodne, rozmyte maksima zarejestrowane dla M–OW i M–OL sugerują bardziej płynny charakter monowarstwy i mniej jednoznaczne przejścia porządkowania.

W porównaniu do jednoskładnikowych monowarstw zbudowanych z czystych kwasów tłuszczowych, analizowane mieszaniny wykazywały zachowania nieodzwierciedlające właściwości poszczególnych składników. W niektórych przypadkach zaobserwowano niższe wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ od oczekiwanych, co może wskazywać na brak idealnej mieszalności składników. Z kolei dla wybranych układów odnotowano efekt synergii, skutkujący wzmocnieniem właściwości mechanicznych warstwy.

III.4.2.3 Powierzchnia nadmiarowa A_n

Uzupełnieniem charakterystyki monowarstw Langmuira układów modelowych jest tzw. powierzchnia nadmiarowa A_n, która jest istotnym parametrem termodynamicznym dostarczającym informacji na temat oddziaływań międzycząsteczkowych i mieszalności składników w układach wieloskładnikowych. A_n odzwierciedla stopień odchylenia rzeczywistej powierzchni cząsteczkowej mieszaniny od wartości idealnej, obliczanej na podstawie założenia addytywnego zachowania składników [26]. Dodatnie wartości A_n wskazują na występowanie oddziaływań odpychających, co skutkuje obniżoną mieszalnością i luźniejszym upakowaniem w monowarstwie. Z kolei ujemne wartości sugerują obecność sił przyciągających oraz dobrą zgodność molekularną, prowadzącą do bardziej zwartego i uporządkowanego układu. Na podstawie zależności (2.9) i wyznaczonych z izoterm π–A parametrów (tabela 12) obliczono wartości A_n dla badanych układów modelowych, a wyniki zestawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Wyznaczone wartości powierzchni nadmiarowej (A_n) dla każdej z modelowych mieszanin.

M–OO	M–OW	M–OL	M–OLn	M–OCz	M–OD	M–OOgr	M–OS
A_n [mN/m]							
25,43 ± 1,20^{b}	31,71 ± 0,54^{a}	26,22 ± 0,71^{b}	–25,90 ± 1,50^{c}	–31,31 ± 1,90^{d}	–41,26 ± 0,31^{f}	–38,21 ± 0,40^{e}	–32,83 ± 0,80^{d}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Wyniki uzyskane dla mieszanin kwasów tłuszczowych wykazują zróżnicowany zakres wartości A_n, co wskazuje na istotne różnice w oddziaływaniach międzycząsteczkowych w zależności od konkretnego składu układu. Mieszaniny M–OO, M–OW i M–OL charakteryzowały się dodatnimi wartościami A_n w zakresie od 25,43 do 31,71 cm², co sugeruje ograniczoną mieszalność i obecność odpychających oddziaływań między cząsteczkami kwasów tłuszczowych. Obecność jedno– i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w badanych układach przyczyniła się do zmniejszenia spójności bocznej, ponieważ zagięcia łańcucha i nieregularne geometrie spowodowane podwójnymi wiązaniami *cis* zakłócają ścisłe upakowanie [19]. Szczególnie wysoką wartość odnotowano dla M–OW (A_n = 31,71 cm²), gdzie dominował kwas linolowy, wskazującą na znaczne zaburzenie upakowania, co jest w zgodzie z niską wartością $C_s^{-1}{}_{MAX}$ oraz pozostałymi parametrami wyznaczonymi dla tego modelu z przebiegu izotermy omówionymi wcześniej. Natomiast układy: M–OCz, M–OD, M–OLn, M–OOgr i M–OS wykazywały ujemne wartości A_n, mieszczące się w zakresie od –25,90 do –41,26 cm². Wyniki te wyraźnie wskazują na przyciągające oddziaływania i zwiększoną

mieszalność między składnikami, sprzyjające tworzeniu bardziej zwartych i jednorodnych monowarstw. Najniższą wartość zaobserwowano dla M – OD (A_n = –41,26 cm²), co jest zgodne z jego wysoką wartością $C_s^{-1}{}_{MAX}$ i uporządkowaną strukturą monowarstwy, jak omówiono wcześniej. Podobnie, silne przyciągające oddziaływania zaobserwowano dla próbki M–OOgr (A_n = –38,21 cm²) o najbardziej zrównoważonym udziale poszczególnych kwasów tłuszczowych.

Ujemne wartości A_n obserwowane w tych układach wskazują na korzystne oddziaływania molekularne, potencjalnie obejmujące przyciąganie van der Waalsa i komplementarność konformacyjną, co umożliwia cząsteczkom zajmowanie mniejszej powierzchni niż przewidywano dla idealnej mieszaniny [22], [26], [80]. Ponadto zaobserwowane zależności między ujemnymi wartościami A_n i wartościami pozostałych parametrów izotermy potwierdzają, że mieszalność i kompatybilność molekularna zwiększają wytrzymałość mechaniczną monowarstw. Układy te są nie tylko bardziej odporne na ściskanie, ale także bardziej jednolite strukturalnie. Z kolei układy o dodatnich wartościach A_n mają tendencję do tworzenia luźniej upakowanych warstw o większej mobilności molekularnej, co potencjalnie ogranicza ich przydatność do zastosowań wymagających integralności i stabilności warstwy w warunkach dynamicznych.

Różnice w wartościach A_n między mieszaninami podkreślają również nieaddytywny charakter zachowania międzyfazowego w wieloskładnikowych układach lipidowych. Zaobserwowanych efektów nie można w pełni przewidzieć, poprzez uśrednienie zachowań poszczególnych składników. Zamiast tego, pojawiające się właściwości mieszanin – takie jak zwiększone lub zmniejszone upakowanie – są regulowane przez złożone interakcje zależne od kształtu molekularnego, poziomu nasycenia i długości łańcucha.

III.4.3 Wpływ α-tokoferolu na modelowe mieszaniny kwasów tłuszczowych wchodzących w skład badanych olejów roślinnych

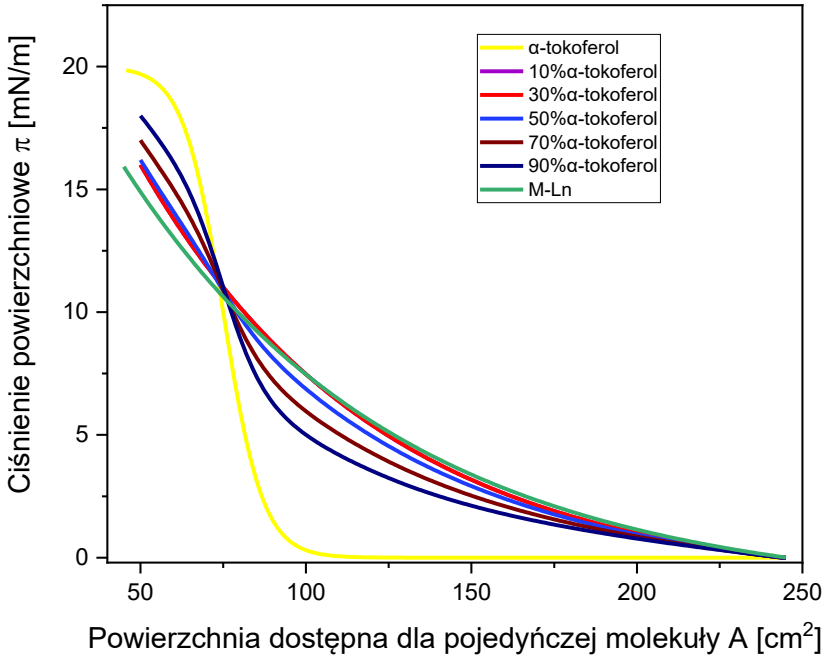
Jako uzupełnienie wcześniejszej analizy układów wieloskładnikowych złożonych z głównych kwasów tłuszczowych, kolejny etap badań skupił się na ocenie wpływu na układy monowarstwowe innych kluczowych składników molekularnych naturalnie występujących w olejach roślinnych. Związki te, mimo niewielkiej masy, mogą odgrywać istotną rolę ze względu na swój amfifilowy charakter. Do analizy wybrano α–tokoferol, związek z grupy tokochromanoli, którego własności powierzchniowe są dobrze poznane [18]. Spośród badanych olejów, OLn wykazywał najwyższą zawartość α–tokoferolu (tabela 6.), co ukierunkowało wybór tego oleju jako układu modelowego do tego badania.

W celu oceny wpływu α–tokoferolu na organizację i właściwości mechaniczne monowarstw, przygotowano mieszaninę modelową M–OLn z rosnącą zawartością α–tokoferolu (w zakresie 10–90% ułamka molowego mieszaniny). Dla przygotowanych układów zarejestrowano izotermy π – A i wyznaczono moduł ściśliwości w celu ustalenia, czy wpływ α–tokoferolu staje się widoczny na poziomach odzwierciedlających jego naturalną obecność w olejach, czy dopiero po jego wprowadzeniu w nadmiarze. Na rysunku 15 przedstawiono zarejestrowane izotermy π – A oraz zależność C_s^{-1} – π dla badanej mieszaniny kwasów tłuszczowych z α–tokoferolem a w tabeli 14 zawarto wartości parametrów wyznaczonych z zarejestrowanych krzywych.

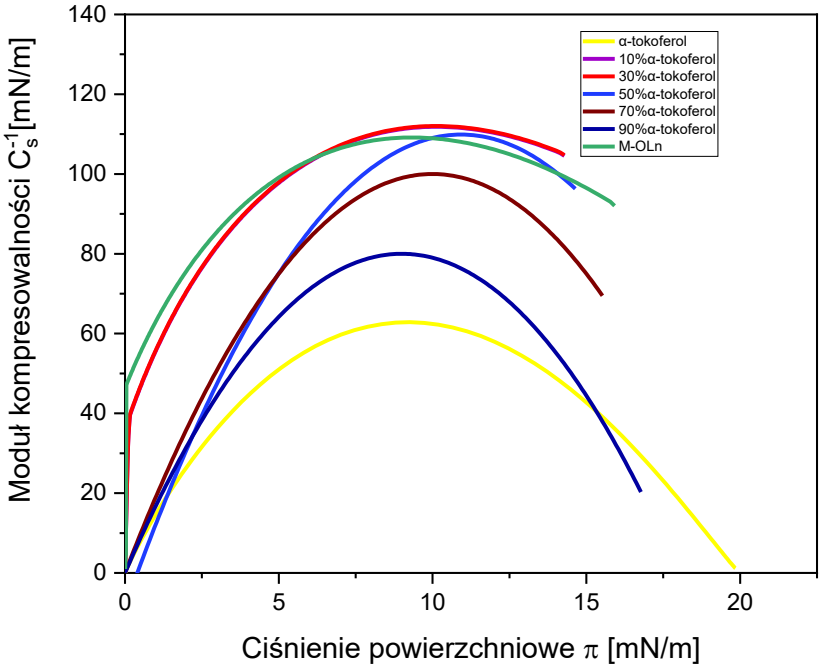
Zaobserwowano, że przy udziale α–tokoferolu na poziomie 10–30% izotermy π–A wykazywały zbliżony przebieg do izotermy dla M–OLn, bez znaczących zmian w parametrach A_{ex}, π_c czy a(dπ/dA). Natomiast gdy udział α–tokoferolu wzrósł powyżej 50%, jego obecność istotnie zmieniła charakterystykę monowarstwy. Izotermy przesunęły się w kierunku niższych wartości A_{ex}, sugerując ściślejsze upakowanie molekularne na wczesnych etapach kompresji, a wartości π_c wzrastały stopniowo od 15,96 mN/m do 18,10 mN/m, osiągając najwyższe poziomy przy 90% udziale α–tokoferolu. Wskazuje to na zwiększoną stabilność monowarstwy przy wysokiej zawartości α–tokoferolu, potencjalnie z powodu bardziej spójnych oddziaływań van der Waalsa lub efektów orientacji międzyfazowej cząsteczek α–tokoferolu.

Elementem uzupełniającym analizę izoterm π – A była ocena zmian C_s^{-1} w zależności od ciśnienia powierzchniowego (rysunek 15b), która dostarczyła informacji na temat elastyczności monowarstwy. Dla czystego układu M–OLn wartość $C_s^{-1}{}_{MAX}$ =109,37 mN/m, świadczyła o dobrze skondensowanej i uporządkowanej strukturze. Wraz ze wzrostem zawartość α–tokoferolu w mieszaninie obserwowano systematyczne obniżenie wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$, a także spłaszczenie i poszerzenie przebiegu krzywych, szczególnie wyraźne przy zawartości α–tokoferolu ≥50%. Zaobserwowana tendencja wskazuje na stopniową redukcję uporządkowania oraz zwiększenie elastyczności monowarstwy, co można przypisać efektom sferycznym cząsteczek α–tokoferolu. Obecność masywnego pierścienia chromanolu oraz brak długiego, prostego łańcucha węglowego utrudniają ścisłe upakowanie cząsteczek kwasów tłuszczowych, prowadząc do rozluźnienia struktury warstwy w zakresie wyższych ciśnień powierzchniowych [18], [249]. Efekt ten staje się istotny dopiero przy wyższych stężeniach związku, co wskazuje na istnienie progu zawartości, powyżej którego jego wpływ na właściwości międzyfazowe staje się wyraźnie widoczny.

a)



b)



Rysunek 15. Izotermy kompresji π–A monowarstw Langmuira (a) oraz zależności modułu kompresowalności od ciśnienia powierzchniowego (b) wyznaczone dla badanego układu wieloskładnikowego M–OLn, jego mieszanin z α–tokoferolem oraz α–tokoferolu.

Tabela 14. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych izoterm Langmuira tworzonych przez mieszaniny kwasów tłuszczowych dla modelu M–OLn i α–tokoferolu: powierzchnie cząsteczkowe (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a).

Próbka	A_{ex} [cm^2]	A_c [cm^2]	π_c [mN/m]	a (dπ/dA)
M–OLn	140,21 ± 1,41^a	44,46 ± 1,60^{c,d}	15,95 ± 0,81^d	-0,77 ± 0,01^d
10% α–tokoferol	140,23 ± 1,40^a	44,47 ± 1,61^{c,d}	16,05 ± 0,80^d	-0,60 ± 0,02^c
30% α–tokoferol	140,15 ± 1,41^a	44,50 ± 1,60^{c,d}	15,96 ± 0,19^d	-0,61 ± 0,04^c
50% α–tokoferol	137,39 ± 2,90^a	50,46 ± 0,60^b	16,22 ± 0,19^d	-0,63 ± 0,01^c
70% α–tokoferol	126,91 ± 2,20^b	50,50 ± 0,91^b	16,97 ± 0,29^c	-0,54 ± 0,02^b
90% α–tokoferol	118,68 ± 1,61^c	50,01 ± 1,00^b	18,10 ± 0,59^b	-0,49 ± 0,02^a
α–tokoferol	104,18 ± 1,11^d	52,75 ± 0,82^a	19,59 ± 0,72^a	–0,47 ± 0,09^a

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

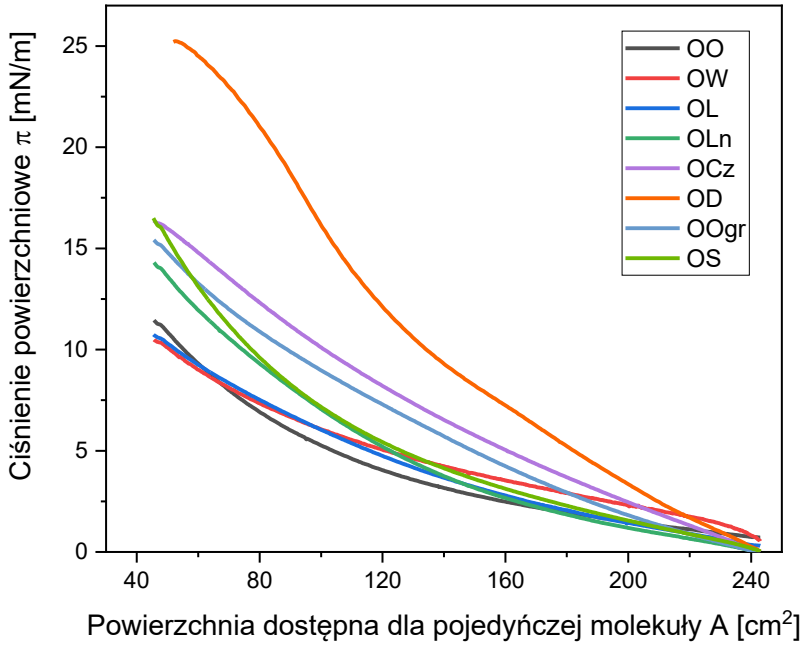
Otrzymane wyniki wskazują, że α-tokoferol w stężeniach odpowiadających jego naturalnej zawartości w olejach roślinnych (typowo od 20 do 200 mg/100 g oleju, w zależności od surowca) nie wpływa istotnie na organizację molekularną monowarstwy [249]. Przy poziomach zbliżonych do jego naturalnej obecności w olejach, parametry takie jak moduł ściśliwości oraz przebieg izoterm ciśnienia powierzchniowego pozostają w dużej mierze niezmienione w porównaniu z monowarstwą czystych kwasów tłuszczowych. Wskazuje to na decydującą rolę lipidów w obserwowanych właściwościach monowarstwy i mniej istotny wpływ innych bioaktywnych amfifilowych molekuł, poza sytuacją gdy mogą być one obecne w olejach w znacznych proporcjach w wyniku sztucznego wzbogacenia.

III.5 Charakterystyka monowarstw Langmuira tworzonych przez świeże oleje

III.5.1 Analiza izoterm π–A

Zarejestrowane dla badanych olejów roślinnych (OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr oraz OS) izotermy π–A zostały przedstawione na rysunku 16, a kluczowe parametry odczytane na podstawie tych krzywych zostały zestawione w tabeli 15, umożliwiając ich porównanie pod kątem właściwości powierzchniowych.

Analiza kształtu i nachylenia krzywych pozwoliła na ocenę stabilności oraz odporności monowarstw na kompresję, dostarczając informacji na temat ich uporządkowania i charakteru przejścia fazowego. Zarejestrowane izotermy π – A dla badanych olejów wykazują znaczną różnorodność w kształcie i przebiegu, co wynika z różnej zawartości związków powierzchniowo czynnych, takich jak kwasy tłuszczowe, oraz ich interakcji na granicy faz.



Rysunek 16. Izotermy kompresji monowarstw Langmuira (π–A) dla badanych świeżych olejów roślinnych: OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr oraz OS.

Tabela 15. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych monowarstw Langmuira badanych olejów, obejmujące powierzchnie cząsteczkowe (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a).

Oleje	A_{ex} [cm²]	A_c [cm²]	π_c [mN/m]	a (dπ/dA)
OO	114,38 ± 2,43^{f}	45,62 ± 0,31^{b}	11,42 ± 0,12^{e}	–0,55 ± 0,02^{a}
OW	147,63 ± 4,13^{c}	45,58 ± 0,55^{b}	10,42 ± 0,17^{f}	–0,51 ± 0,01^{a}
OL	147,24 ± 2,88^{c}	45,63 ± 0,63^{b}	10,73 ± 0,13^{f}	–0,53 ± 0,01^{a}
OLn	135,61 ± 1,69^{d}	45,60 ± 0,12^{b}	14,32 ± 0,19^{d}	–0,69 ± 0,01^{a,b}
OCz	182,43 ± 5,22^{a}	50,77 ± 0,87^{a,b}	16,43 ± 0,27^{b}	–0,83 ± 0,03^{b}
OD	174,68 ± 4,57^{a,b}	52,91 ± 1,02^{a}	25,29 ± 0,55^{a}	–1,09 ± 0,10^{c}
OOgr	155,83 ± 1,87^{b,c}	45,73 ± 2,17^{b}	15,41 ± 0,22^{c}	–0,78 ± 0,01^{a,b}
OS	120,36 ± 1,63^{e}	45,23 ± 1,21^{b}	16,53 ± 0,75^{b}	–0,68 ± 0,01^{a,b}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Najwyższą wartość A_{ex} odnotowano dla OCz – 182,43 cm², oleju o wysokiej zawartości MUFA, i dla OD – 174,68 cm², charakteryzującym się największym udziałem SFA. Wartości A_{ex} dla OOgr – 155,83 cm², OW – 147,63 cm² oraz OL – 147,24 cm² wskazują na podobne właściwości powierzchniowe. Natomiast OLn i OS wykazały nieco niższe wartości A_{ex}, odpowiednio 135,61 cm² i 120,36 cm², co sugeruje bardziej zwarty układ molekularny. Najmniejszą wartością A_{ex} charakteryzował się OO –114,38 cm², wskazując na dużą zwartość i uporządkowanie cząsteczek w monowarstwie. Obecność długich, wielonienasyconych kwasów tłuszczowych wpływa na rozprężenie monowarstwy i jej podatność na zmiany

strukturalne w trakcie kompresji [19]. Obserwowane efekty mogą być także związane z obecnością krótszych lub bardziej nasyconych kwasów tłuszczowych, które sprzyjają lepszemu upakowaniu lipidów na granicy faz (rozdział III.4.1). Jednocześnie należy pamiętać, że na końcowe obserwowane zachowanie warstwy ma wpływ nie tylko zawartość poszczególnych kwasów ale także ich wzajemne interakcje, które – jak wykazano w rozdziale III.4.2, nie zawsze wynikają z addytywności zachowań pojedynczych składników.

Wartość parametru π_c charakteryzowała się znacznymi różnicami w zależności od rodzaju oleju. Najwyższą wartość uzyskano dla OD – 25,29 mN/m, co wskazuje na silne oddziaływania międzycząsteczkowe i wysoką odporność monowarstwy na kompresję [286]. Wysokie wartości π_c odnotowano również dla OCz – 16,43 mN/m, OS – 16,53 mN/m, OOgr – 15,41 mN/m i OLn–14,32 mN/m, co sugeruje ich dobrą stabilność i skondensowany charakter monowarstwy. Najniższe wartości π_c zaobserwowano dla olejów bogatych w PUFA, takich jak OL – 10,73 mN/m, OW – 10,42 mN/m i OO – 11,42 mN/m, co świadczy o ich niższej odporności na kompresję oraz zwiększonej podatności na destabilizację przy wyższych ciśnieniach powierzchniowych. Dla analizowanej w punkcie III.4.2.3 wartości A_n dla modeli odzwierciedlających zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych dla tych właśnie olejów uzyskano dodatnie wartości tego parametru, co może tłumaczyć takie właśnie zachowanie monowarstw tych olei.

Powierzchnia przypadająca na pojedynczą cząsteczkę w chwili rozpadu monowarstwy A_c wykazała stosunkowo niewielkie zróżnicowanie pomiędzy większością analizowanych próbek. Najwyższe wartości A_c odnotowano dla OD – 52,91 cm² oraz OCz – 50,77 cm², co wskazuje na wyższą wytrzymałość strukturalną tych warstw. Natomiast najniższe wartości A_c wystąpiły w przypadku OL – 45,63 cm², OW – 45,58 cm², OO – 45,62 cm², OLn – 45,60 cm² i OS – 45,23 cm², co może sugerować ich większą podatność na załamanie struktury monowarstwy pod wpływem wzrastającego ciśnienia. Uzyskane wyniki wskazują, że mimo różnic w składzie lipidowym większość analizowanych układów osiąga podobny stopień organizacji strukturalnej monowarstwy w warunkach maksymalnego upakowania.

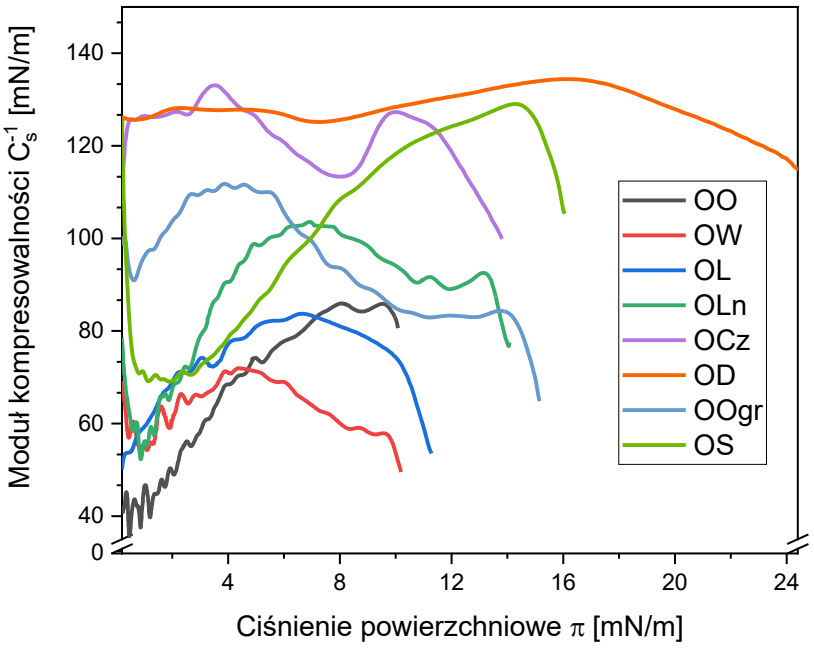
Współczynnik nachylenia izoterm $a(d\pi/dA)$ dostarcza informacji o elastyczności i sprężystości monowarstwy [288]. Najwyższą wartość tego parametru uzyskano dla OD – –1,09, co sugeruje dużą sztywność i ograniczoną elastyczność tej warstwy. Wysokie wartości nachylenia zaobserwowano także dla olejów o nieco niższym niż dla OD udziale SFA ale podobnej zawartości MUFA, czyli dla OCz – –0,83, OOgr – –0,78 oraz OLn – –0,69 i OS – –0,68, co potwierdza ich zwartą strukturę. Najniższe wartości odnotowano dla OO – –0,55,

OW – –0,51 i OL – –0,53, wskazując na większą podatność tych warstw na odkształcenia i wyższą elastyczność.

Wyniki badań pokazują, że stabilność monowarstw Langmuira zależała w dużej mierze od składu i wzajemnych proporcji kwasów tłuszczowych danego oleju. Oleje bogate w PUFA np. OL, OW, OO i charakteryzujące się przy tym niższą zawartością SFA, wykazywały mniejszą odporność na kompresję i były bardziej podatne na rozprężenie. Z kolei oleje zawierające jednocześnie większe ilości SFA i MUFA np. OD, OCz, OS charakteryzowały się większą sztywnością i tworzyły bardziej uporządkowane monowarstwy, odporne na ściskanie.

III.5.2 Moduł kompresowalności

Na podstawie izoterm π–A zarejestrowanych dla badanych olejów obliczono moduły kompresowalności C_s^{-1}. Maksymalne wartości tego parametru wyznaczone dla każdej z badanych próbek, przedstawione w tabeli 16, dostarczają szczegółowych informacji na temat odporności monowarstwy na ściskanie i stopnia jej uporządkowania. Dodatkowo, analiza zależności C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π (C_s^{-1}– π), zamieszczonych na rysunku 17, umożliwiła identyfikację przejść fazowych na podstawie kryterium Devies'a i Rideal'a (rozdział I.1.3.5, tabela 2) oraz mechanizmów reorganizacji molekularnej w trakcie kompresji monowarstwy [33].



Rysunek 17. Zależność modułu kompresowalności C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π dla badanych olejów roślinnych: OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr oraz OS.

Tabela 16. Wartości maksymalnego modułu kompresowalności C_S^{-1} dla badanych olejów roślinnych, wyznaczone na podstawie zarejestrowanych izoterm Langmuira.

OO	OW	OL	OLn	OCz	OD	OOgr	OS
$C_s^{-1}{}_{MAX}$ [mN/m]							
86,32 ± 1,83^{d}	72,01 ± 1,44^{e}	84,02 ± 2,01^{d}	104,71 ± 2,76^{c}	136,42 ± 5,22^{a}	138,47 ± 4,59^{a}	112,06 ± 1,11^{b}	128,99 ± 2,07^{a}

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Wartości C_s^{-1} różniły się istotnie między badanymi olejami. Najwyższe wartości modułu $C_s^{-1}{}_{MAX}$ odnotowano dla OD – 138,47 mN/m oraz OCz – 136,42 mN/m, co wskazuje na silnie upakowane i stabilne monowarstwy. Wysoką wartość uzyskano również dla OS –128,99 mN/m, co świadczy o jego wysokiej odporności na ściskanie. Wyniki te sugerują, że te oleje mogą tworzyć trwałe warstwy o wysokiej stabilności mechanicznej, co jest charakterystyczne dla lipidów bogatych w SFA i MUFA. OOgr, o najbardziej zrównoważonym składzie nienasyconych kwasów tłuszczowych, wykazał wartość $C_s^{-1}{}_{MAX}$ równą 112,06 mN/m, co również wskazuje na dobrze upakowaną monowarstwę, choć o nieco mniejszej sztywności niż w przypadku OCz, OD i OS. Dla OLn, $C_s^{-1}{}_{MAX}$ osiągnął wartość znajdującą się na granicy fazy ciekłej i ciekłej skondensowanej – 104,71 mN/m, co sugeruje, że jego monowarstwa jest stosunkowo dobrze uporządkowana, ale bardziej podatna na odkształcenia w porównaniu do stabilniejszych warstw OCz czy OD. Najniższe wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$, charakterystyczne dla luźniej upakowanych monowarstw, odnotowano dla OO – 86,32 mN/m, OL – 84,02 mN/m oraz OW – 72,01 mN/m. Monowarstwy te wykazywały większą elastyczność, co jest typowe dla lipidów bogatych w PUFA. Ich niższa odporność na ściskanie sugeruje większą podatność na reorganizację molekularną i mniejszą stabilność mechaniczną w warunkach dynamicznej kompresji.

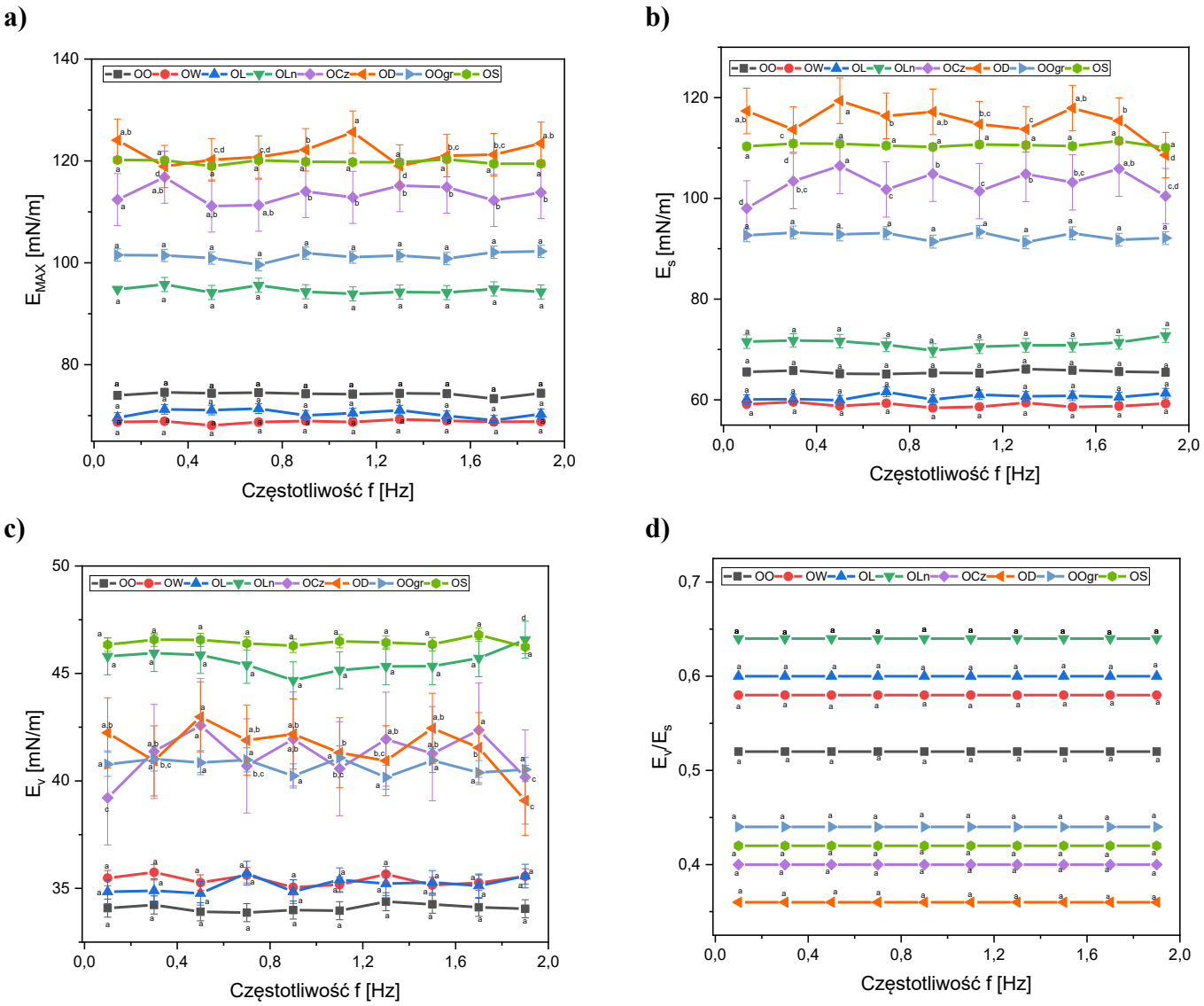
Podobnie jak w przypadku parametrów jakościowych, oleje bogate w SFA i MUFA, wykazywały odmienne zachowanie w porównaniu z olejami z dominującą zawartością PUFA. Przykładowo, OD, OS, OCz, OOgr, wykazywały najwyższą odporność na kompresję, co świadczy o ich lepszym uporządkowaniu i większej stabilności mechanicznej monowarstw. Wysokie wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ mogą wynikać z silniejszych oddziaływań hydrofobowych między cząsteczkami, co ogranicza ich ruchliwość i reorganizację podczas kompresji. Z kolei oleje o wysokiej zawartości PUFA, np. OW, OL, OO, charakteryzowały się niższymi wartościami $C_s^{-1}{}_{MAX,}$ co sugeruje bardziej luźne upakowanie i mniejszą odporność na deformację. Wysoka zawartość wiązań podwójnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych powoduje większe

zakłócenia w organizacji monowarstwy, co skutkuje obniżoną stabilnością mechaniczną [19], [251], [252].

Należy również zaznaczyć, że analizowane w poprzednim rozdziale (III.4.2) modelowe mieszaniny nienasyconych kwasów tłuszczowych, bardzo dobrze odzwierciedlają zależności obserwowane dla rzeczywistych układów. Widoczne w niektórych przypadkach niewielkie różnice dla wyznaczonych parametrów jakościowych i C_s^{-1} pomiędzy modelowymi a olejowymi monowarstwami mogą wynikać z obecności nasyconych oraz innych nienasyconych kwasów tłuszczowych nieuwzględnionych w analizowanych modelach, a obecnych w badanych olejach (tabela 5). Mogą one bowiem wpływać na wzajemne interakcje w monowarstwie wzmacniając lub osłabiając oddziaływania molekularne. Obserwowane podobieństwa jednoznacznie wskazują na dominujący wpływ stopnia nienasycenia lipidów na własności powierzchniowe monowarstwy.

III.5.3 Reologia międzyfazowa

Kolejnym krokiem w ocenie właściwości powierzchniowych świeżych olejów roślinnych była analiza reologii międzyfazowej monowarstw utworzonych na granicy faz powietrze–woda. Na podstawie zarejestrowanych odpowiedzi warstwy na cykliczne odkształcenia dylatacyjne w zakresie częstotliwości od 0,1 do 2,0 Hz oraz w oparciu o równania 3.9 oraz 4.2 – 4.3 wyznaczono moduł lepkosprężystości powierzchniowej (E_{MAX}) oraz moduł sprężystości i lepkości powierzchniowej (E_s, E_v) a także stosunek E_v/E_s. Wyniki te należy interpretować w kontekście stref elastyczności dynamicznej opisanych dla warstw międzyfazowych. Zgodnie z klasyfikacją opisaną przez Noskova i współpracowników, wartości modułu lepkosprężystości powierzchniowej E pozwalają wyróżnić trzy charakterystyczne strefy oporu warstwy na deformację: w przypadku wartości $E < 50$ mN/m dominują długozasięgowe oddziaływania elektrostatyczne i cząsteczki pozostają rozproszone w monowarstwie; w zakresie $50 < E < 250$ mN/m obserwuje się kondensację warstwy oraz stopniowe jej upakowanie; dla $E > 250$ mN/m warstwa przyjmuje silnie skompresowaną postać o ścisłym upakowaniu molekuł i ograniczonej mobilności powierzchniowej [37]. Zmiany wyznaczonych parametrów E_{MAX}, E_s, E_v w funkcji częstotliwości przedstawiono na rysunkach 18 a–d natomiast ich uśrednione wartości zestawiono w tabeli 17.



Rysunek 18. Zmiany parametrów reologicznych monowarstw utworzonych z olejów w funkcji częstotliwości deformacji dylatacyjnej (0,1–2,0 Hz): a) moduł lepkosprężystości powierzchniowej E_{MAX} b) moduł sprężystości powierzchniowej E_s, c) moduł lepkości powierzchniowej E_v, d) E_v/E_s (tangens kąta przesunięcia fazowego).

Tabela 17. Średnie wartości maksymalnego modułu lepkosprężysości powierzchniowej E_{MAX} oraz modułu sprężystości E_s i lepkości powierzchniowej E_v dla badanych olejów roślinnych, wyznaczone na podstawie zarejestrowanych izoterm Langmuira.

Olej	E_{MAX} [mN/m]	E_s [mN/m]	E_v [mN/m]
OO	$74{,}23 \pm 0{,}91^{d}$	$65{,}54 \pm 0{,}31^{f}$	$34{,}09 \pm 0{,}19^{e}$
OW	$68{,}91 \pm 0{,}72^{e}$	$59{,}14 \pm 0{,}41^{g}$	$35{,}40 \pm 0{,}25^{d}$
OL	$70{,}30 \pm 1{,}12^{d}$	$60{,}07 \pm 0{,}57^{g}$	$35{,}17 \pm 0{,}33^{d}$
OLn	$94{,}81 \pm 2{,}09^{c}$	$71{,}21 \pm 0{,}81^{e}$	$45{,}80 \pm 0{,}52^{b}$
OCz	$112{,}63 \pm 5{,}87^{a,b}$	$98{,}02 \pm 2{,}63^{c}$	$41{,}21 \pm 1{,}05^{c}$
OD	$122{,}28 \pm 4{,}77^{a}$	$117{,}34 \pm 3{,}02^{a}$	$41{,}56 \pm 1{,}02^{c}$
OOgr	$101{,}10 \pm 1{,}42^{b}$	$92{,}66 \pm 0{,}77^{d}$	$40{,}70 \pm 0{,}39^{c}$
OS	$119{,}81 \pm 0{,}82^{b}$	$110{,}33 \pm 0{,}40^{b}$	$46{,}34 \pm 0{,}82^{a}$

Wartości przedstawione jako średnia ± odchylenie standardowe. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą tej samej kolumnie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0{,}05$).

Najwyższe wartości E_s odnotowano dla OD – 117,34 mN/m, OS – 110,33 mN/m, OCz – 98,02 mN/m, i OOgr – 92,66 mN/m, co wskazuje na tworzenie sztywnych, dobrze zorganizowanych warstw międzyfazowych. Charakterystyczne dla tych próbek było również ograniczenie mobilności powierzchniowej i wyższy stopień kondensacji, co może wynikać z obecności nasyconych i jednonienasyconych kwasów tłuszczowych o krótszych łańcuchach węglowych i bardziej uporządkowanej strukturze. OW, OL, OO i OLn charakteryzowały się niższymi wartościami E_s, odpowiednio: 59,14, 60,07, 65,54 i 71,21 mN/m, co wskazuje na ich większą płynność oraz mniejsze uporządkowanie. Oleje te wyróżniały się wysoką zawartością PUFA, które wprowadzają większą nieregularność i zwiększają mobilność cząsteczek w warstwie. Ich monowarstwy były mniej odporne mechanicznie, co może wpływać na mniejszą trwałości układów powierzchniowych tworzonych przez te oleje.

Najwyższe wartości E_v zaobserwowano dla OS – 46,34 mN/m i OLn – 45,80 mN/m, co sugeruje znaczną zdolność tych warstw do dyssypacji energii oraz dynamicznej reorganizacji pod wpływem odkształceń. Wartości E_v w pozostałych próbkach OD, OCz, OOgr były nieco niższe, ale nadal świadczyły o aktywności powierzchniowej i mechanicznej odpowiedzi warstwy. Równoczesna obecność wysokich wartości E_s i umiarkowanych E_v w OD i OCz wskazuje na zrównoważony profil reologiczny i dużą spójność struktury powierzchniowej. Obliczone wartości E_v/E_s wykazały, że najbardziej sprężystym charakterem, gdzie dominują komponenty elastyczne, charakteryzowały się próbki OD – 0,36, OCz – 0,40, OS – 0,42 i OOgr – 0,44. Wskazuje to na odporność tych warstw na szybkie zmiany odkształcenia i ich potencjalną stabilność w warunkach technologicznych (np. w emulsjach lub układach rozproszonych). Najwyższy udział komponentu lepkiego odnotowano natomiast w OLn – 0,64, OL – 0,60 i OW – 0,58, co potwierdza ich bardziej płynny charakter. Warto zaznaczyć, że wartości tego parametru pozostały stabilne w całym zakresie zastosowanych częstotliwości, co sugeruje ustaloną proporcję pomiędzy odpowiedzią sprężystą, a lepką, niezależnie od dynamiki deformacji.

Dla wszystkich badanych olejów wartości obliczonego modułu lepkosprężystości mieściły się w zakresie drugiej strefy deformacji. Najwyższą wartość E_{MAX} otrzymano dla OD – 122,28 mN/m, OS – 119,81 mN/m i OCz – 112,63 mN/m, co odzwierciedla dużą odporność warstw utworzone przez te oleje na odkształcenia powierzchniowe. Najniższe wartości E_{MAX} zaobserwowano dla OLn – 94,81 mN/m, OW – 68,91 mN/m, OL – 70,30 mN/m i OO – 74,23 mN/m, co sugeruje ograniczoną stabilność mechaniczną warstw utworzonych przez te oleje. Parametr ten łączy w sobie oba aspekty odpowiedzi reologicznej i może być wykorzystywany jako syntetyczny wskaźnik jakości warstwy.

Zestawienie otrzymanych wyników z parametrami jakościowymi oraz wynikami modułu kompresowalności, pozwala lepiej zrozumieć wpływ składu kwasów tłuszczowych na właściwości fizykochemiczne układów powierzchniowych. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z wynikami wcześniejszej analizy właściwości powierzchniowych, a także z obserwacjami przedstawionymi w literaturze [268, 269, 285]. Oleje bogate w PUFA, tj. OW, OL i OLn tworzyły mniej odporne, bardziej dynamiczne warstwy. Z kolei oleje o większym udziale MUFA i SFA, jak OCz, OD czy OS, formowały bardziej trwałe, sprężyste struktury powierzchniowe, co może mieć znaczenie zarówno w kontekście funkcjonalności produktu, jak i jego stabilności technologicznej.

III.6. Stabilność wytworzonych układów emulsyjnych

Kolejny etap badań obejmował analizę stabilności fizycznej emulsji typu olej w wodzie (O/W) przygotowanych na bazie badanych olejów roślinnych, które wcześniej zostały szczegółowo scharakteryzowane metodą monowarstw Langmuira. Celem tego etapu było określenie, w jakim stopniu zachowanie cząsteczek lipidowych na granicy faz przekłada się na trwałość gotowych układów emulsyjnych. Tym samym podjęto próbę połączenia właściwości molekularnych, obserwowanych w warunkach modelowych, z cechami pożądanymi w zastosowaniach praktycznych. Przygotowane emulsje poddano testowi stabilności metodą wirówkową, a wyniki wyrażono jako procent stabilnej frakcji emulsji E_{st}, obliczony zgodnie z równaniem 5.5. Wyznaczone wartości E_{st} zestawiono w tabeli 18 i przeanalizowano w kontekście własności powierzchniowych ocenionych metodą Langmuira.

Tabela 18. Stabilność fizyczna emulsji E_s przygotowanych z wybranych olejów roślinnych, określona metodą wirowania.

Próbka	E_{st} [%]
OO	$81{,}71 \pm 0{,}22^{d}$
OW	$53{,}39 \pm 0{,}30^{f}$
OL	$72{,}32 \pm 0{,}34^{e}$
OLn	$87{,}21 \pm 0{,}24^{c}$
OCz	$94{,}23 \pm 0{,}22^{b}$
OD	$93{,}72 \pm 0{,}26^{b}$
OOgr	$95{,}64 \pm 0{,}27^{a}$
OS	$95{,}70 \pm 0{,}36^{a}$

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą są nieistotne statystycznie ($p \leq 0{,}05$)

Największą stabilnością wykazały się emulsje przygotowane na bazie OS, OOgr, OCz oraz OD, dla których E_{st} wyniósł odpowiednio: 95,70%, 95,64%, 94,23% i 93,72%.

Układy te charakteryzowała wyraźna odporność na rozdział faz, co sugeruje, że ich międzyfazowe struktury odznaczały się wysokim stopniem uporządkowania i spójności. Odpowiadające im wysokie wartości E_{MAX} (tabela 18) wskazują na obecność elastycznych monowarstw zdolnych do efektywnego tłumienia naprężeń mechanicznych. Obserwacje te pozostają w zgodzie z wynikami badań monowarstw Langmuira, w których omawiane oleje tworzyły zwarte, stabilne warstwy o wysokich wartościach π_c i $C_s^{-1}{}_{MAX}$ (tabela 15 i 16). Z kolei emulsja sporządzona z wykorzystaniem OW, który charakteryzował się najniższymi wartościami E_{MAX} < 70mN/m, wykazywała się również najniższa stabilnością, E_{st} – 53,39%. W badaniach monowarstw na granicy faz zaobserwowano dla OW słabiej uporządkowane układy lipidowe, niższe wartości π_c oraz C_s^{-1}, co wskazuje na jego mniejszą zdolność do tworzenia trwałych struktur na granicy faz. Pośrednie wartości E_{st} odnotowano w przypadku emulsji przygotowanych z OO – 81,71%, OL – 72,32% i OLn – 87,21%. Układy te cechowała jednocześnie umiarkowana elastyczność międzyfazowa, co koresponduje z właściwościami utworzonych przez nie monowarstw – średnimi wartościami π_c i umiarkowanym uporządkowaniem cząsteczek w modelowych warstawch lipidowych.

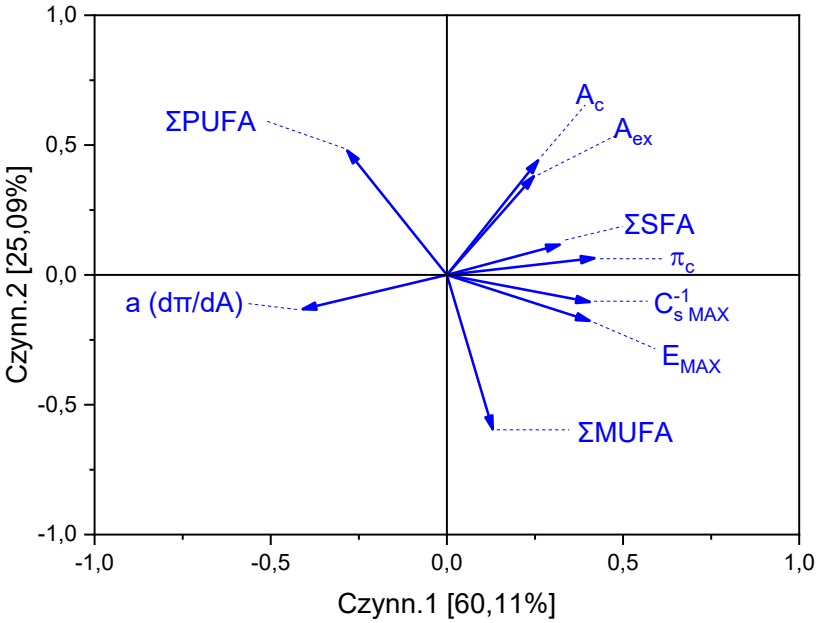
Oleje, które tworzyły elastyczne i uporządkowane monowarstwy w warunkach modelowych, przyczyniały się do zwiększenia stabilności fizycznej emulsji. Uzyskane wyniki wskazują na potencjalną przydatność charakterystyki monowarstw Langmuira w przewidywaniu funkcjonalnych właściwości emulsji, co wymaga jednak dalszej weryfikacji poprzez analizę zależności pomiędzy badanymi parametrami [88], [254].

III.7 Analiza głównych składowych (PCA)

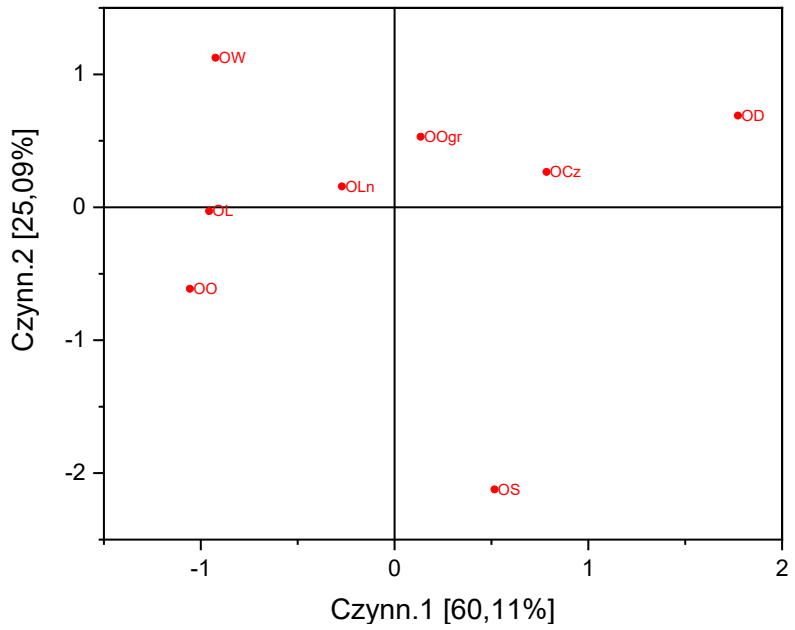
III.7.1 Korelacja między składem kwasów tłuszczowych a parametrami monowarstwy Langmuira

Analiza głównych składowych (PCA) pozwoliła na identyfikację istotnych zależności pomiędzy profilem kwasów tłuszczowych badanych olejów roślinnych a ich właściwościami międzyfazowymi, wyznaczonymi na podstawie izoterm Langmuira. Na rysunku 19a przedstawiono wzajemne relacje pomiędzy analizowanymi zmiennymi, natomiast rysunek 19b prezentuje rzut próbek olejów na płaszczyznę głównych składowych. Przeprowadzona analiza umożliwiła redukcję liczby zmiennych poprzez skupienie się na dwóch pierwszych składowych, które łącznie wyjaśniają znaczną część całkowitej wariancji danych – czynnik 1 odpowiada za 60,11%, natomiast czynnik 2 za 25,09%, co łącznie stanowi 85,12% informacji zawartych w oryginalnym zbiorze.

a)



b)



Rysunek 19. Analiza głównych składowych (PCA) w badanych świeżych olejach roślinnych a) rzut parametrów na płaszczyznę b) rzut prób na płaszczyznę.

Czynnik 1, będący główną składową analizy, jest w największym stopniu związany z parametrami opisującymi sztywność i odporność mechaniczną monowarstwy lipidowej. Dodatnie współczynniki korelacji dla ciśnienia π_c – 0,4188, modułu E_{MAX} – 0,4055

oraz $C_s^{-1}{}_{MAX}$ – 0,4056 wskazują, że wzrost wartości tej składowej odpowiada tworzeniu monowarstw bardziej zwartych, uporządkowanych i odpornych na deformację. Jednocześnie ujemna korelacja z parametrem nachylenia izotermy a(dπ/dA) – –0,4098 potwierdza, że układy o wyższej sztywności wykazują mniejszą podatność na ściskanie. Analiza powiązania tej składowej ze składem kwasów tłuszczowych wykazała dodatnią korelację z zawartością SFA – 0,3205 oraz słabszą dodatnią zależność z MUFA – 0,1301, przy jednoczesnej ujemnej korelacji z PUFA – –0,2827. Oznacza to, że wzrost udziału kwasów nasyconych w największym stopniu odpowiada za wzrost sztywności i kondensacji monowarstwy, co wynika z możliwości ścisłego upakowania prostych łańcuchów węglowodorowych i silniejszych oddziaływań van der Waalsa. Jednocześnie obecność MUFA, mimo mniejszego wpływu niż SFA, również uczestniczy w kształtowaniu właściwości mechanicznych warstwy, stabilizując jej strukturę bez nadmiernego zwiększania sztywności. Przeciwnie, ujemna korelacja PUFA z czynnikiem 1 wskazuje, że wielonienasycone kwasy tłuszczowe obniżają odporność mechaniczną monowarstwy. Wynika to z obecności wielu wiązań podwójnych w ich strukturze, które wprowadzają zagięcia łańcuchów węglowodorowych, ograniczając możliwość ich ścisłego upakowania i prowadząc do osłabienia oddziaływań międzycząsteczkowych. Tym samym analiza PCA jednoznacznie pokazuje, że parametry mechaniczne monowarstwy, takie jak π_c, E_{MAX} i $C_s^{-1}{}_{MAX}$ są bezpośrednio powiązane ze składem kwasów tłuszczowych.

Czynnik 2, odpowiadający za 25,09% wariancji, jest związany przede wszystkim z parametrami opisującymi organizację przestrzenną monowarstwy. Dodatnie korelacje z parametrami A_{ex} – 0,4415 i A_c – 0,3803 wskazują, że wyższe wartości tej składowej odpowiadają większej powierzchni przypadającej na cząsteczkę oraz bardziej rozprężonym strukturom międzyfazowym. Składowa ta wykazuje dodatnią korelację z zawartością PUFA – 0,4789, co oznacza, że wielonienasycone kwasy tłuszczowe sprzyjają zwiększeniu powierzchni molekularnej i tworzeniu bardziej rozprężonych warstw. Jednocześnie obserwowana jest silna ujemna korelacja z MUFA – –0,5948, co wskazuje, że kwasy jednonienasycone ograniczają rozprężenie monowarstwy i sprzyjają jej bardziej zwartej organizacji przestrzennej. Zależność z SFA – 0,1163 jest w tym przypadku słaba, co potwierdza, że ich wpływ dotyczy głównie właściwości mechanicznych, a nie organizacji geometrycznej warstwy.

Szczególnie istotne jest to, że MUFA wykazują jednocześnie dodatnią korelację z parametrami mechanicznymi (czynnik 1) oraz ujemną z parametrami rozprężenia (czynnik 2), co oznacza, że sprzyjają tworzeniu monowarstw o korzystnym kompromisie pomiędzy sztywnością a elastycznością. W praktyce oznacza to, że oleje bogate w MUFA tworzą struktury

jednocześnie odporne mechanicznie i zdolne do adaptacji podczas deformacji, co ma kluczowe znaczenie dla stabilności układów międzyfazowych.

Widoczne jest wyraźne grupowanie próbek o zbliżonym składzie lipidowym i podobnych właściwościach międzyfazowych (rysunek 19b). Oleje zlokalizowane w obszarze dodatnich wartości czynnika 1, takie jak OD, OOgr i OCz, charakteryzują się większą sztywnością monowarstwy, wynikającą z wyższego udziału SFA oraz częściowo MUFA. Natomiast próbki występujące w obszarze ujemnych wartości czynnika 1, m.in. OW, OLn, OL i OO, odpowiadają układom o niższej sztywności i większym stopniu rozprężenia monowarstwy, co związane jest z wyższą zawartością PUFA. Z kolei próbki przesunięte w kierunku wyższych wartości czynnika 2, takie jak OW i OOgr, odpowiadają układom bardziej rozprężonym, natomiast niższe wartości tej składowej (np. OS) wskazują na bardziej skondensowaną organizację warstwy. Oleje bogate w MUFA zajmują pozycje pośrednie, wskazujące na bardziej zwartą organizację przestrzenną monowarstwy przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych właściwości mechanicznych.

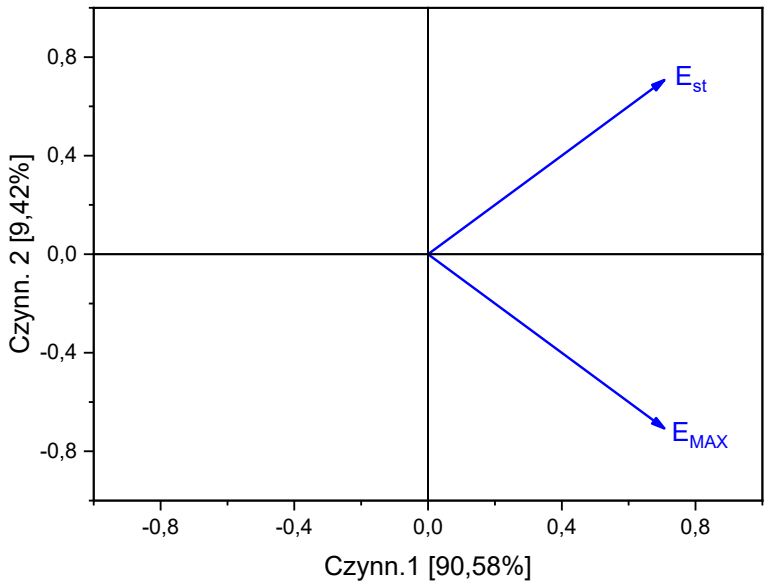
Przeprowadzona analiza PCA wskazuje, że właściwości monowarstwy lipidowej olejów roślinnych są determinowane przez dwa uzupełniające się, lecz niezależne czynniki: sztywność mechaniczną oraz organizację przestrzenną warstwy. Najważniejszym wnioskiem jest to, że skład kwasów tłuszczowych wpływa na zachowanie monowarstwy, selektywnie kształtując konkretne jej parametry. SFA i MUFA odpowiadają głównie za właściwości mechaniczne (π_c, E_{MAX}, $C_s^{-1}{}_{MAX}$), natomiast PUFA determinują parametry geometrycznego ułożenia molekuł (A_{ex}, A_c) i stopień rozprężenia warstwy. W konsekwencji oleje bogate w SFA i MUFA wykazują najbardziej korzystne właściwości międzyfazowe, łącząc względnie wysoką odporność mechaniczną z ograniczonym rozprężeniem monowarstwy, podczas gdy oleje bogate w PUFA tworzą struktury bardziej rozluźnione i mniej odporne na deformację.

III.7.2 Korelacja między modułem lepkosprężystości powierzchniowej E_{MAX} a stabilnością emulsji E_{st}

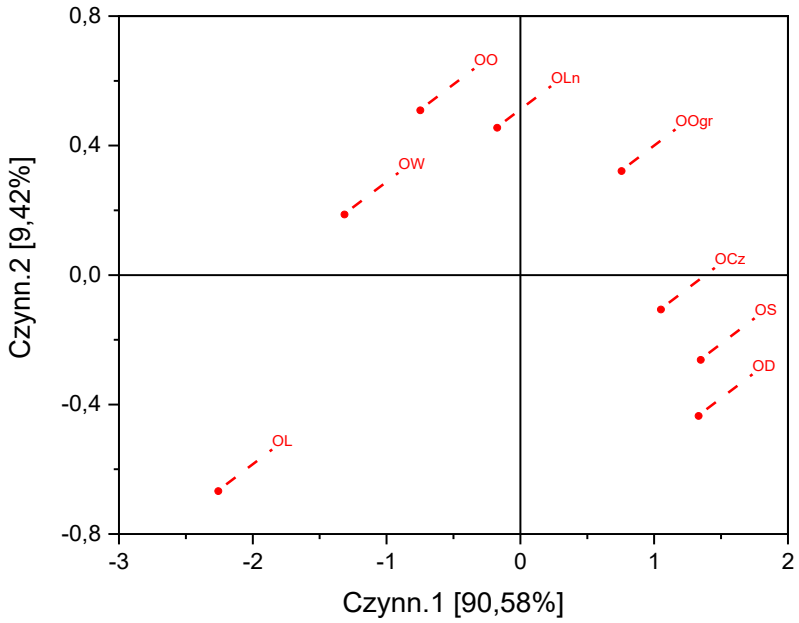
W celu lepszego zrozumienia zależności pomiędzy parametrami reologicznymi monowarstwy, omówionymi w punkcie III.5.3 a stabilnością układów emulsyjnych typu O/W, omówioną w punkcie III.6 przeprowadzono analizę PCA obejmującą maksymalną wartość modułu lepkosprężystości powierzchniowej E_{MAX} oraz wartość stabilności emulsji E_{st}. Celem tej analizy była identyfikacja wspólnych wzorców zmienności oraz możliwych powiązań strukturalno-funkcjonalnych pomiędzy właściwościami powierzchniowymi lipidów a ich skutecznością jako stabilizatorów fazy rozproszonej w układach emulsyjnych. Wyniki analizy

PCA zostały zaprezentowane na rysunku 20a, który przedstawia wzajemne relacje pomiędzy analizowanymi zmiennymi oraz na rysunku 20b, jako rzut próbek olejów na płaszczyznę głównych składowych.

a)



b)



Rysunek 20. Analiza głównych składowych (PCA) w badanych świeżych olejach roślinnych pomiędzy E_{MAX} i E_{st} a) rzut parametrów na płaszczyznę b) rzut prób na płaszczyzn.

Analiza PCA pozwoliła na przedstawienie badanych zmiennych w postaci dwóch głównych składowych, które łącznie wyjaśniały 100% całkowitej zmienności danych, co wynika z faktu, że analizie poddano dwie zmienne. W tym przypadku PCA stanowi zatem

narzędzie umożliwiające graficzną interpretację współzmienności parametrów oraz ocenę odchyleń od zależności liniowej. Pierwsza składowa główna (czynnik 1), wyjaśniająca 90,58% wariancji, przedstawia wspólny kierunek zmienności parametrów E_{MAX} i E_{st}. Wektory obu zmiennych są skierowane w stronę dodatnich wartości czynnika 1, co wskazuje na dodatnią korelację pomiędzy nimi. Oznacza to, że oleje, których monowarstwy wykazują wyższą sprężystość powierzchniową, jednocześnie charakteryzują się większą zdolnością do stabilizacji emulsji. Składowa ta opisuje zatem główny wymiar funkcjonalny badanych układów, związany ze zdolnością lipidów do tworzenia uporządkowanych i mechanicznie odpornych warstw międzyfazowych. Zależność ta ma istotne uzasadnienie fizykochemiczne. Wysokie wartości modułu E_{st} oznaczają większą odporność monowarstwy na deformacje oraz lepszą zdolność do tłumienia zaburzeń na granicy faz. W efekcie warstwa lipidowa może skuteczniej ograniczać zjawiska koalescencji kropli oraz destabilizacji układu, co przekłada się na wyższą stabilność emulsji.

Druga składowa główna (czynnik 2), odpowiadająca za 9,42% zmienności, odzwierciedla różnice pomiędzy analizowanymi parametrami, wskazując na niewielkie odchylenia od idealnej zależności liniowej pomiędzy E_{MAX} a E_{st}. Przeciwne znaki współczynników dla obu zmiennych sugerują, że składowa ta opisuje sytuacje, w których zmiany jednego parametru nie są w pełni proporcjonalne do zmian drugiego. Jej niewielki udział w całkowitej zmienności wskazuje jednak, że nie wpływa ona istotnie na ogólny charakter obserwowanej zależności. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych (rysunek 20a) potwierdza dodatnią zależność pomiędzy tymi parametrami. Oba wektory znajdują się w obszarze dodatnich wartości pierwszej składowej, co wskazuje na ich wspólny wpływ na główną zmienność układu. Wyniki te potwierdzają kluczową rolę właściwości mechanicznych monowarstwy lipidowej w procesie stabilizacji emulsji, a parametr E_{MAX} może być traktowany jako użyteczny wskaźnik efektywności stabilizacyjnej.

Na rysunku 20b przedstawiono rozmieszczenie badanych próbek olejów w przestrzeni głównych składowych. Oleje takie jak OCz, OD oraz OS, zlokalizowane w obszarze dodatnich wartości czynnika 1, charakteryzują się wysokimi wartościami zarówno E_{MAX}, jak i E_{st}, co wskazuje na ich korzystne właściwości międzyfazowe oraz wysoką zdolność do stabilizacji emulsji. Właściwości te można powiązać z ich składem chemicznym, w szczególności wysoką zawartością SFA i MUFA. Z kolei oleje OL i OW, położone po stronie ujemnych wartości pierwszej składowej, wykazują niższe wartości analizowanych parametrów, co świadczy o ich mniejszej efektywności w stabilizacji emulsji. Wynika to prawdopodobnie z wysokiej

zawartości PUFA, która sprzyja większej płynności i mniejszemu uporządkowaniu monowarstwy, a tym samym obniżeniu jej odporności mechanicznej.

Podsumowując, przeprowadzona analiza PCA wykazała wyraźną, dodatnią zależność pomiędzy modułem lepkosprężystości powierzchniowej E_{MAX} a stabilnością emulsji wyrażonej parametrem E_{st}. Otrzymane wyniki wskazują, że właściwości reologiczne monowarstwy lipidowej mają bezpośredni wpływ na efektywność stabilizacji układów emulsyjnych typu O/W. Im większa sprężystość i odporność warstwy międzyfazowej, tym większa stabilność emulsji. Parametr E_{MAX} może być zatem traktowany jako praktyczny wskaźnik właściwości funkcjonalnych olejów roślinnych.

III.8 Stabilności oksydacyjna olejów – LN, LK, LA, TOTOX oraz specyficzne współczynniki absorbcji K_{232} i K_{268}.

Badane oleje zostały poddane przyspieszonemu testowi przechowalniczemu w temperaturze 60 °C przez okres trzech tygodni, w celu symulacji procesów starzenia i utleniania. Stabilność oksydacyjna badanych olejów podczas przyspieszonego testu przechowalniczego została oceniona na podstawie zmian parametrów takich jak: LN, LA, TOTOX oraz współczynniki ekstynkcji K_{232} i K_{268}, które odzwierciedlają odpowiednio powstawanie produktów pierwotnego i wtórnego utleniania. Dodatkowo oznaczono LK, stanowiącą miarę zawartości wolnych kwasów tłuszczowych powstających w wyniku hydrolizy triacylogliceroli, co pozwala na ocenę stopnia degradacji hydrolitycznej olejów zachodzącej równolegle do procesów utleniania. Wartości te obliczono przy wykorzystaniu równań: 5.1 – dla LN, 5.2 – dla LA, 5.3 – dla TOTOX oraz 5.4 – dla K_{232} i K_{268}. Wyznaczone wartości parametrów LN, LA, LK i TOTOX dla analizowanych próbek zostały zestawione w tabeli 19. Z kolei wyznaczone wartości K_{232} i K_{268} przedstawiono graficznie w funkcji czasu przechowywania na rysunkach 21a i 21b. W ciągu 21 dni przechowywania zaobserwowano dla wszystkich badanych próbek wzrost wyznaczonych parametrów, co wskazuje na ich degradację. Jednak tempo i skala zmian różniły się między badanymi olejami.

Wartości LK wykazały wyraźne zróżnicowanie zarówno w zależności od rodzaju oleju, jak i czasu przechowywania. Największy wzrost wartości LK, i to już od pierwszych dni testu, odnotowano dla OW, gdzie zmiana nastąpiła z 0,98 do 143,9 mgKOH/g w 18 dniu wygrzewania, co wskazuje na głęboką degradację struktury triacylogliceroli i zaawansowany stopień rozkładu lipidów.

Tabela 19. Wyznaczone wartości liczby kwasowej LK, liczby anizydynowej LA, liczby nadtlenkowej LN oraz wskaźnik całkowitej wartości utlenienia TOTOX określone w trakcie badania stabilności oksydacyjnej podczas przyśpieszonego testu przechowalniczego.

Próbka	0	3 dzień	6 dzień	10 dzień	14 dzień	18 dzień	21 dzień
			LK [mgKOH/g]				
OO	$0,43 \pm 0,01^{f}$	$0,86 \pm 0,04^{e}$	$0,81 \pm 0,08^{e}$	$1,32 \pm 0,12^{d}$	$2,11 \pm 0,12^{c}$	$3,22 \pm 0,12^{b}$	$5,04 \pm 0,36^{a}$
OW	$0,98 \pm 0,05^{e}$	$5,51 \pm 0,41^{d}$	$6,4 \pm 0,5^{d}$	$17,2 \pm 1,5^{c}$	$36,3 \pm 3,0^{b}$	$143,9 \pm 7,1^{a}$	–
OL	$0,94 \pm 0,03^{f}$	$1,12 \pm 0,15^{e}$	$0,81 \pm 0,06^{f}$	$1,9 \pm 0,12^{d}$	$3,25 \pm 0,11^{c}$	$7,92 \pm 0,64^{b}$	$17,80 \pm 0,83^{a}$
OLn	$1,00 \pm 0,02^{d}$	$0,89 \pm 0,06^{d}$	$0,95 \pm 0,03^{d}$	$1,29 \pm 0,18^{c}$	$1,50 \pm 0,12^{c}$	$4,70 \pm 0,22^{b}$	$5,52 \pm 0,31^{a}$
OCz	$0,75 \pm 0,04^{a}$	$0,80 \pm 0,06^{a}$	$0,73 \pm 0,06^{a}$	$0,62 \pm 0,04^{b}$	$0,63 \pm 0,05^{b}$	$0,57 \pm 0,03^{b}$	$0,58 \pm 0,04^{b}$
OD	$0,97 \pm 0,03^{a}$	$0,78 \pm 0,03^{b}$	$0,85 \pm 0,08^{a,b}$	$0,79 \pm 0,03^{b}$	$0,77 \pm 0,06^{b}$	$0,83 \pm 0,07^{b}$	$0,89 \pm 0,06^{a,b}$
OOgr	$2,97 \pm 0,32^{g}$	$5,32 \pm 0,21^{f}$	$6,81 \pm 0,42^{e}$	$10,61 \pm 0,72^{d}$	$23,60 \pm 2,02^{c}$	$30,98 \pm 1,62^{b}$	$47,91 \pm 3,62^{a}$
OS	$1,21 \pm 0,12^{d}$	$1,82 \pm 0,11^{c}$	$0,94 \pm 0,07^{e}$	$1,72 \pm 0,27^{c}$	$5,52 \pm 0,59^{a}$	$3,84 \pm 0,38^{b}$	$6,26 \pm 0,33^{a}$
			LN [meqO_2/kg]				
OO	$2,21 \pm 0,13^{f}$	$4,54 \pm 0,24^{e}$	$5,32 \pm 0,21^{d}$	$7,03 \pm 0,48^{c}$	$11,87 \pm 1,06^{b}$	$10,93 \pm 0,42^{b}$	$13,01 \pm 0,94^{a}$
OW	$2,88 \pm 0,29^{e}$	$8,53 \pm 0,52^{d}$	$9,62 \pm 0,79^{d}$	$16,85 \pm 0,92^{c}$	$32,33 \pm 1,04^{b}$	$60,01 \pm 4,42^{a}$	–
OL	$2,64 \pm 0,19^{f}$	$4,47 \pm 0,31^{e}$	$4,51 \pm 0,27^{e}$	$10,82 \pm 0,48^{d}$	$20,47 \pm 1,28^{c}$	$39,83 \pm 2,43^{b}$	$86,68 \pm 2,74^{a}$
OLn	$2,43 \pm 0,77^{e}$	$4,52 \pm 0,36^{d}$	$9,33 \pm 1,12^{c}$	$12,76 \pm 1,79^{c}$	$23,14 \pm 1,07^{b}$	$42,10 \pm 2,63^{a}$	$50,42 \pm 4,17^{a}$
OCz	$3,38 \pm 0,33^{b}$	$3,37 \pm 0,22^{b}$	$3,36 \pm 0,12^{b}$	$3,21 \pm 0,27^{b}$	$3,47 \pm 0,29^{b}$	$3,82 \pm 0,17^{b}$	$4,78 \pm 0,31^{a}$
OD	$2,39 \pm 0,22^{c,d}$	$2,07 \pm 0,19^{d}$	$2,12 \pm 0,13^{d}$	$2,92 \pm 0,21^{c}$	$2,84 \pm 0,23^{c}$	$4,04 \pm 0,21^{b}$	$5,12 \pm 0,53^{a}$
OOgr	$8,60 \pm 0,73^{g}$	$18,30 \pm 1,67^{f}$	$23,03 \pm 2,02^{e}$	$33,01 \pm 2,13^{d}$	$70,41 \pm 5,48^{c}$	$89,36 \pm 6,91^{b}$	$128,93 \pm 8,23^{a}$
OS	$3,77 \pm 0,32^{f}$	$3,92 \pm 0,24^{f}$	$4,48 \pm 0,28^{e}$	$5,62 \pm 0,29^{d}$	$7,41 \pm 0,41^{c}$	$9,42 \pm 0,44^{b}$	$12,92 \pm 0,55^{a}$
			LA [j.u.]				
OO	$0,24 \pm 0,03^{f}$	$0,43 \pm 0,07^{e}$	$0,87 \pm 0,04^{d}$	$1,73 \pm 0,23^{c}$	$2,41 \pm 0,23^{b}$	$2,79 \pm 0,16^{b}$	$3,18 \pm 0,14^{a}$
OW	$0,34 \pm 0,03^{f}$	$0,87 \pm 0,09^{e}$	$3,22 \pm 0,21^{d}$	$4,41 \pm 0,25^{c}$	$5,04 \pm 0,15^{b}$	$6,56 \pm 0,06^{a}$	-
OL	$0,31 \pm 0,04^{f}$	$0,35 \pm 0,03^{f}$	$0,68 \pm 0,02^{e}$	$0,94 \pm 0,08^{d}$	$1,27 \pm 0,11^{c}$	$1,52 \pm 0,13^{b}$	$1,96 \pm 0,13^{a}$
OLn	$0,29 \pm 0,02^{e}$	$0,31 \pm 0,04^{e}$	$0,69 \pm 0,04^{d}$	$1,28 \pm 0,11^{c}$	$1,68 \pm 0,14^{b}$	$1,84 \pm 0,09^{b}$	$2,51 \pm 0,14^{a}$
OCz	$0,37 \pm 0,04^{f}$	$0,52 \pm 0,02^{e}$	$0,70 \pm 0,05^{d}$	$0,82 \pm 0,02^{c}$	$0,94 \pm 0,02^{b}$	$1,16 \pm 0,04^{a}$	$1,32 \pm 0,17^{a}$
OD	$0,29 \pm 0,03^{d}$	$0,31 \pm 0,07^{d}$	$0,81 \pm 0,03^{c}$	$1,13 \pm 0,12^{b}$	$1,23 \pm 0,05^{b}$	$1,55 \pm 0,11^{a}$	$1,79 \pm 0,12^{a}$
OOgr	$1,01 \pm 0,09^{f}$	$1,42 \pm 0,14^{e}$	$1,93 \pm 0,22^{d}$	$2,22 \pm 0,23^{d}$	$2,86 \pm 0,07^{c}$	$3,86 \pm 0,03^{b}$	$4,14 \pm 0,12^{a}$
OS	$0,44 \pm 0,03^{d}$	$0,53 \pm 0,07^{c}$	$0,58 \pm 0,08^{c,d}$	$0,73 \pm 0,04^{c}$	$0,85 \pm 0,09^{b}$	$0,96 \pm 0,04^{b}$	$1,05 \pm 0,01^{a}$
			TOTOX [j.u.]				
OO	$2,69 \pm 0,14^{f}$	$5,42 \pm 0,28^{e}$	$7,06 \pm 0,22^{d}$	$10,49 \pm 0,66^{c}$	$16,69 \pm 1,16^{b}$	$16,51 \pm 0,53^{b}$	$19,37 \pm 0,98^{a}$
OW	$3,56 \pm 0,32^{f}$	$10,27 \pm 0,55^{e}$	$16,06 \pm 0,89^{d}$	$25,67 \pm 1,05^{c}$	$42,41 \pm 1,08^{b}$	$73,13 \pm 4,42^{a}$	–
OL	$3,26 \pm 0,21^{f}$	$5,17 \pm 0,32^{e}$	$5,87 \pm 0,27^{e}$	$12,72 \pm 0,51^{d}$	$23,01 \pm 1,30^{c}$	$42,87 \pm 2,44^{b}$	$90,60 \pm 2,75^{a}$
OLn	$3,01 \pm 0,27^{g}$	$5,14 \pm 0,37^{f}$	$10,71 \pm 1,02^{e}$	$15,32 \pm 1,52^{d}$	$26,5 \pm 1,11^{c}$	$45,78 \pm 3,63^{b}$	$55,44 \pm 4,18^{a}$
OCz	$4,12 \pm 0,34^{e}$	$4,41 \pm 0,22^{d,e}$	$4,76 \pm 0,16^{d}$	$4,85 \pm 0,27^{c,d}$	$5,35 \pm 0,29^{c}$	$6,14 \pm 0,19^{b}$	$7,42 \pm 0,46^{a}$
OD	$2,97 \pm 0,23^{e}$	$2,69 \pm 0,24^{e}$	$3,74 \pm 0,14^{d}$	$5,18 \pm 0,32^{c}$	$5,30 \pm 0,25^{c}$	$7,14 \pm 0,30^{b}$	$8,70 \pm 0,58^{a}$
OOgr	$10,62 \pm 0,75^{g}$	$21,14 \pm 1,69^{f}$	$26,89 \pm 2,07^{e}$	$37,45 \pm 2,18^{d}$	$76,13 \pm 5,48^{c}$	$97,08 \pm 6,91^{ab}$	$137,21 \pm 8,23^{a}$
OS	$4,65 \pm 0,33^{f}$	$4,98 \pm 0,28^{f}$	$5,64 \pm 0,32^{e}$	$7,08 \pm 0,30^{d}$	$9,11 \pm 0,45^{c}$	$11,34 \pm 0,45^{b}$	$15,02 \pm 0,55^{a}$

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Bardzo wysoką dynamikę zmian wykazał również OOgr, dla którego wartość LK wzrosła z 2,97 do 5,32 po 3 dniach, a ostatecznie do 47,91 mgKOH/g w 21 dniu przechowywania. Umiarkowany wzrost LK zaobserwowano dla OL, gdzie wartość zwiększyła się z 0,94 do 17,80 mgKOH/g. W przypadku OLn oraz OO zmiany były mniej dynamiczne i wartość LK wzrosła odpowiednio: od 1,00 do 5,52 mgKOH/g i z 0,43 do 5,04 mgKOH/g, przy czym wyraźniejszy wzrost nastąpił dopiero w końcowej fazie testu. Podobne zmiany zaobserwowano dla OS, gdzie odnotowano wzrost wartości LK z 1,2 do 6,26 mgKOH/g, przy czym zmiany te nie miały charakteru tak gwałtownego jak w próbkach najbardziej podatnych na degradację. Z kolei próbki OCz oraz OD wykazywały wysoką stabilność hydrolityczną, o czym świadczą wartości LK pozostające na niemal stałym poziomie (0,58 – 0,97 mgKOH/g), znacznie poniżej dopuszczalnej normy, w całym okresie wygrzewania. Uzyskane wyniki wskazują, że w badanych olejach zachodziły procesy hydrolityczne, których przebieg był silnie uzależniony od składu chemicznego. Największą podatność na hydrolizę wykazywały oleje o wysokiej zawartości PUFA, natomiast oleje bogatsze w SFA charakteryzowały się wyraźnie większą stabilnością.

Wartości LN, odzwierciedlające poziom produktów pierwotnego utleniania, wykazały wyraźne różnice w podatności poszczególnych olejów na procesy oksydacyjne. OOgr charakteryzował się największą dynamiką zmian, osiągając najwyższe spośród wszystkich próbek wartości LN. Początkowa wartość 8,60 $meqO_2/kg$ wzrosła do 128,93 $meqO_2/kg$ w 21 dniu testu, co świadczy o intensywnej autooksydacji lipidów. Wysoką podatność na utlenianie wykazały również próby OW i OL, dla których LN w ostatnim dniu testu osiągnęła wartość odpowiednio 60,01 $meqO_2/kg$ (w 18 dniu) i 86,68 $meqO_2/kg$. Dla OLn wartość LN osiągnęła poziom 50,42 $meqO_2/kg$, przy czym gwałtowniejszy wzrost nastąpił po 10 dniu przechowywania. Z kolei OD i OCz wykazały znacznie mniejszą podatność na utlenianie. Wartość LN dla OD zwiększyła się jedynie nieznacznie – z 2,39 $meqO_2/kg$ do 5,12 $meqO_2/kg$ w 21 dniu testu, a dla OCz istotne statystycznie zmiany nastąpiły dopiero po 18 dniu przechowywania. Uzyskane wyniki potwierdzają wyraźnie wyższą stabilność oksydacyjną tych olejów w warunkach przyspieszonego utleniania. Umiarkowany wzrost LN odnotowano w przypadku OS z 3,77 do 12,92 $meqO_2/kg$ oraz dla OO z 2,21 do 13,01 $meqO_2/kg$, przy czym tempo zmian było relatywnie wolniejsze w porównaniu do innych próbek.

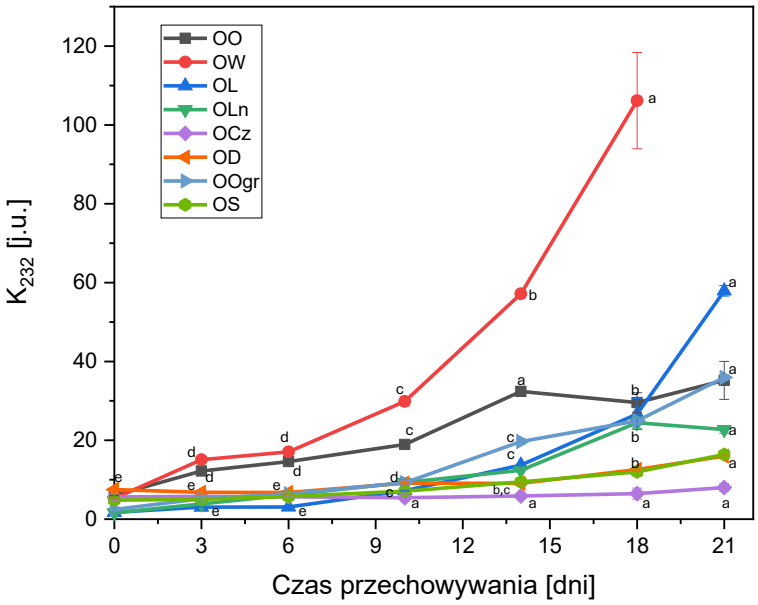
Największy wzrost wartości LA, odzwierciedlającej zawartość wtórnych produktów utleniania, zaobserwowano dla OW, gdzie wartość wzrosła z 0,34 do 6,56 w 18 dniu testu, co wskazuje na przejście układu w zaawansowane stadium utleniania, związane z rozpadem nadtlenków i akumulacją aldehydów. Znaczący wzrost wartości LA odnotowano również

dla OOgr – z 1,01 do 4,14, a także dla OO – z 0,24 do 3,18. OLn wykazał podobny trend, osiągając końcowo wartość 2,51. Dla tych prób nasilenie utleniania było wyraźnie widoczne od 6 dnia przechowywania. Dla OL wartość LA wzrosła stopniowo z 0,31 do 1,96, a dla OD – z 0,29 do 1,79, co również wskazuje na postępujące przemiany pierwotnych produktów utleniania, jednak o umiarkowanym nasileniu. Najmniejszą zmienność LA wykazał OS (zmiana z 0,44 do 1,05 w 21 dniu testu) oraz OCz (zmiana z 0,37 do 1,32), co może sugerować większą odporność tych olejów na wtórne procesy utleniania.

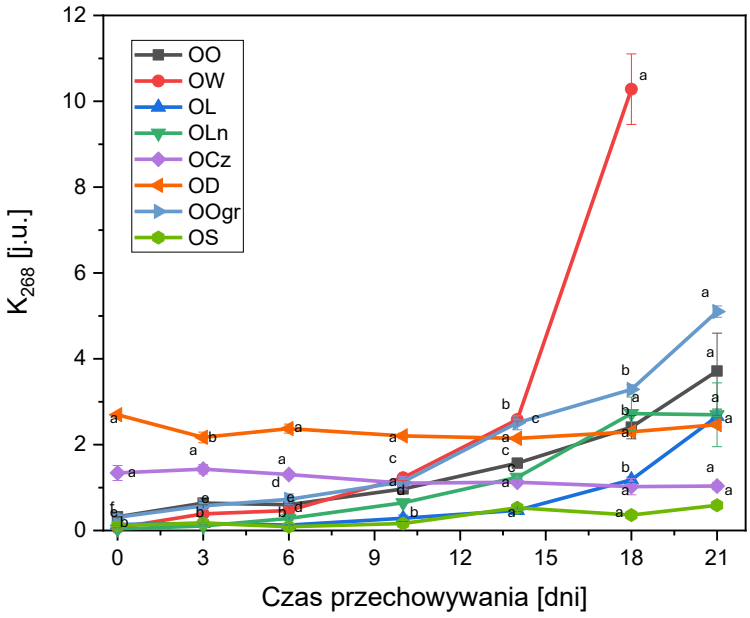
Wskaźnik całkowitej wartości utlenienia TOTOX pozwolił na kompleksową ocenę stopnia degradacji lipidów, uwzględniając zarówno pierwotne, jak i wtórne produkty utleniania. Początkowe wartości TOTOX mieściły się w zakresie od 2,69 do 10,62, co wskazywało na stosunkowo niski poziom utlenienia świeżych próbek. Największy wzrost wartości TOTOX odnotowano dla OOgr, w którym wskaźnik ten osiągnął poziom 137,21 w 21 dniu testu. Równie intensywny przebieg zmian wykazywały próbki OW i OL, które osiągnęły końcowe wartości odpowiednio 73,13 i 90,60, co wskazuje na kumulację znacznych ilości zarówno nadtlenków, jak i aldehydów. Wysoki poziom TOTOX w tych próbkach sugeruje ich niską odporność na utlenianie w warunkach wysokotemperaturowych. Niższe końcowe wartości TOTOX zaobserwowano w przypadku OLn, OO i OS, odpowiednio: 55,44, 19,37 i 15,02, przy jednoczesnym bardziej systematycznym jego wzroście w czasie, co świadczy o umiarkowanej trwałości oksydacyjnej tych próbek. OCz i OD wykazywały najniższe wartości TOTOX spośród wszystkich analizowanych prób – odpowiednio 7,42 i 8,70 po 21 dniach przechowywania, co potwierdza ich wysoką trwałość.

Zmiany współczynników absorbancji K_{232} i K_{268} (rysunek 21) są spójne z wynikami uzyskanymi dla LN i LA. Wartość współczynnika K_{232}, odzwierciedlającego obecność sprzężonych dienów i produktów utleniania pierwotnego, wzrastała we wszystkich analizowanych próbkach. Najszybszy i najbardziej intensywny wzrost zaobserwowano dla OW, dla którego wartość K_{232} wzrosła z początkowej wartości 5,21 do 106,11 w 18 dniu przechowywania. Znaczny przyrost, szczególnie w końcowej fazie testu, zanotowano również dla OL – z 1,75 do 57,90, co może być związane z dużą zawartością C18:3, n–3 [217]. Przeciwnie, w OD i OS zaobserwowano znacznie mniejsze zmiany wartości K_{232} [255]. Natomiast OCz wykazał najniższy przyrost wartości K_{232} – z 5,64 do 8,01, co świadczy o jego dobrej odporności na utlenianie pierwotne [241]. Umiarkowany wzrost zanotowano dla OLn z 1,67 do 22,71 oraz dla OOgr z 2,40 do 35,92, co potwierdza zróżnicowaną podatność próbek na degradację oksydacyjną [255].

a)



b)



Rysunek 21. Wykreślone zależności zmiany specyficznych współczynników absorbancji K_{232} (a) i K_{268} (b) podczas przyśpieszonego testu przechowalniczego dla analizowanych próbek.
Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± odchylenie standardowe. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą na wykresie są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

Współczynnik K_{268}, odzwierciedlający powstawanie sprzężonych trienów i wtórnych produktów utleniania, również wykazywał w większości tendencję wzrostową. Dla OW uzyskano największy przyrost parametru K_{268} – z 0,07 do 10,28, co ponownie potwierdza jego bardzo niską stabilność oksydacyjną. Wysokie wartości końcowe K_{268} zaobserwowano także dla OOgr – 5,10 i dla OO – 3,71, co świadczy o intensywnych procesach utleniania wtórnego.

Podwyższona wartość zanotowana dla OLn – 2,69, wskazuje na jego umiarkowaną podatność na degradację. Z kolei OS przez cały okres przechowywania utrzymywał najniższe wartości K_{268} nie przekraczające poziomu 0,59. Nieco wyższą wartość zanotowano dla OCz –1,43, przy czym nie zmieniała się ona statystycznie istotnie podczas całego testu. Podobnie, stabilną, choć wyższą wartością K_{268} charakteryzował się OD – na poziomie 2,46.

Procesy degradacji badanych olejów mają charakter wieloetapowy i obejmują zarówno hydrolizę triacylogliceroli, jak i autooksydację lipidów. Procesy te są ze sobą powiązane, hydroliza prowadzi do powstawania wolnych kwasów tłuszczowych, które mogą ulegać szybszemu utlenianiu, co dodatkowo przyspiesza degradację układu.

Kluczowe zmiany chemiczne zachodzące w przechowywanych olejach wynikają z obecności wiązań podwójnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych. Wiadome jest też, że podatność na utlenianie rośnie wraz z liczbą tych wiązań, w związku z czym PUFA są znacznie bardziej podatne na utlenianie niż MUFA i SFA [256]. Zaobserwowane zmiany LN, LA, TOTOX i współczynników K_{232} oraz K_{268} jednoznacznie potwierdzają, że stabilność oksydacyjna olejów ściśle zależy od składu kwasów tłuszczowych. Oleje takie jak OW, OLn i OOgr, charakteryzujące się wysoką zawartością PUFA (tabela 5.), wykazały największą podatność na utlenianie. Natomiast OS, OD i OCz odznaczały się największą stabilność, utrzymując na niskim poziomie zarówno pierwotne, jak i wtórne produkty utleniania.

III.9 Charakterystyka monowarstw Langmuira tworzonych przez oleje poddane przyśpieszonemu testowi przechowalniczemu.

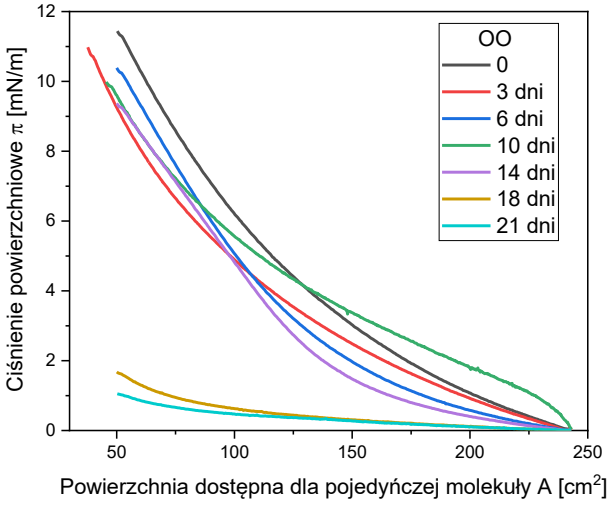
III.9.1 Analiza izoterm π–A

Dla wszystkich olejów poddanych przyspieszonemu testowi przechowalniczemu w 3, 6, 10, 14, 18, i 21 dniu testu dokonano pomiarów izotermy π–A, które przedstawiono na rysunkach 22a–h. Na podstawie krzywych π–A wyznaczono parametry: A_{ex}, A_c, π_c oraz $a(d\pi/dA)$, które zestawiono w tabeli 20. Szczegółową, porównawczą analizę własności powierzchniowych badanych olejów w trakcie postępującego procesu utleniania wykonano z uwzględnieniem ich profilu kwasów tłuszczowych (tabela 5.) oraz wykonanej analizy stabilności oksydacyjnej (rozdział III.8). W trakcie 21–dniowego ogrzewania zaobserwowano wyraźne przesunięcia izoterm, które odzwierciedlały zmiany zachodzące w składzie chemicznym olejów oraz ich wpływ na organizację cząsteczek na granicy faz powietrze–woda. W przebiegu izoterm π–A badanych olejów obserwowano również stopniowe zmiany ich

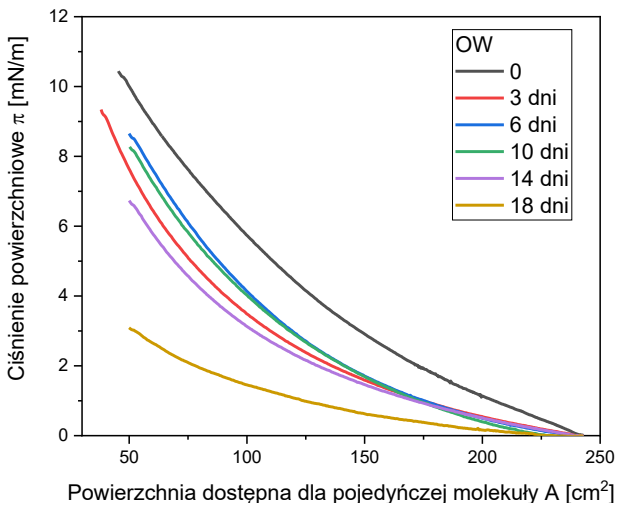
kształtu wraz z czasem ogrzewania, co wskazuje na postępującą reorganizację molekularną warstw lipidowych wynikającą z przemian zachodzących w badanych układach.

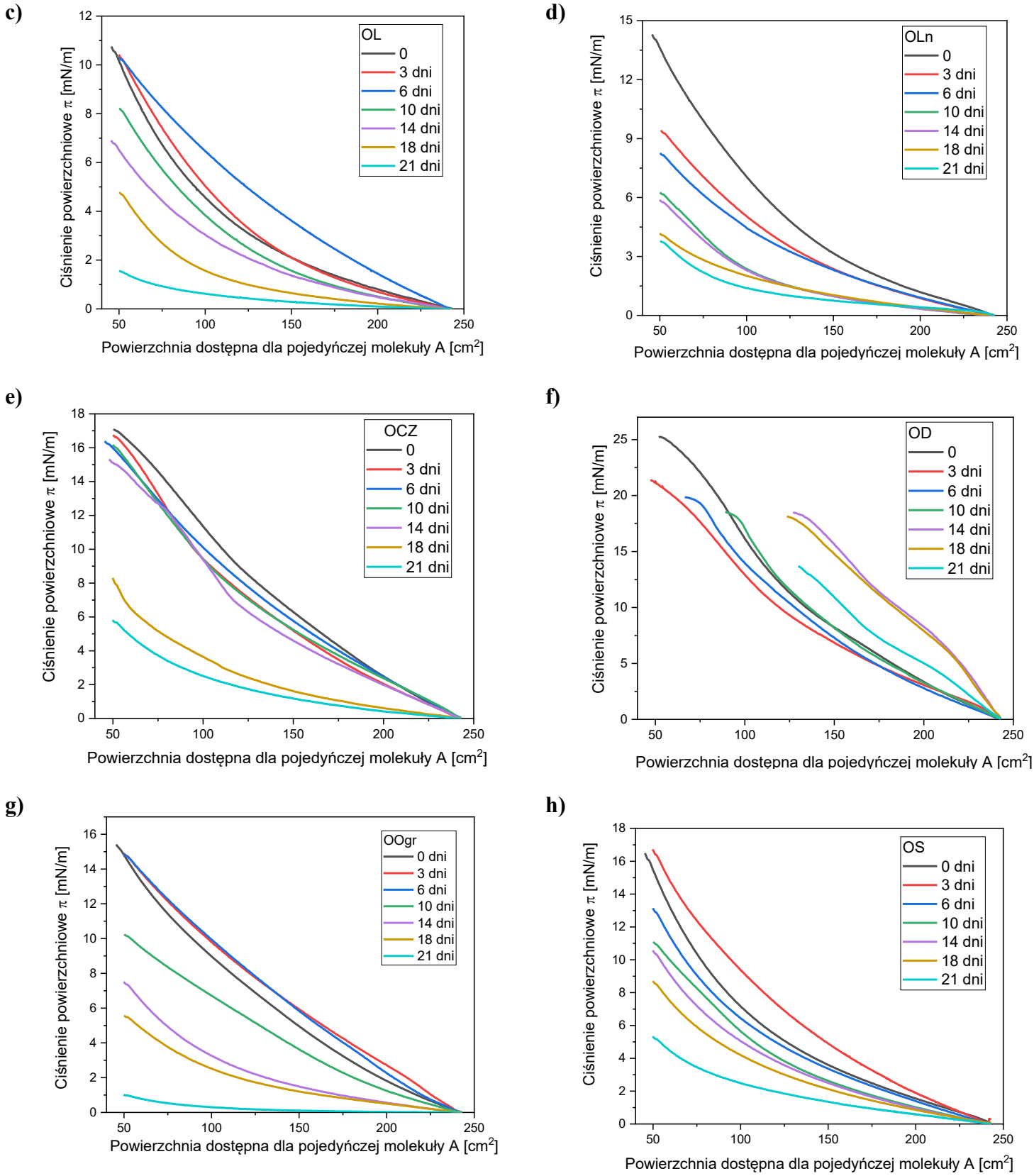
Wartości ciśnienia powierzchniowego π_c, wyznaczone dla monowarstw utworzonych z olejów w trakcie przyspieszonego testu przechowalniczego, pozwoliły na porównanie stabilności strukturalnej monowarstw lipidowych tworzonych przez poszczególne oleje. Wraz z postępującymi zmianami zachodzącymi w olejach zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie dynamiki zmian tego parametru. Monowarstwa OD wyróżniała się nie tylko najwyższą wartością π_c na początku testu – 25,29 mN/m, ale także stosunkowo niewielkim spadkiem wartości π_c w trakcie jego trwania. Dla oleju po 21 dniach przechowywania wartość π_c nadal była stosunkowo wysoka (13,83 mN/m), co wskazuje na utrzymującą się spójność i sprężystość struktury międzyfazowej. W przypadku OO, pomimo początkowych niewielkich zmian π_c, po 14 dniach przechowywania zaobserwowano gwałtowny spadek tego parametru do wartości 1,74 mN/m. Tak znaczna utrata właściwości mechanicznych monowarstwy wskazuje na wysoką podatność tego oleju na destabilizację warstwy w końcowej fazie testu. W próbce OL obserwowano systematyczny spadek wartości π_c dopiero od 10 dnia przechowywania. W przypadku OLn wyraźne obniżenie tego parametru odnotowano już w pierwszych dniach testu, gdy wartość π_c zmniejszyła się z 14,32 do 9,49 mN/m po 3 dniach przechowywania, co wskazuje na stosunkowo niską stabilność struktury międzyfazowej. Dla OW obserwowano stopniowy spadek wartości π_c – z 10,42 mN/m na początku testu do 3,13 mN/m po 18 dniach, co wskazuje na systematycznie postępujące zmiany właściwości międzyfazowych.

a)



b)





Rysunek 22. Przebieg izoterm π–A dla monowarstw otrzymanych z badanych olejów roślinnych OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr, OS na granicy faz powietrze–woda w poszczególnych dniach przyspieszonego testu przechowalniczego (3, 6, 10, 14, 18 i 21 dzień w temperaturze T=60°C).

Tabela 20. Zestawienie wartości parametrów π_c, A_{ex}, A_c oraz a(dπ/dA), wyznaczonych na podstawie zarejestrowanych izoterm π–A dla badanych olejów roślinnych poddanych przyspieszonemu testowi przechowalniczemu.

Próbka	0	3 dzień	6 dzień	10 dzień	14 dzień	18 dzień	21 dzień
				π_c [mN/m]			
OO	11,42 ± 0,12^{a}	11,03 ± 0,21^{a}	10,47 ± 0,18^{a}	10,05 ± 0,22^{a}	9,36 ± 0,14^{b}	1,74 ± 0,13^{c}	1,07 ± 0,11^{c}
OW	10,42 ± 0,17^{a}	9,38 ± 0,27^{b}	8,75 ± 0,26^{b}	8,34 ± 0,23^{b}	6,87 ± 0,19^{c}	3,13 ± 0,13^{d}	–
OL	10,73 ± 0,13^{a}	10,46 ± 0,12^{a}	10,32 ± 0,11^{a}	8,24 ± 0,13^{b}	6,93 ± 0,14^{c}	4,86 ± 0,12^{d}	1,52 ± 0,19^{e}
OLn	14,32 ± 0,19^{a}	9,49 ± 0,21^{b}	8,33 ± 0,22^{b}	6,26 ± 0,24^{c}	5,95 ± 0,11^{c}	4,18 ± 0,13^{d}	3,75 ± 0,12^{e}
OCz	16,43 ± 0,27^{a}	16,71 ± 0,33^{a}	16,42 ± 0,21^{a}	16,28 ± 0,23^{a}	15,33 ± 0,12^{b}	8,43 ± 0,22^{c}	5,81 ± 0,17^{d}
OD	25,29 ± 0,55^{a}	21,41 ± 0,29^{b}	19,87 ± 0,19^{c}	18,63 ± 0,22^{c}	18,62 ± 0,13^{c}	18,23 ± 0,18^{c}	13,83 ± 0,19^{d}
OOgr	15,41 ± 0,22^{a}	14,85 ± 0,28^{b}	14,83 ± 0,27^{b}	10,91 ± 0,19^{c}	7,52 ± 0,21^{d}	5,65 ± 0,11^{e}	1,12 ± 0,13^{f}
OS	16,53 ± 0,75^{a}	16,73 ± 0,32^{a}	13,26 ± 0,21^{b}	11,21 ± 0,18^{c}	10,64 ± 0,23^{c}	8,72 ± 0,14^{d}	5,34 ± 0,12^{e}
				A_c [cm^2]			
OO	45,62 ± 0,31^{c}	49,69 ± 0,11^{a}	49,88 ± 0,12^{a}	49,87 ± 0,12^{a}	48,65 ± 0,13^{b}	48,82 ± 0,11^{b}	50,53 ± 0,22^{a}
OW	45,58 ± 0,55^{b}	38,47 ± 0,27^{c}	50,66 ± 0,35^{a}	50,37 ± 0,19^{a}	49,96 ± 0,19^{a}	49,91 ± 0,11^{a}	–
OL	45,63 ± 0,63^{c}	37,68 ± 0,19^{d}	50,32 ± 0,24^{b}	45,49 ± 0,23^{c}	51,17 ± 0,11^{a}	51,36 ± 0,13^{a}	51,19 ± 0,11^{a}
OLn	45,18 ± 1,63^{c}	38,48 ± 0,08^{e}	47,91 ± 0,06^{b}	43,92 ± 0,08^{d}	51,08 ± 0,09^{a}	51,91 ± 0,06^{a}	47,98 ± 0,08^{b}
OCz	50,77 ± 0,87^{a}	50,11 ± 0,36^{a}	45,40 ± 0,26^{d}	49,46 ± 0,25^{b}	47,96 ± 0,13^{c}	50,34 ± 0,25^{a}	49,60 ± 0,25^{b}
OD	52,91 ± 1,02^{d}	47,51 ± 0,29^{e}	67,10 ± 0,24^{c}	89,63 ± 0,24^{b}	127,58 ± 0,13^{a}	124,07 ± 0,21^{a}	129,84 ± 0,22^{a}
OOgr	45,73 ± 2,17^{c}	51,77 ± 0,58^{a}	50,59 ± 0,61^{b}	50,43 ± 0,57^{b}	50,37 ± 0,46^{b}	50,88 ± 0,49^{b}	50,33 ± 0,47^{b}
OS	45,23 ± 1,21^{e}	49,45 ± 0,53^{c}	58,88 ± 0,62^{a}	50,43 ± 0,52^{b}	49,42 ± 0,51^{c}	50,36 ± 0,44^{b}	51,10 ± 0,44^{b}
				A_{ex} [cm^2]			
OO	114,38 ± 2,43^{d}	114,81 ± 0,23^{d}	141,11 ± 0,21^{b}	137,81 ± 0,28^{c}	153,61 ± 0,14^{a}	86,23 ± 0,17^{e}	85,83 ± 0,19^{e}
OW	147,63 ± 4,13^{a}	101,61 ± 0,31^{f}	131,01 ± 0,25^{b}	127,23 ± 0,27^{c}	119,52 ± 0,26^{e}	124,61 ± 0,12^{d}	–
OL	147,24 ± 2,88^{b}	170,23 ± 0,13^{a}	128,33 ± 0,18^{c}	129,12 ± 0,16^{c}	127,01 ± 0,11^{d}	105,91 ± 0,14^{f}	108,83 ± 0,21^{e}
OLn	135,62 ± 2,61^{c}	147,82 ± 0,91^{a}	145,81 ± 0,64^{b}	117,71 ± 0,61^{d}	114,02 ± 0,63^{e}	114,02 ± 0,67^{e}	104,64 ± 0,69^{f}
OCz	182,43 ± 5,22^{a}	155,21 ± 0,39^{e}	184,53 ± 0,29^{a}	166,23 ± 0,26^{d}	170,71 ± 0,18^{c}	150,72 ± 0,23^{e}	128,31 ± 0,28^{f}
OD	174,68 ± 4,57^{e}	177,21 ± 0,31^{d}	157,23 ± 0,22^{f}	171,91 ± 0,27^{e}	241,13 ± 0,15^{a}	234,62 ± 0,24^{b}	218,73 ± 0,29^{c}
OOgr	155,83 ± 1,87^{c}	193,13 ± 0,91^{a}	193,12 ± 0,93^{a}	170,63 ± 0,97^{b}	150,42 ± 1,02^{b}	135,72 ± 1,01^{c}	120,62 ± 1,03^{d}
OS	120,36 ± 1,63^{e}	144,23 ± 0,73^{a}	124,82 ± 0,69^{d}	135,71 ± 0,71^{b}	129,81 ± 0,68^{c}	116,91 ± 0,57^{f}	132,02 ± 0,61^{b}
				a [dπ/dA]			
OO	–0,55 ± 0,02^{a}	–0,64 ± 0,02^{b}	–0,68 ± 0,00^{b}	–0,73 ± 0,04^{c}	–0,78 ± 0,06^{c}	–0,86 ± 0,08^{d}	–0,90 ± 0,01^{d}
OW	–0,51 ± 0,01^{a}	–0,61 ± 0,08^{b}	–0,64 ± 0,04^{b}	–0,66 ± 0,02^{b}	–0,67 ± 0,04^{b}	–0,73 ± 0,02^{c}	–
OL	–0,53 ± 0,01^{a}	–0,70 ± 0,04^{b}	–0,76 ± 0,05^{c}	–0,80 ± 0,06^{c}	–0,83 ± 0,06^{c}	–0,87 ± 0,02^{d}	–0,89 ± 0,04^{d}
OLn	–0,69 ± 0,01^{b}	–0,67 ± 0,01^{b}	–0,66 ± 0,01^{b}	–0,59 ± 0,02^{a}	–0,52 ± 0,02^{a}	–0,45 ± 0,02^{a}	–0,41 ± 0,02^{a}
OCz	–0,83 ± 0,03^{c}	–0,67 ± 0,02^{a}	–0,72 ± 0,04^{b}	–0,76 ± 0,04^{b}	–0,80 ± 0,06^{c}	–0,83 ± 0,02^{c}	–0,85 ± 0,02^{c}
OD	–1,09 ± 0,10^{c}	–0,54 ± 0,02^{a}	–0,57 ± 0,01^{a}	–0,58 ± 0,03^{a}	–0,59 ± 0,03^{a}	–0,61 ± 0,03^{b}	–0,62 ± 0,04^{b}
OOgr	–0,78 ± 0,01^{c}	–0,80 ± 0,01^{c}	–0,79 ± 0,01^{c}	–0,70 ± 0,02^{b}	–0,59 ± 0,02^{a}	–0,52 ± 0,02^{a}	–0,46 ± 0,02^{a}
OS	–0,68 ± 0,01^{b}	–0,73 ± 0,01^{c}	–0,64 ± 0,01^{b}	–0,58 ± 0,01^{a}	–0,52 ± 0,02^{a}	–0,48 ± 0,02^{a}	–0,42 ± 0,02^{a}

Wyjaśnienie: Wyniki przedstawiono jako średnią ± SD. Wartości oznaczone tą samą literą w obrębie jednego wiersza nie różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$).

OOgr wykazywał relatywnie stabilne wartości π_c w początkowym okresie przechowywania (do około 6 dnia), po czym obserwowano stopniowe obniżanie tego parametru. Największy spadek wartości π_c odnotowano dla monowarstwy oleju będącego

w końcowym etapie testu, kiedy parametr ten osiągnął wartość 1,12 mN/m po 21 dniach przechowywania. Monowarstwa OCz początkowo charakteryzowała się wysoką wartością π_c (16,43 mN/m), która obniżała się stopniowo, osiągając wartość 5,81 mN/m po 21 dniach testu. OS prezentował podobny przebieg zmian – początkowa wartość π_c wynosiła 16,53 mN/m i ulegała stopniowemu obniżaniu, osiągając wartość 5,34 mN/m po 21 dniach. Relatywnie łagodne tempo zmian może wskazywać na umiarkowaną odporność oleju na procesy degradacyjne zachodzące podczas przechowywania, co przekłada się na mniejsze zmiany właściwości międzyfazowych monowarstwy tworzonej przez ten olej.

Istotne informacje na temat zachowania cząsteczek lipidowych na granicy faz powietrze–woda dostarczyły również parametry takie jak: A_{ex}, A_c oraz a(dπ/dA), będące miarą sztywności i elastyczności warstwy powierzchniowej.

Nachylenie izotermy kompresji a(dπ/dA) stanowi czuły wskaźnik elastyczności oraz stopnia uporządkowania monowarstwy. Wysokie wartości bezwzględne tego parametru odpowiadają stromym przebiegom izoterm, charakterystycznym dla warstw zwartych, natomiast jego spadek wiąże się ze spłaszczeniem krzywych π–A i wskazuje na osłabienie oddziaływań międzycząsteczkowych. odpowiada przejściu monowarstwy do bardziej rozluźnionej struktury i może być związane z obecnością produktów przemian lipidów o zmienionej polarności.

Monowarstwy tworzone z OS poddanemu termicznemu utlenianiu wykazywały przez cały okres testu, poza początkowym niewielkim wzrostem wartości a(dπ/dA) (z –0,68 do –0,73), analogiczne malejące nachylenie izoterm jak obserwowane dla monowarstw OLn. Podobnie, systematyczne obniżenie wartości a(dπ/dA) zaobserwowano dla monowarstw OOgr (od –0,78 do –0,46), co wskazuje na utratę zdolności warstwy do efektywnej kompresji oraz postępującą dezorganizację struktury. Dla OCz wyraźne obniżenie wartości a(dπ/dA) (z –0,83 do –0,67) zaobserwowano tylko po trzydniowym wygrzewaniu oleju, po czym nastąpił stopniowy wzrost tego parametru aż do wartości bliskich początkowym (–0,85), co wskazuje na reorganizację struktury warstwy, a nie jej gwałtowną degradację. Analogiczny, choć bardziej gwałtowny charakter zmian zaobserwowano dla monowarstw utworzonych przez OD będącego na różnych etapach utleniania, co wskazuje na zachowanie zdolności tej monowarstwy do adaptacji mimo zachodzących zmian w składzie chemicznym.

Dla OO, OW i OL zaobserwowano natomiast odmienny charakter zmian a(dπ/dA) niż dla pozostałych olejów. Początkowo stosunkowo niskie wartości a(dπ/dA), a także dodatnie wartości A_n obliczone dla odpowiadającym im modelom (rozdział III.4.2.3), mówiące o słabej mieszalności i oddziaływaniach odpychających między składnikami, wskazywały na niski

stopień uporządkowania. Podczas zachodzącego procesu utleniania nastąpił systematyczny wzrost wartości a(dπ/dA) dla monowarstw utworzonych przez omawiane oleje, co sugeruje zmianę charakteru oddziaływań pomiędzy składnikami w monowarstwie. Prawdopodobnie pojawienie się produktów utleniania o zmienionej polarności lub strukturze mogło wpłynąć na wzmocnienie oddziaływań i wzrost uporządkowania w warstwie.

W układach stabilnych A_{ex} ulega stopniowemu zmniejszeniu, wskazując na zdolność monowarstwy do dalszej kompresji. Natomiast wzrost A_{ex} świadczy o utracie zdolności do kondensacji i zwiększeniu nieuporządkowania warstwy, co może wynikać z obecności produktów przemian lipidów. Wartość A_c odzwierciedla powierzchnię przypadającą na pojedynczą cząsteczkę w stanie końcowym kompresji. Wzrost tego parametru wskazuje na zaburzenia upakowania molekularnego, które mogą być wynikiem obecności produktów utleniania o zmienionej polarności i strukturze przestrzennej.

Już po trzech dniach termicznego utleniania olejów dla wszystkich utworzonych z nich monowarstw zaobserwowano wyraźną zmianę parametrów A_c lub A_{ex} lub obu jednocześnie, co świadczy o zaburzeniu struktury monowarstw wynikającym z przemian chemicznych zachodzących w olejach. Dalsza dynamika zmian była uzależniona od składu kwasów tłuszczowych. Oleje bogate w PUFA, takie jak OL, OO, OOgr czy OW, wykazywały wyższą podatność na utlenianie, co prowadziło do szybszego powstawania produktów degradacji (tabela 19) i wyraźniejszych zmian właściwości międzyfazowych (tabela 20). Na przykład znaczny wzrost LK po trzech dniach wygrzewania dla OW (z 0,98 do 5,51 mgKOH/g) czy OOgr (z 2,97 do 5,32 mgKOH/g) uwidocznił się w gwałtownej zmianie wartości A_{ex} dla monowarstw tych olejów: z 147,63 do 101,61 cm² dla OW i z 155,83 do 193,13 cm² dla OOgr. Natomiast oleje zawierające większy udział SFA, takie jak OCz i OS, charakteryzowały się większą stabilnością oksydacyjną, co przekładało się na mniejszy zakres zmian parametrów monowarstwy, wskazując jednocześnie na bardziej stabilną organizację molekularną. Po 21 dniach termicznego utleniania dla większości analizowanych monowarstw nastąpił spadek wartości A_{ex} oraz wzrost wartości A_c, co wskazuje na obniżenie spójności monowarstw wynikającej z zaburzeń wprowadzonych przez produkty utleniania.

Szczególne zachowanie wykazały monowarstwy utworzone z wygrzewanego OD, dla których zarejestrowano wzrost wartości A_{ex} a także szczególnie dużą zmianę wartości A_c, co potwierdza znaczną reorganizację warstwy, przy jednoczesnym zachowaniu jej spójności. Dla monowarstwy OD wartość A_{ex} zwiększyła się z 174,68 cm² do 218,73 cm² w ciągu 21 dni wygrzewania próbki, przy czym zmiany te nie były systematyczne. Wyraźne obniżenie wartości A_{ex} nastąpiło w 6 oraz 18-21 dniu co zbiegło się z okresowym niewielkim wzrostem LK.

Jednocześnie odnotowano znaczny wzrost wartości A_c (do 129,84 cm²), poza początkowym obniżeniem wartości w trzecim dniu testu (z 52,91 do 47,51 cm²), co wskazuje na istotną reorganizację warstwy międzyfazowej. Możliwe jest, że kluczową rolę odgrywały tu specyficzne produkty przemian lipidów, takie jak częściowo utlenione triacyloglicerole, mono- i diacyloglicerole oraz ich pochodne zawierające grupy tlenowe (np. hydroksylowe lub epoksydowe), charakteryzujące się zwiększoną aktywnością powierzchniową. Związki te mogą ulegać preferencyjnej adsorpcji na granicy faz i działać jak cząsteczki amfifilowe, modyfikując strukturę monowarstwy oraz równowagę oddziaływań międzycząsteczkowych. W konsekwencji obserwowane zmiany parametrów monowarstwy w przypadku oleju OD nie były bezpośrednio determinowane całkowitym stopniem utlenienia, lecz charakterem powstających produktów przemian lipidów. Wyjaśnia to, dlaczego mimo umiarkowanych wartości parametrów jakościowych obserwowano znaczną reorganizację warstwy międzyfazowej. Potwierdzenie tych przypuszczeń wymaga jednak dalszych badań, ukierunkowanych na identyfikację powstających produktów oraz określenie ich wpływu na właściwości międzyfazowe.

Zaobserwowane zmiany jednoznacznie wskazały, że reorganizacja monowarstwy lipidowej była bezpośrednią konsekwencją przemian chemicznych zachodzących w lipidach podczas ogrzewania, pozostających w relacji z parametrami jakościowymi olejów, takimi jak LN, LA oraz wskaźnik TOTOX. Zależność ta nie ma jednak charakteru liniowego, a zauważalne zmiany właściwości międzyfazowych, szczególnie te wyrażone parametrami powierzchniowymi (A_c, A_{ex}, $a(d\pi/dA)$) mogą wyprzedzać zmiany rejestrowane metodami klasycznymi.

W początkowym etapie utleniania triacylogliceroli dochodzi do tworzenia nadtlenków lipidowych, co znajduje odzwierciedlenie we wzroście wartości LN. Następnie nadtlenki ulegają rozkładowi do wtórnych produktów utleniania, takich jak aldehydy, ketony oraz związki o krótszych łańcuchach węglowych, co uwidacznia się we wzroście LA. Powstające produkty mogą charakteryzować się większą polarnością oraz zmienioną strukturą przestrzenną w stosunku do wyjściowych triacylogliceroli, co zwiększa ich powinowactwo do granicy faz powietrze–woda. W konsekwencji mogą ulegać preferencyjnej adsorpcji w warstwie międzyfazowej, prowadząc do zmiany orientacji cząsteczek, wzrostu odległości między nimi oraz zaburzenia ich upakowania. Zjawiska te znajdują odzwierciedlenie w zaburzeniach parametrów A_{ex} i A_c czy $a(d\pi/dA)$ oraz w spadku wartości π_c, co świadczy o osłabieniu oddziaływań międzycząsteczkowych i obniżeniu sztywności monowarstwy. Uzyskane wyniki wskazują, że reorganizacja monowarstwy lipidowej jest procesem

wieloczynnikowym, zależnym zarówno od stopnia utlenienia lipidów, jak i charakteru powstających produktów przemian oraz ich właściwości powierzchniowych.

Ponadto należy podkreślić, że monowarstwa lipidowa stanowi układ szczególnie wrażliwy na zmiany strukturalne lipidów. W związku z czym istotna reorganizacja warstwy może zachodzić już przy braku lub przy umiarkowanych zmianach parametrów jakościowych. Szczególnie widoczne było to dla OD, OS czy OCz, dla których, w początkowym etapie utleniania termostatowego zmiany wykazane w testach stabilności oksydacyjnej były statystycznie nieistotne lub znikome, podczas gdy utworzone z tych prób monowarstwy ulegały już wyraźnym zaburzeniom.

III.9.2 Moduł kompresowalności

Na podstawie izoterm π–A próbek olejów poddanych procesowi utleniania określono maksymalne wartości modułu ściśliwości $C_s^{-1}{}_{MAX}$. Dane przedstawiono w tabeli 21. Analiza porównawcza tego parametru umożliwiła ocenę zmian właściwości mechanicznych monowarstw oraz ich powiązanie z przebiegiem procesów oksydacyjnych zachodzących w badanych olejach.

Tabela 21. Wartości modułu ściśliwości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ wyznaczone na podstawie izoterm π–A dla próbek olejów roślinnych poddanych utlenianiu w warunkach przechowywania.

Próbka	0	3 dzień	6 dzień	10 dzień	14 dzień	18 dzień	21 dzień
			$C_s^{-1}{}_{MAX}$ [mN/m]				
OO	86,32 ± 1,83^a	82,91 ± 0,91^b	83,53 ± 1,11^b	66,51 ± 1,52^c	52,73 ± 1,81^d	56,21 ± 1,74^d	18,83 ± 1,41^e
OW	72,01 ± 1,44^a	67,01 ± 1,51^b	69,91 ± 1,72^a	64,71 ± 2,02^b	56,81 ± 2,31^c	8,61 ± 2,01^d	–
OL	84,02 ± 2,01^b	63,01 ± 1,42^d	90,11 ± 1,81^b	52,31 ± 2,03^e	96,51 ± 2,32^a	25,53 ± 2,12^c	13,11 ± 0,21^f
OLn	104,71 ± 0,64^a	78,71 ± 0,91^b	76,51 ± 1,11^b	58,21 ± 1,52^c	37,11 ± 1,82^d	38,21 ± 1,71^d	29,51 ± 1,41^e
OCz	136,42 ± 5,22^a	71,71 ± 1,51^b	62,31 ± 1,71^d	67,71 ± 2,01^c	58,31 ± 2,31^e	44,91 ± 2,01^f	35,61 ± 0,11^g
OD	138,47 ± 4,59^c	140,71 ± 1,41^b	144,91 ± 1,81^b	121,21 ± 2,01^d	161,01 ± 2,31^a	120,71 ± 2,11^d	55,81 ± 0,21^e
OOgr	112,06 ± 1,11^a	109,31 ± 1,41^a	87,81 ± 1,81^a	85,01 ± 2,01^a	68,41 ± 2,31^c	47,51 ± 2,11^d	3,91 ± 0,21^e
OS	128,99 ± 2,07^a	121,41 ± 1,51^b	113,31 ± 1,71^c	101,51 ± 2,01^d	86,21 ± 2,31^e	62,31 ± 2,01^f	47,01 ± 0,11^g

Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$).

W przypadku większości badanych olejów zaobserwowano wyraźny spadek wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ monowarstw utworzonych przez wygrzewane oleje, co wskazuje na stopniowy rozpad struktury monowarstwy związany z postępującymi procesami utleniania lipidów oraz akumulacją produktów ich degradacji. Po 21 dniach testu najniższe wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ odnotowano dla OOgr – 3,91 mN/m, choć początkowo zmiany tego parametru nie były gwałtowne. Tak znaczna utrata sztywności wskazuje na zaawansowaną degradację, prowadzącą

do tworzenia niestabilnych, nieuporządkowanych warstw na granicy faz powietrze/woda. Dla OCz zaobserwowano w 3 dniu testu gwałtowny skok wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ z 136,42 do 71,71 mN/m a następnie, podobnie jak dla OS, już powolne, stopniowe obniżenie wartości tego parametru, co wskazuje na bardziej kontrolowany przebieg reorganizacji struktury monowarstwy. Mimo oznak postępującej degradacji, monowarstwa utworzona przez OCz po 21 dniach testu utrzymała wartość 35,61 mN/m, natomiast OS – 47,01 mN/m, co sugeruje zachowanie częściowej spójności strukturalnej i zdolności warstwy do adaptacji. Ciekawą dynamikę zmian $C_s^{-1}{}_{MAX}$ wykazywały monowarstwy utworzone z utlenionych próbek OW, dla których początkowy spadek wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ dla próbki po 3 dniach wygrzewania został częściowo zrekompensowany przejściowym wzrostem wartości tego parametru monowarstwy oleju po 6 dniu testu. Monowarstwa utworzona przez OW po 18 dniach wygrzewania, podobnie jak dla OOgr charakteryzowała się wyraźnym obniżeniem wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ do 8,61 mN/m. W przypadku OL obserwowano oscylacyjne zmiany wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ do14 dnia a następnie gwałtowny spadek tego parametru – z 96,51 do 25,53 mN/m. Taki przebieg wskazuje na etapowy charakter reorganizacji monowarstwy, związany prawdopodobnie z sekwencyjnym powstawaniem i akumulacją produktów utleniania lipidów. Skokowy spadek wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ po 3, 10 i 14 dniu zaobserwowano natomiast dla OLn. Monowarstwy utworzone z OO wykazały z kolei sukcesywne obniżenie wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ wraz z czasem trwania testu, z gwałtowniejszą zmianą wartości miedzy 6 a 10 dniem oraz w 21 dniu, co może wskazywać na stopniową utratę sztywności i uporządkowania struktury międzyfazowej.

Odmienny charakter zmian, z początkowym wzrostem wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$, zaobserwowano natomiast dla monowarstw utworzonych przez OD. Zarówno dla oleju świeżego, jak i wygrzewanego charakteryzowały się one wysokimi wartościami $C_s^{-1}{}_{MAX,}$ gdzie parametr ten osiągnął najwyższą wartość dla monowarstwy oleju po 14 dniach wygrzewania (161,01 mN/m). Mimo późniejszego spadku wartości, po 21 dniach utleniania oleju wartość $C_s^{-1}{}_{MAX}$ utworzonej przez niego monowarstwy nadal była stosunkowo wysoka (55,81 mN/m). Utrzymująca się wysoka sztywność i stabilność strukturalna wskazują, że powstające produkty przemian lipidów nie prowadziły do bezpośredniej destabilizacji warstwy, lecz mogły uczestniczyć w jej reorganizacji. Zjawisko to jest spójne z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi parametrów izoterm π–A i sugeruje, że w przypadku tego oleju kluczową rolę odgrywać może zarówno specyficzny skład kwasów tłuszczowych, jak i charakter powstających produktów utleniania i ich wpływ na monowarstwę, a nie jedynie ich ilość. Wymaga to jednak, jak wspomniano wcześniej, dalszej analizy.

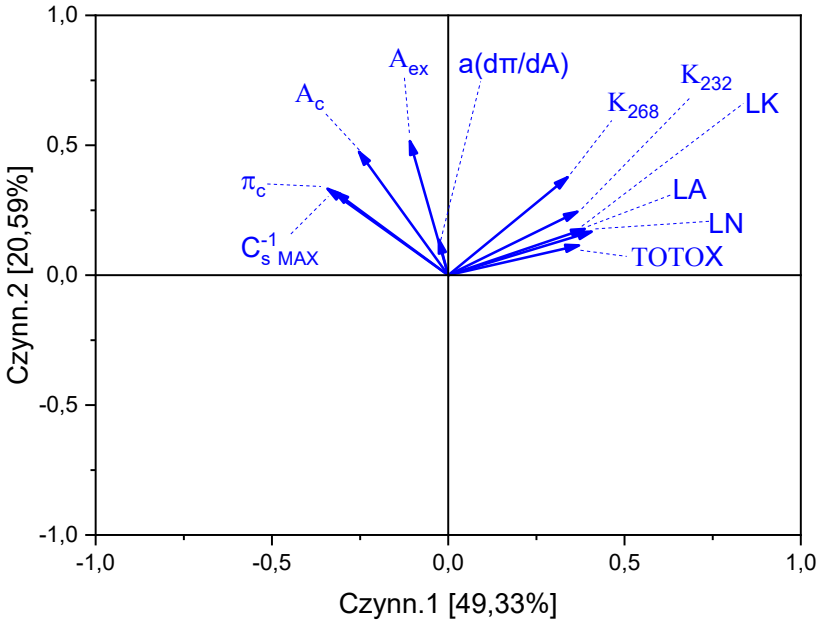
W miarę postępującego utleniania lipidów, wartość $C_s^{-1}{}_{MAX}$ w dłuższej perspektywie czasu dla każdego z badanych olejów zmniejszała się, co wskazuje nie tylko na utratę sztywności monowarstwy, ale też na zmianę charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych. W przypadku świeżych olejów cząsteczki kwasów tłuszczowych układały się równolegle, stabilizowane przez hydrofobowe oddziaływania van der Waalsa między łańcuchami węglowodorowymi. Wysokie wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ są związane z większym uporządkowaniem molekularnym oraz silniejszymi oddziaływaniami kohezji pomiędzy cząsteczkami w warstwie międzyfazowej [1]. Wraz z utlenianiem zachodzące w olejach procesy, w tym powstają nadtlenki, aldehydy i ketony, które wprowadzają zaburzenia w strukturze monowarstwy – zwiększały hydrofilowość cząsteczek oraz mogły prowadzić do zmian w organizacji łańcuchów węglowodorowych i ich orientacji względem interfejsu [257], [258]. Produkty te, na co wskazują wyniki analiz izoterm π–A (szczególnie parametrów A_{ex} i A_c, które cechowały się znaczną zmiennością), mogły wykazywać zwiększoną aktywność powierzchniową i preferencyjnie lokować się na granicy faz. Te zmiany osłabiały lokalne uporządkowanie, zwiększały ruchliwość boczną molekuł i sprzyjały tworzeniu defektów strukturalnych, czego bezpośrednim wyrazem był spadek wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$. W skrajnych przypadkach (np. OOgr) dochodzi do niemal całkowitej utraty uporządkowania — warstwa przechodzi w stan ciekły. Z kolei próbki o utrzymujących się wysokich wartościach $C_s^{-1}{}_{MAX}$, jak OD, zachowują silne oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwie międzyfazowej, mimo zachodzących przemian chemicznych w oleju. Może to sugerować, że powstające produkty przemian lipidów nie prowadzą bezpośrednio do destabilizacji struktury, lecz mogą uczestniczyć w jej reorganizacji (jak w przypadku obserwowanych okresowych wzrostów wartości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ dla OL), umożliwiając utrzymanie względnie wysokiej sztywności i spójności monowarstwy.

III.10. Korelacja między parametrami oceniającymi stabilność oksydacyjną a parametrami monowarstwy Langmuira (analiza PCA)

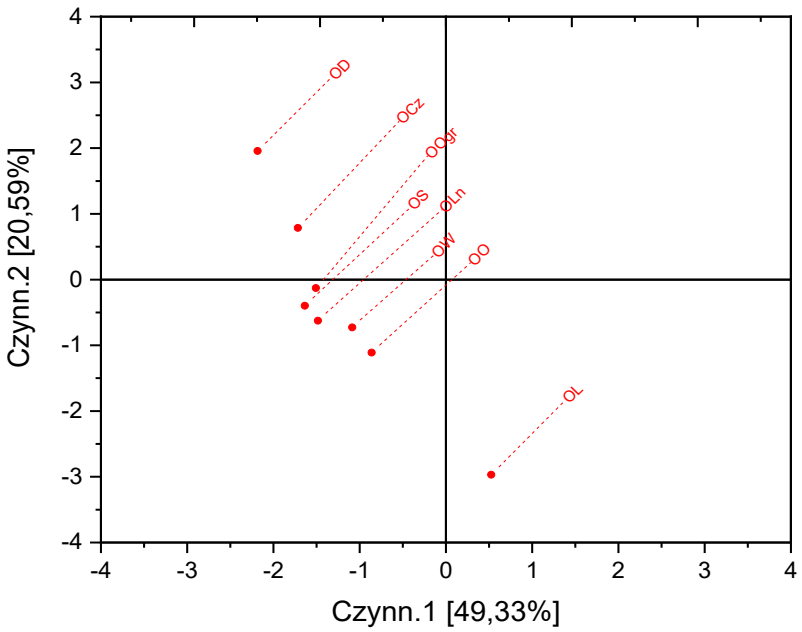
W kolejnym etapie analiz skupiono się na określeniu zależności pomiędzy stopniem degradacji lipidów zachodzącej podczas przyspieszonego testu przechowalniczego a właściwościami powierzchniowymi tworzonych przez nie monowarstw. Celem przeprowadzonej analizy PCA było wyodrębnienie najistotniejszych zmiennych opisujących jednocześnie postępującą degradację oksydacyjną oraz zmiany mechaniczno–strukturalne w monowarstwach lipidowych, wyznaczone na podstawie izoterm Langmuira. Analizowane zależności zostały zobrazowane na dwóch wykresach głównych składowych i przedstawione

na rysunku 23. Na rysunku 23a widoczne są kierunki i siła korelacji pomiędzy poszczególnymi zmiennymi.

a)



b)



Rysunek 23. Analiza głównych składowych w badanych próbkach podczas przyśpieszonego testowi przechowalniczemu a) rzut parametrów na płaszczyznę b) rzut prób na płaszczyznę.

Pierwsza składowa główna, odpowiadająca za 49,33% wariancji, była dodatnio skorelowana z parametrami opisującymi postęp utleniania lipidów: K_{232} – 0,3736, K_{268} – 0,3368, LN – 0,3382, LA – 0,3688, LK – 0,3688 oraz TOTOX – 0,3819. Dodatnie wartości korelacji wskazują, że wzrost wartości czynnika 1 odpowiada zwiększeniu stopnia degradacji

lipidów, obejmującej zarówno procesy oksydacyjne, jak i hydrolityczne. Jednocześnie dla tej składowej odnotowano ujemne korelacje z parametrami opisującymi właściwości mechaniczne i organizację monowarstwy, takimi jak π_c – –0,2936, $C_s^{-1}{}_{MAX}$ – –0,2731, a także w mniejszym stopniu z parametrami powierzchniowymi A_{ex} – –0,0843 oraz A_c – –0,2141. Oznacza to, że wraz ze wzrostem stopnia degradacji lipidów obserwowane jest pogorszenie właściwości mechanicznych monowarstwy oraz spadek jej uporządkowania strukturalnego. Warstwa lipidowa staje się mniej odporna na kompresję i bardziej podatna na deformację, co wynika z obecności produktów utleniania i hydrolizy zaburzających oddziaływania międzycząsteczkowe. Składowa ta może być interpretowana jako główny wymiar degradacji lipidów, odzwierciedlający przejście od układów o niskim stopniu utlenienia i dobrze uporządkowanej strukturze monowarstwy do układów silnie zdegradowanych, w których obecność produktów oksydacji i hydrolizy prowadzi do destabilizacji warstwy międzyfazowej.

Składowa druga, wyjaśniająca 20,49% wariancji, wykazywała dodatnie korelacje zarówno z parametrami powierzchniowymi monowarstwy, takimi jak A_{ex} –0,4919 oraz A_c – 0,4866, jak i z parametrami degradacji lipidów: K_{268} – 0,3243, LA – 0,2164 oraz LK – 0,2163. Wskazuje to, że składowa ta opisuje zmiany związane z reorganizacją struktury monowarstwy wynikającą z obecności produktów degradacji lipidów, które modyfikowały sposób upakowania cząsteczek i prowadziły do zwiększenia powierzchni przypadającej na molekułę.

Większość analizowanych próbek zlokalizowanych w obszarze ujemnych wartości czynnika 1 charakteryzowała się niskimi wartościami parametrów utleniania (K_{232}, K_{268}, LN, LA) oraz wysokimi wartościami parametrów mechanicznych monowarstwy, co wskazuje na ich wysoką stabilność oksydacyjną i dobrze uporządkowaną strukturę warstwy. Oznacza to, że próbki te zachowały integralność chemiczną lipidów oraz zdolność do tworzenia stabilnych i zwartych monowarstw. Natomiast w obszarze dodatnich wartości czynnika 1 zlokalizowana była jedynie próbka OL, co wskazuje na jej odmienny charakter, związany z wyższym stopniem degradacji lipidów oraz pogorszonymi właściwościami mechanicznymi monowarstwy, świadczącymi o zaburzeniu struktury warstwy międzyfazowej.

Zaobserwowane zależności wskazują, że postępująca degradacja lipidów prowadziła do istotnych zmian w organizacji i właściwościach mechanicznych monowarstwy lipidowej. Powstawanie produktów utleniania, takich jak nadtlenki i aldehydy, oraz produktów hydrolizy w postaci wolnych kwasów tłuszczowych, powodowała zaburzenie uporządkowanej struktury warstwy międzyfazowej. W wyniku tych zmian dochodziło do osłabienia oddziaływań międzycząsteczkowych, co skutkowało spadkiem sztywności i odporności mechanicznej

monowarstwy, odzwierciedlonymi niższymi wartościami parametrów π_c oraz $C_s^{-1}{}_{MAX}$. Jednocześnie obecność produktów degradacji wpływała na reorganizację cząsteczek lipidowych w warstwie, prowadząc do zwiększenia powierzchni przypadającej na cząsteczkę A_{ex}, A_c oraz zmniejszenia stopnia uporządkowania strukturalnego. Oznacza to, że monowarstwy utworzone przez bardziej zdegradowane oleje były mniej zwarte, bardziej podatne na deformację oraz wykazywały obniżoną stabilność mechaniczną. Zjawisko to wynikało z faktu, że produkty utleniania lipidów, takie jak nadtlenki i aldehydy, charakteryzują się większą polarnością niż nieutlenione triacyloglicerole, co zaburzało oddziaływania hydrofobowe i prowadziło do destabilizacji uporządkowanej struktury monowarstwy. W konsekwencji degradacja lipidów nie tylko odzwierciedlała pogorszenie jakości chemicznej olejów, ale bezpośrednio przekładała się na właściwości międzyfazowe, ograniczając zdolność lipidów do tworzenia stabilnych i uporządkowanych warstw powierzchniowych.

Przeprowadzona analiza PCA jednoznacznie potwierdziła istnienie silnych zależności pomiędzy stopniem degradacji lipidów a właściwościami międzyfazowymi monowarstwy. Parametry jakościowe olejów, takie jak K_{232}, K_{268}, LN, LA oraz LK, były powiązane z dodatnimi wartościami czynnika 1, natomiast parametry opisujące właściwości strukturalne monowarstwy – A_{ex}, Ac, π_c, a($d\pi/dA$) oraz $C_s^{-1}{}_{MAX}$ – były zlokalizowane po stronie przeciwnej. Taki układ zmiennych wskazuje, że postępujące procesy utleniania i hydrolizy prowadzą do pogorszenia właściwości mechanicznych i organizacji monowarstwy lipidowej. Zależności te potwierdzają, że analiza parametrów monowarstw Langmuira może stanowić użyteczne narzędzie oceny jakości i trwałości olejów roślinnych w trakcie przechowywania. A także, że parametry monowarstw Langmuira mogą pełnić funkcję czułych wskaźników zmian zachodzących w lipidach podczas przechowywania, odzwierciedlając nie tylko ich stan chemiczny, ale również zdolność do tworzenia stabilnych struktur międzyfazowych.

WNIOSKI

Przeprowadzono kompleksowe badania z zastosowaniem techniki monowarstw Langmuira, oceniające zachowanie olejów roślinnych na granicy faz powietrze–woda oraz umożliwiające analizę wpływu procesów utleniania na organizację molekularną tworzonych przez nie warstw lipidowych. Zastosowanie modelu monowarstw pozwoliło na identyfikację zależności pomiędzy składem chemicznym lipidów, funkcjonalnością w układach dyspersyjnych oraz stabilnością oksydacyjną a ich organizacją powierzchniową co było głównym celem pracy.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Badane oleje roślinne charakteryzowały się zróżnicowanym profilem kwasów tłuszczowych co w istotny sposób determinowało ich właściwości międzyfazowe. Wraz ze wzrostem udziału PUFA obserwowano obniżenie stopnia uporządkowania monowarstwy, spadek jej odporności na kompresję oraz zmniejszenie stabilności mechanicznej. Oznacza to, że wysoki stopień nienasycenia lipidów ogranicza zdolność do tworzenia trwałych struktur międzyfazowych.

2. Parametry wyznaczane na podstawie izoterm π–A oraz reologii międzyfazowej odzwierciedlają zarówno właściwości monowarstwy, jak i charakter oddziaływań międzycząsteczkowych w jej obrębie. Wzrost wartości modułu ściśliwości (C_s^{-1}) oraz modułu lepkosprężystości (E) wskazuje na większe uporządkowanie, kondensację oraz integralność mechaniczną monowarstwy lipidowej. Wyższe wartości tych parametrów odpowiadają tworzeniu bardziej uporządkowanych i elastycznych warstw międzyfazowych, co potwierdza ich przydatność jako wskaźników organizacji molekularnej oraz jakości strukturalnej układów lipidowych.

3. W badaniach modelowych mieszanin nienasyconych kwasów tłuszczowych, odwzorowujących skład badanych olejów roślinnych, stwierdzono, że właściwości mieszanin nie mają charakteru ściśle addytywnego, co wskazuje na istotne znaczenie oddziaływań między składnikami. W konsekwencji rzeczywiste układy lipidowe należy traktować jako struktury o złożonym, nieidealnym charakterze.

4. Nie stwierdzono istotnego wpływu α-tokoferolu w stężeniach poniżej 50% na właściwości mechaniczne i organizację monowarstw w badanych układach

modelowych. Oznacza to, że kluczową rolę w kształtowaniu właściwości międzyfazowych rzeczywistych układów odgrywa skład kwasów tłuszczowych.

5. Badania modelowe ujawniły również, że uzyskane właściwości modelowych monowarstw Langmuira w dużym stopniu odpowiadały zachowaniu rzeczywistych warstw olejowych, co potwierdza dominującą rolę profilu kwasów tłuszczowych, a szczególnie ich nienasyconych frakcji, w kształtowaniu właściwości międzyfazowych.

6. Postępujące procesy oksydacyjne, monitorowane parametrami klasycznymi (LK, LA, LN, TOTOX, K_{232}, K_{268},), prowadziły do pogorszenia właściwości międzyfazowych olejów roślinnych. Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia obserwowano spadek uporządkowania oraz elastyczności monowarstw, co wskazuje na zaburzenie oddziaływań międzycząsteczkowych. Zmiany te przekładały się na obniżenie stabilności mechanicznej warstw lipidowych.

7. Wykazano, że zaburzenia struktury monowarstw na poziomie molekularnym spowodowane postępującymi procesami degradacji lipidów i obecnością produktów utleniania wyrażone parametrami powierzchniowymi (A_c, A_{ex}, $a(d\pi/dA)$) okazały się czułym narzędziem wskazującym na oznaki degradacji lipidów już na wczesnym etapie utleniania.

8. Przeprowadzone analizy PCA potwierdziły istnienie spójnych zależności pomiędzy składem chemicznym olejów, stabilnością emulsji oraz właściwościami monowarstw. Wykazano, że zmiany zachodzące na poziomie molekularnym znajdują odzwierciedlenie w makroskopowych właściwościach układów. Wskazuje to na możliwość wykorzystania parametrów monowarstw Langmuira jako narzędzi do oceny jakości i funkcjonalności olejów roślinnych.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że technika monowarstw Langmuira stanowi użyteczne narzędzie do oceny właściwości powierzchniowych oraz jakości olejów roślinnych, umożliwiające analizę zmian zachodzących w ich strukturze molekularnej w wyniku procesów utleniania oraz przewidywanie ich funkcjonalności w układach dyspersyjnych. W świetle uzyskanych rezultatów stwierdzono, że przyjęte w pracy hipotezy zostały potwierdzone.

Całościowe podejście badawcze łączące technikę Langmuira, reologię międzyfazową i analizy chemiczne umożliwiło nie tylko pogłębione zrozumienie zachowania lipidów w warunkach międzyfazowych, ale także stworzenie praktycznego narzędzia do oceny ich

przydatności w układach spożywczych, zwłaszcza w stabilnych układach dyspersyjnych wymagających wysokiej odporności na separację, utlenianie i zmianę fazy.

Spis Literatury

[1] P. Dynarowicz-Łątka, A. Dhanabalan, and O. N. Oliveira, "Modern physicochemical research on Langmuir monolayers," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, no. 2, pp. 221–293, 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(99)00034-2.

[2] D. Tabor, "Babylonian lecanomancy: An ancient text on the spreading of oil on water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 75, no. 1, pp. 240–245, 1980, doi: 10.1016/0021-9797(80)90366-5.

[3] G. D. Fulford, "Pouring Holy Oil on Troubled Waters," *Isis*, vol. 59, no. 2, 1968, doi: 10.1086/350366.

[4] B. Franklin, W. Brownrigg, and Farish, "XLIV. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish," *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, no. 64, pp. 445–460, Dec. 1774, doi: 10.1098/rstl.1774.0044.

[5] L. Rayleigh, "Measurements of the Amount of Oil Necessary in Order to Check the Motions of Camphor upon Water," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 47, pp. 364–367, 1889.

[6] A. Pockels, "Surface Tension," *Nature*, vol. 43, pp. 437–437, 1891, doi: 10.1038/043437a0.

[7] L. Rayleigh, "Investigations of the Capillary Phenomena of Oils and Fats," *Journal Philosophical Magazine*, vol. 48, pp. 321–337, 1899.

[8] I. Langmuir, "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1848–1906, 1917, doi: 10.1021/ja02254a006.

[9] I. Langmuir, "The mechanism of the surface phenomena of flotation," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 15, no. June, p. 62, 1920, doi: 10.1039/tf9201500062.

[10] K. B. Blodgett, "Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935, doi: 10.1021/ja01309a011.

[11] G. L. Jr. Gaines, "ON THE HISTORY OF LANGMUIR–BLODGETT FILMS," *Thin Solid Films*, vol. 99, pp. 9–13, 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90351-6.

[12] C. H. Giles, S. D. Forrester, and G. G. Roberts, "Historical Introduction," in *Langmuir-Blodgett Films*, Boston, MA: Springer US, 1990, pp. 1–15. doi: 10.1007/978-1-4899-3716-2_1.

[13] N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd ed. London: Oxford University Press, 1941.

[14] M. P. Krafft, “Chapter 7 Highly Fluorinated Langmuir, Langmuir–Blodgett and Gibbs Monolayers,” in *Advanced Chemistry of Monolayers at Interfaces: Trends in Methodology and Technology*, vol. 15, London: Elsevier, 2007, ch. 7, pp. 177–191. doi: 10.1016/S1573-4285(06)14007-7.

[15] A. Mukhametov, L. Mamayeva, A. Kazhymurat, T. Akhlan, and M. Yerbulekova, “Study of vegetable oils and their blends using infrared reflectance spectroscopy and refractometry,” *Food Chem. X*, vol. 17, p. 100386, 2023, doi: 10.1016/j.fochx.2022.100386.

[16] D. Kmiecik, M. Fedko, A. Siger, and P. Ł. Kowalczewski, “Nutritional Quality and Oxidative Stability during Thermal Processing of Cold-Pressed Oil Blends with 5:1 Ratio of ω6/ω3 Fatty Acids,” *Foods*, vol. 11, no. 8, p. 1081, 2022, doi: 10.3390/foods11081081.

[17] R. G. Ackman, “Fish Oils,” in *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products*, 6th ed., Wiley, 2005, pp. 279–319. doi: 10.1002/047167849X.bio078.

[18] Y. Y. Teo and M. Misran, “A Study of Interaction Between α-Tocopherol Acetate and Fatty Acids Mixed with Polyethoxylated Phospholipid in Langmuir Monolayer at Air-Aqueous Interface,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, no. 10, 2022, doi: 10.1007/s13538-021-01020-4.

[19] J. L. Fidalgo Rodríguez, P. Dynarowicz-Latka, and J. Miñones Conde, “Structure of unsaturated fatty acids in 2D system,” *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 158, pp. 634–642, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.07.016.

[20] M. Krajewska, K. Dopierała, and K. Prochaska, “Lipid–Protein Interactions in Langmuir Monolayers under Dynamically Varied Conditions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 1, pp. 302–311, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcb.9b10351.

[21] E. T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1998.

[22] E. Piosik and R. Hertmanowski, “Wytwarzanie warstw Langmuira i Langmuira–Blodgett,” *Inżynier Przyszłości Wzmocnienie potencjału dydaktycznego Politechniki Poznańskiej*.

[23] G. Barnes and I. Gentle, *Interfacial science : an introduction*. Oxford University Press, 2011.

[24] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins’ Physical Chemistry*, 11th ed. London: Oxford University Press, 2018.

[25] K. Pigoń and Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, 5th ed. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005.

[26] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid–Gas Interfaces*. New York: Wiley-Interscience Publishers, 1966.

[27] A. Chyla, *Warstwy Langmuira–Blodgett i ich wykorzystanie w elektronice molekularnej*, 2nd ed. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2004.

[28] R. Zieliński, *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie*. Poznań: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 2009.

[29] S. Anastasiu and E. Jelescu, *Środki powierzchniowo czynne*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (WNT), 1973.

[30] J. Przondo, *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*. Radom: Politechnika Radomska Wydawnictwo, 2007.

[31] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*. Wiley, 2020. doi: 10.1002/9781119465829.

[32] A. W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, 3rd ed. Wiley, 1976.

[33] J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*. Academic Press, 1961. doi: 10.1016/B978-0-12-206056-4.X5001-2.

[34] J. Deng, "Interfacial Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Amphiphiles and Polymer Blends: Thermodynamics, Morphology and Rheology," Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2005.

[35] R. J. Demchak and T. Fort, "Surface dipole moments of close-packed un-ionized monolayers at the air-water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 46, no. 2, pp. 191–202, 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90002-2.

[36] H. Manikantan and T. M. Squires, "Surfactant dynamics: hidden variables controlling fluid flows," *J. Fluid Mech.*, vol. 892, 2020, doi: 10.1017/jfm.2020.170.

[37] B. A. Noskov and A. G. Bykov, "Dilational rheology of monolayers of nano- and micropaticles at the liquid-fluid interfaces," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.cocis.2018.05.001.

[38] J. Teissié, M. Prats, P. Soucaille, and J. F. Tocanne, "Evidence for conduction of protons along the interface between water and a polar lipid monolayer.," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 82, no. 10, pp. 3217–3221, 1985, doi: 10.1073/pnas.82.10.3217.

[39] J. Teissié, M. Prats, and B. Gabriel, "Lateral proton conduction along lipid monolayers spread at the air-water interface," *Thin Solid Films*, vol. 210–211, pp. 713–715, 1992, doi: 10.1016/0040-6090(92)90382-L.

[40] T. Kaercher, D. Hönig, and D. Möbius, "Brewster angle microscopy. A new method of visualizing the spreading of Meibomian lipids," *Int. Ophthalmol.*, vol. 17, no. 6, pp. 341–348, 1994, doi: 10.1007/BF00915741.

[41] D. Hönig and D. Möbius, "Brewster angle microscopy of LB films on solid substrates," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 195, no. 1, pp. 50–52, 1992, doi: 10.1016/0009-2614(92)85909-T.

[42] A. C. Kucuk, J. Matsui, and T. Miyashita, “Langmuir–Blodgett films composed of amphiphilic double-decker shaped polyhedral oligomeric silsesquioxanes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 355, no. 1, pp. 106–114, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.12.033.

[43] J. Kumaki, “Observation of polymer chain structures in two-dimensional films by atomic force microscopy,” *Polym. J.*, vol. 48, no. 1, pp. 3–14, 2016, doi: 10.1038/pj.2015.67.

[44] M. Lösche and H. Möhwald, “Fluorescence microscope to observe dynamical processes in monomolecular layers at the air/water interface,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 55, no. 12, pp. 1968–1972, 1984, doi: 10.1063/1.1137688.

[45] J. Gallant, H. Lavoie, A. Tessier, G. Munger, R. M. Leblanc, and C. Salesse, “Surface and Spectroscopic Properties of Photosystem II Core Complex at the Nitrogen/Water Interface,” *Langmuir*, vol. 14, no. 14, pp. 3954–3963, 1998, doi: 10.1021/la971276w.

[46] C. Jeong, H. Yun, H. Lee, S. Muller, J. Lee, and B. S. Mun, “Performance test of new near-ambient-pressure XPS at Korean Basic Science Institute and its application to CO oxidation study on Pt3Ti polycrystalline surface,” *Current Applied Physics*, vol. 16, no. 1, pp. 73–78, 2016, doi: 10.1016/j.cap.2015.10.010.

[47] M. Gomez, “Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences,” in *A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering*, vol. 776, Berlin, Heidelberg: Springer, 2009, pp. 61–89. doi: 10.1007/978-3-540-95968-7.

[48] B. V. R. Tata and B. Raj, “Confocal laser scanning microscopy: Applications in material science and technology,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 21, no. 4, pp. 263–278, 1998, doi: 10.1007/BF02744951.

[49] J. R. Chamberlain and J. E. Pemberton, “Raman Spectroscopy of Langmuir Monolayers at the Air−Water Interface,” *Langmuir*, vol. 13, no. 12, pp. 3074–3079, 1997, doi: 10.1021/la9609478.

[50] M. Szybowicz, A. B. Nowicka, and A. Dychalska, “Characterization of Carbon Nanomaterials by Raman Spectroscopy,” in *Characterization of Nanomaterials*, Elsevier, 2018, pp. 1–36. doi: 10.1016/B978-0-08-101973-3.00001-8.

[51] S. Vandebril, A. Franck, G. G. Fuller, P. Moldenaers, and J. Vermant, “A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry,” *Rheol. Acta*, vol. 49, no. 2, pp. 131–144, 2010, doi: 10.1007/s00397-009-0407-3.

[52] G. Gonella, O. Cavalleri, I. Emilianov, L. Mattera, M. Canepa, and R. Rolandi, “Spectro-ellipsometry on cadmium stearate Langmuir–Blodgett films,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 22, no. 2, pp. 359–366, 2002, doi: 10.1016/S0928-4931(02)00208-4.

[53] L. A. Clifton *et al.*, “Asymmetric phospholipid: lipopolysaccharide bilayers; a Gram-negative bacterial outer membrane mimic,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 10, no. 89, 2013, doi: 10.1098/rsif.2013.0810.

[54] I. S. Costin and G. T. Barnes, “Two-component monolayers. II. Surface pressure—area relations for the octadecanol—docosyl sulphate system,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 106–121, 1975, doi: 10.1016/0021-9797(75)90088-0.

[55] H. Buchowski and W. Ufnalski, *Roztwory*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1995.

[56] A. J. Mendoza *et al.*, “Particle laden fluid interfaces: Dynamics and interfacial rheology,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 206, pp. 303–319, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2013.10.010.

[57] V. V. Krotov, “Basics of Interfacial Rheology,” in *Interfacial Rheology*, Boston: Brill, 2009, pp. 1–37.

[58] V. Garbin, “Collapse mechanisms and extreme deformation of particle-laden interfaces,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 39, pp. 202–211, 2019, doi: 10.1016/j.cocis.2019.02.007.

[59] A. Maestro and E. Guzmán, “Colloids at Fluid Interfaces,” *Processes*, vol. 7, no. 12, 2019, doi: 10.3390/pr7120942.

[60] E. Guzmán, J. Tajuelo, J. M. Pastor, M. Á. Rubio, F. Ortega, and R. G. Rubio, “Shear rheology of fluid interfaces: Closing the gap between macro- and micro-rheology,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, pp. 33–48, 2018, doi: 10.1016/j.cocis.2018.05.004.

[61] N. O. Jaensson, P. D. Anderson, and J. Vermant, “Computational interfacial rheology,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 290, 2021, doi: 10.1016/j.jnnfm.2021.104507.

[62] J. Forth, P. Y. Kim, G. Xie, X. Liu, B. A. Helms, and T. P. Russell, “Building Reconfigurable Devices Using Complex Liquid–Fluid Interfaces,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 18, 2019, doi: 10.1002/adma.201806370.

[63] G. G. Fuller and J. Vermant, “Complex Fluid-Fluid Interfaces: Rheology and Structure,” *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 519–543, 2012, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114202.

[64] H. A. Stone and L. G. Leal, “The effects of surfactants on drop deformation and breakup,” *J. Fluid Mech.*, vol. 220, pp. 161–186, 1990, doi: 10.1017/S0022112090003226.

[65] E. de Kinkelder, L. Sagis, and S. Aland, “A numerical method for the simulation of viscoelastic fluid surfaces,” *J. Comput. Phys.*, vol. 440, 2021, doi: 10.1016/j.jcp.2021.110413.

[66] M. Pepicelli, T. Verwijlen, T. A. Tervoort, and J. Vermant, “Characterization and modelling of Langmuir interfaces with finite elasticity,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 35, pp. 5977–5990, 2017, doi: 10.1039/C7SM01100H.

[67] L. M. C. Sagis, “Dynamic surface tension of complex fluid-fluid interfaces: A useful concept, or not?,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 222, no. 1, pp. 39–46, 2013, doi: 10.1140/epjst/e2013-01824-1.

[68] M. D. Reichert *et al.*, “The importance of experimental design on measurement of dynamic interfacial tension and interfacial rheology in diffusion-limited surfactant systems,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 467, pp. 135–142, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.11.035.

[69] R. Miller, J. K. Ferri, A. Javadi, J. Krägel, N. Mucic, and R. Wüstneck, “Rheology of interfacial layers,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 288, no. 9, pp. 937–950, 2010, doi: 10.1007/s00396-010-2227-5.

[70] F. Ravera, M. Ferrari, E. Santini, and L. Liggieri, “Influence of surface processes on the dilational visco-elasticity of surfactant solutions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 117, no. 1–3, pp. 75–100, 2005, doi: 10.1016/j.cis.2005.06.002.

[71] E. Guzmán, L. Liggieri, E. Santini, M. Ferrari, and F. Ravera, “Influence of silica nanoparticles on dilational rheology of DPPC–palmitic acid Langmuir monolayers,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 14, pp. 3938–3948, 2012, doi: 10.1039/c2sm07097a.

[72] Y. El Omari, M. Yousfi, J. Duchet-Rumeau, and A. Maazouz, “Recent Advances in the Interfacial Shear and Dilational Rheology of Polymer Systems: From Fundamentals to Applications,” *Polymers (Basel).*, vol. 14, no. 14, 2022, doi: 10.3390/polym14142844.

[73] M. Firouzi, V. I. Kovalchuk, G. Loglio, and R. Miller, “Salt effects on the dilational viscoelasticity of surfactant adsorption layers,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 57, 2022, doi: 10.1016/j.cocis.2021.101538.

[74] F. Monroy, F. Ortega, and R. G. Rubio, “Dilatational rheology of insoluble polymer monolayers: Poly(vinylacetate),” *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 6, pp. 7629–7641, 1998, doi: 10.1103/PhysRevE.58.7629.

[75] B. Caruso, E. E. Ambroggio, N. Wilke, and G. D. Fidelio, “The rheological properties of beta amyloid Langmuir monolayers: Comparative studies with melittin peptide,” *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 146, pp. 180–187, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.06.003.

[76] T. Verwijlen, P. Moldenaers, H. A. Stone, and J. Vermant, “Study of the Flow Field in the Magnetic Rod Interfacial Stress Rheometer,” *Langmuir*, vol. 27, no. 15, pp. 9345–9358, 2011, doi: 10.1021/la201109u.

[77] A. S. Luviano, J. Campos-Terán, D. Langevin, R. Castillo, and G. Espinosa, “Mechanical Properties of DPPC–POPE Mixed Langmuir Monolayers,” *Langmuir*, vol. 35, no. 51, pp. 16734–16744, 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b02995.

[78] J. J. Giner-Casares, G. Brezesinski, and H. Möhwald, “Langmuir monolayers as unique physical models,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, no. 3, pp. 176–182, 2014, doi: 10.1016/j.cocis.2013.07.006.

[79] V. B. Fainerman *et al.*, “Dilational Viscoelasticity of Proteins Solutions in Dynamic Conditions,” *Langmuir*, vol. 34, no. 23, pp. 6678–6686, 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00631.

[80] R. Seoane, P. Dynarowicz-tstka, J. Miñones Jr, and I. Rey-Gómez-Serranillos, “Mixed Langmuir monolayers of cholesterol and `essential’ fatty acids,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 279, no. 6, pp. 562–570, 2001, doi: 10.1007/s003960000453.

[81] K. Hąc-Wydro and P. Wydro, “The influence of fatty acids on model cholesterol/phospholipid membranes,” *Chem. Phys. Lipids*, vol. 150, no. 1, pp. 66–81, 2007, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2007.06.213.

[82] R. Seoane, J. Miñones, O. Conde, J. Miñones, M. Casas, and E. Iribarnegaray, “Thermodynamic and Brewster Angle Microscopy Studies of Fatty Acid/Cholesterol Mixtures at the Air/Water Interface,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 32, pp. 7735–7744, 2000, doi: 10.1021/jp001133+.

[83] M. Jurak, K. Szafran, P. Cea, and S. Martín, “Analysis of Molecular Interactions between Components in Phospholipid-Immunosuppressant-Antioxidant Mixed Langmuir Films,” *Langmuir*, vol. 37, no. 18, pp. 5601–5616, 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00434.

[84] M. Jurak and J. Miñones, “Interactions of lauryl gallate with phospholipid components of biological membranes,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1858, no. 8, pp. 1821–1832, 2016, doi: 10.1016/j.bbamem.2016.04.012.

[85] M. Broniatowski, M. Flasiński, and K. Hąc-Wydro, “Antagonistic effects of α-tocopherol and ursolic acid on model bacterial membranes,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1848, no. 10, pp. 2154–2162, 2015, doi: 10.1016/j.bbamem.2015.05.009.

[86] G. Thakur, M. Micic, and R. M. Leblanc, “Surface chemistry of Alzheimer’s disease: A Langmuir monolayer approach,” *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 74, no. 2, pp. 436–456, 2009, doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.07.043.

[87] C. F. Brooks, G. G. Fuller, C. W. Frank, and C. R. Robertson, “An Interfacial Stress Rheometer To Study Rheological Transitions in Monolayers at the Air−Water Interface,” *Langmuir*, vol. 15, no. 7, pp. 2450–2459, 1999, doi: 10.1021/la980465r.

[88] J. E. Grasso, “Converting the langmuir trough into an interfacial rheometer,” *Advanced Material Science*, vol. 4, no. 1, 2019, doi: 10.15761/AMS.1000146.

[89] D. Orsi, L. Cristofolini, and M. P. Fontana, “Equilibrium and out-of-equilibrium dynamics in a molecular layer of azopolymer floating on water studied by Interfacial Shear Rheology,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 2, pp. 580–586, 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.057.

[90] B. Caruso, D. M. Maestri, and M. A. Perillo, “Phosphatidylcholine/vegetable oil pseudo-binary mixtures at the air–water interface: Predictive formulation of oil blends with selected surface behavior,” *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 75, no. 1, pp. 57–66, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.08.014.

[91] S.A. Hussain and D. Bhattacharjee, “LANGMUIR–BLODGETT FILMS AND MOLECULAR ELECTRONICS,” *Modern Physics Letters B*, vol. 23, no. 29, pp. 3437–3451, 2009, doi: 10.1142/S0217984909021508.

[92] C. Fang, I. Yoon, D. Hubble, T.-N. Tran, R. Kostecki, and G. Liu, “Recent Applications of Langmuir–Blodgett Technique in Battery Research,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 2, pp. 2431–2439, 2022, doi: 10.1021/acsami.1c19064.

[93] H. Zhang, J. Li, C. Yang, and X. Guo, “Single-Molecule Functional Chips: Unveiling the Full Potential of Molecular Electronics and Optoelectronics,” *Acc. Mater. Res.*, vol. 5, no. 8, pp. 971–986, 2024, doi: 10.1021/accountsmr.4c00125.

[94] E. V. Agina *et al.*, “Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 21, pp. 18078–18086, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01919.

[95] M. Elderdfi and A. F. Sikorski, “Langmuir-monolayer methodologies for characterizing protein-lipid interactions,” *Chem. Phys. Lipids*, vol. 212, pp. 61–72, 2018, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2018.01.008.

[96] I. A. Ajayi, R. A. Oderinde, D. O. Kajogbola, and J. I. Uponi, “Oil content and fatty acid composition of some underutilized legumes from Nigeria,” *Food Chem.*, vol. 99, no. 1, pp. 115–120, 2006, doi: 10.1016/j.foodchem.2005.06.045.

[97] J. Orsavova, L. Misurcova, J. Ambrozova, R. Vicha, and J. Mlcek, “Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 12871–12890, 2015, doi: 10.3390/ijms160612871.

[98] W. Cichocki *et al.*, “Physicochemical and Morphological Study of the Saccharomyces cerevisiae Cell-Based Microcapsules with Novel Cold-Pressed Oil Blends,” *Applied Sciences*, vol. 12, no. 13, pp. 65–77, 2022, doi: 10.3390/app12136577.

[99] M. Viana da Silva *et al.*, “Synthetic and Natural Antioxidants Used in the Oxidative Stability of Edible Oils: An Overview,” *Food Reviews International*, vol. 38, no. sup1, pp. 349–372, 2022, doi: 10.1080/87559129.2020.1869775.

[100] S. U. S. D. of Agriculture. Foreign Agricultural, “FAS Custom Query,” 26AD. Accessed: Apr. 08, 2026. [Online]. Available: https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/advQuery

[101] OFI Magazine, “Global Vegetable Oil Production Expected to Hit Record Levels in 2024/25,” 2026. Accessed: Apr. 08, 2026. [Online]. Available: https://www.ofimagazine.com/news/global-vegetable-oil-production-expected-to-hit-record-levels-in-2024-25

[102] E. R. S. U.S. Department of Agriculture, “Oil Crops Outlook – July 2024 (OCS-24l).” Accessed: Apr. 08, 2026. [Online]. Available: https://ers.usda.gov/sites/default/files/_laserfiche/outlooks/110588/OCS-24l.pdf

[103] Biofuels News, “Palm Remains World’s Most Important Vegetable Oil in Terms of Production.” Accessed: Apr. 08, 2026. [Online]. Available: https://biofuels-news.com/news/palm-remains-worlds-most-important-vegetable-oil-in-terms-of-production/

[104] Renewable Carbon, “2024/25 Vegetable Oil Production to Hit Record Levels.” Accessed: Apr. 08, 2026. [Online]. Available: https://renewable-carbon.eu/news/2024-25-vegetable-oil-production-to-hit-record-levels/

[105] M. Suárez *et al.*, “Oils and Oilseeds in the Nutraceutical and Functional Food Industries,” in *Oil and Oilseed Processing*, Wiley, 2021, pp. 219–243. doi: 10.1002/9781119575313.ch11.

[106] D. G. Hayes, “Oils and Their Use Beyond the Food Industry,” in *Oil and Oilseed Processing*, Wiley, 2021, pp. 119–148. doi: 10.1002/9781119575313.ch7.

[107] R. Brigelius-Flohé and M. G. Traber, “Vitamin E: function and metabolism,” *The FASEB Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 1145–1155, 1999, doi: 10.1096/fasebj.13.10.1145.

[108] F. Shahidi and A. De Camargo, “Tocopherols and Tocotrienols in Common and Emerging Dietary Sources: Occurrence, Applications, and Health Benefits,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, no. 10, pp. 17–45, 2016, doi: 10.3390/ijms17101745.

[109] M. G. Traber and J. Atkinson, “Vitamin E, antioxidant and nothing more,” *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 43, no. 1, pp. 4–15, 2007, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2007.03.024.

[110] Q. Jiang, “Natural forms of vitamin E: metabolism, antioxidant, and anti-inflammatory activities and their role in disease prevention and therapy,” *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 72, pp. 76–90, 2014, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2014.03.035.

[111] A. Kamal-Eldin and L. Appelqvist, “The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols,” *Lipids*, vol. 31, no. 7, pp. 671–701, 1996, doi: 10.1007/BF02522884.

[112] P. G. Ergönül and O. Köseoğlu, “Changes in α-, β-, γ- and δ-tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process,” *CyTA - Journal of Food*, vol. 12, no. 2, pp. 199–202, 2014, doi: 10.1080/19476337.2013.821672.

[113] V. Piironen, D. G. Lindsay, T. A. Miettinen, J. Toivo, and A.-M. Lampi, “Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 80, no. 7, pp. 939–966, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<939::AID-JSFA644>3.0.CO;2-C.

[114] M. J. Lagarda, G. García-Llatas, and R. Farré, “Analysis of phytosterols in foods,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 41, no. 5, pp. 1486–1496, 2006, doi: 10.1016/j.jpba.2006.02.052.

[115] R. A. Moreau, B. D. Whitaker, and K. B. Hicks, “Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting

uses," *Prog. Lipid Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 457–500, 2002, doi: 10.1016/S0163-7827(02)00006-1.

[116] C. P. Dutta, *Phytosterols as Functional Food Components and Nutraceuticals*. CRC Press, 2003. doi: 10.1201/9780203913413.

[117] R. E. Ostlund, "Phytosterols and cholesterol metabolism," *Curr. Opin. Lipidol.*, vol. 15, no. 1, pp. 37–41, 2004, doi: 10.1097/00041433-200402000-00008.

[118] L. Normén, P. Dutta, Å. Lia, and H. Andersson, "Soy sterol esters and β-sitostanol ester as inhibitors of cholesterol absorption in human small bowel," *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 71, no. 4, pp. 908–913, 2000, doi: 10.1093/ajcn/71.4.908.

[119] K. M. Phillips, D. M. Ruggio, J. I. Toivo, M. A. Swank, and A. H. Simpkins, "Free and Esterified Sterol Composition of Edible Oils and Fats," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 15, no. 2, pp. 123–142, 2002, doi: 10.1006/jfca.2001.1044.

[120] N. J. Oswell, F. D. Gunstone, and R. B. Pegg, "Vegetable Oils," in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Wiley, 2020, pp. 1–30. doi: 10.1002/047167849X.bio018.pub2.

[121] T. Verleyen *et al.*, "Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 79, no. 10, pp. 947–953, 2002, doi: 10.1007/s11746-002-0585-4.

[122] N. I. Krinsky and E. J. Johnson, "Carotenoid actions and their relation to health and disease," *Mol. Aspects Med.*, vol. 26, no. 6, pp. 459–516, 2005, doi: 10.1016/j.mam.2005.10.001.

[123] G. Britton, "Structure and properties of carotenoids in relation to function.," *The FASEB Journal*, vol. 9, no. 15, pp. 1551–1558, 1995, doi: 10.1096/fasebj.9.15.8529834.

[124] D. B. Rodriguez-Amaya, *A Guide to Carotenoid Analysis in Foods*. ILSI Press, 2001.

[125] P. Fraser, "The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids," *Prog. Lipid Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 228–265, 2004, doi: 10.1016/j.plipres.2003.10.002.

[126] W. Stahl and H. Sies, "Antioxidant activity of carotenoids," *Mol. Aspects Med.*, vol. 24, no. 6, pp. 345–351, 2003, doi: 10.1016/S0098-2997(03)00030-X.

[127] H. K. Lichtenthaler, "Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes," in *Methods in Enzymology*, vol. 148, 1987, pp. 350–382. doi: 10.1016/0076-6879(87)48036-1.

[128] L. O. Björn, *Photobiology : the science of life and light*, 2nd ed. Springer, 2008.

[129] R. Szymanska and J. Kruk, "Plastoquinol is the Main Prenyllipid Synthesized During Acclimation to High Light Conditions in Arabidopsis and is Converted to Plastochromanol by Tocopherol Cyclase," *Plant Cell Physiol.*, vol. 51, no. 4, pp. 537–545, 2010, doi: 10.1093/pcp/pcq017.

[130] Y. Endo, R. Usuki, and T. Kaneda, “Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. I. Comparison of the inhibitory effects,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 62, no. 9, pp. 1375–1378, 1985, doi: 10.1007/BF02545962.

[131] M. Y. Jung, S. H. Yoon, and D. B. Min, “Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 66, no. 1, pp. 118–120, 1989, doi: 10.1007/BF02661798.

[132] M. I. Minguez-Mosquera, B. Gandul-Rojas, J. Garrido-Fernandez, and L. Gallardo-Guerrero, “Pigments present in virgin olive oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 67, no. 3, pp. 192–196, 1990, doi: 10.1007/BF02539624.

[133] F. Shahidi and M. Naczk, *Phenolics in Food and Nutraceuticals*. CRC Press, 2003. doi: 10.1201/9780203508732.

[134] A. Durazzo *et al.*, “Polyphenols: A concise overview on the chemistry, occurrence, and human health,” *Phytotherapy Research*, vol. 33, no. 9, pp. 2221–2243, 2019, doi: 10.1002/ptr.6419.

[135] N. Mikołajczak, M. Tańska, and D. Ogrodowska, “Phenolic compounds in plant oils: A review of composition, analytical methods, and effect on oxidative stability,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 113, pp. 110–138, 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.04.046.

[136] R. Yang *et al.*, “A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 74, pp. 26–32, 2018, doi: 10.1016/j.tifs.2018.01.013.

[137] Z. Drinić, J. Mudrić, G. Zdunić, D. Bigović, N. Menković, and K. Šavikin, “Effect of pomegranate peel extract on the oxidative stability of pomegranate seed oil,” *Food Chem.*, vol. 333, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127501.

[138] N. Jayathilaka and K. N. Seneviratne, “Phenolic antioxidants in coconut oil: Factors affecting the quantity and quality. A review,” *Grasas y Aceites*, vol. 73, no. 3, 2022, doi: 10.3989/gya.0674211.

[139] M. Tian, Y. Bai, H. Tian, and X. Zhao, “The Chemical Composition and Health-Promoting Benefits of Vegetable Oils—A Review,” *Molecules*, vol. 28, no. 17, 2023, doi: 10.3390/molecules28176393.

[140] G. Contarini and M. Povolo, “Phospholipids in Milk Fat: Composition, Biological and Technological Significance, and Analytical Strategies,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 2808–2831, 2013, doi: 10.3390/ijms14022808.

[141] N. Sun, J. Chen, D. Wang, and S. Lin, “Advance in food-derived phospholipids: Sources, molecular species and structure as well as their biological activities,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 80, pp. 199–211, 2018, doi: 10.1016/j.tifs.2018.08.010.

[142] R. Foster, C. S. Williamson, and J. Lunn, “BRIEFING PAPER: Culinary oils and their health effects,” *Nutr. Bull.*, vol. 34, no. 1, pp. 4–47, 2009, doi: 10.1111/j.1467-3010.2008.01738.x.

[143] D. Zhang, X. Li, X. Duan, H. Sun, and Y. Cao, “Lipidomics reveals the changes in lipid profile of flaxseed oil affected by roasting,” *Food Chem.*, vol. 364, 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130431.

[144] J. Garavaglia, M. M. Markoski, A. Oliveira, and A. Marcadenti, “Grape Seed Oil Compounds: Biological and Chemical Actions for Health,” *Nutr. Metab. Insights*, vol. 9, 2016, doi: 10.4137/NMI.S32910.

[145] M. D. Guillén and N. Cabo, “Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils,” *Food Chem.*, vol. 77, no. 4, pp. 503–510, 2002, doi: 10.1016/S0308-8146(01)00371-5.

[146] F. A. M. Silva, F. Borges, and M. A. Ferreira, “Effects of Phenolic Propyl Esters on the Oxidative Stability of Refined Sunflower Oil,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 8, pp. 3936–3941, 2001, doi: 10.1021/jf010193p.

[147] R. J. Hamilton, “The Chemistry of Rancidity in Foods,” in *Rancidity in Foods*, 3rd ed., London: Blackie Academic & Professional, 1994, pp. 1–21.

[148] M. Maszewska, A. Florowska, E. Dłużewska, M. Wroniak, K. Marciniak-Lukasiak, and A. Żbikowska, “Oxidative Stability of Selected Edible Oils,” *Molecules*, vol. 23, no. 7, 2018, doi: 10.3390/molecules23071746.

[149] F. Shahidi and Y. Zhong, “Lipid oxidation and improving the oxidative stability,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, 2010, doi: 10.1039/b922183m.

[150] T. P. Dalton, H. G. Shertzer, and A. Puga, “REGULATION OF GENE EXPRESSION BY REACTIVE OXYGEN,” *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, vol. 39, no. 1, pp. 67–101, 1999, doi: 10.1146/annurev.pharmtox.39.1.67.

[151] K. B. Beckman and B. N. Ames, “The Free Radical Theory of Aging Matures,” *Physiol. Rev.*, vol. 78, no. 2, pp. 547–581, 1998, doi: 10.1152/physrev.1998.78.2.547.

[152] J. M. deMan, *Principles of Food Chemistry John M. deMan*, 3rd ed. Springer US, 2013.

[153] A. E. Bailey and F. Shahidi, *Bailey’s industrial oil & fat products*, 6th ed. John Wiley & Sons, 2005.

[154] G. Ohloff, *Scent and fragrances : the fascination of odors and their chemical perspectives*. Springer, 1994.

[155] E. Choe and D. B. Min, “Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 5, no. 4, pp. 169–186, 2006, doi: 10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x.

[156] E. A. Decker, “Antioxidant Mechanisms,” in *Food Lipids*, 2nd ed., New York: Marcel Dekker, Inc., 2002, pp. 517–542.

[157] E. N. Frankel, “Lipid oxidation,” *Prog. Lipid Res.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 1–22, 1980, doi: 10.1016/0163-7827(80)90006-5.

[158] J. Velasco, M. L. Andersen, and L. H. Skibsted, “Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry,” *Food Chem.*, vol. 85, no. 4, pp. 623–632, 2004, doi: 10.1016/j.foodchem.2003.07.020.

[159] A. Zeb and F. Ullah, “A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Thiobarbituric Acid Reactive Substances in Fried Fast Foods,” *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2016, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1155/2016/9412767.

[160] F. Shahidi and U. Wanasundara, “Methods for Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils,” in *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, New York: Marcel Dekker Inc., 2002, pp. 465–505. doi: 10.1201/9780203908815.ch14.

[161] D. J. McClements, *Food Emulsions*. CRC Press, 2004. doi: 10.1201/9781420039436.

[162] N. Anton and T. F. Vandamme, “Nano-emulsions and Micro-emulsions: Clarifications of the Critical Differences,” *Pharm. Res.*, vol. 28, no. 5, pp. 978–985, 2011, doi: 10.1007/s11095-010-0309-1.

[163] N. Nikmaram *et al.*, “Emulsion-based systems for fabrication of electrospun nanofibers: food, pharmaceutical and biomedical applications,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 46, pp. 28951–28964, 2017, doi: 10.1039/C7RA00179G.

[164] R. Zieliński, *Surfaktanty towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*. Poznań: Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 2000.

[165] P. Schmiedel and W. von Rybinski, “Applied Theory of Surfactants,” in *Chemistry and Technology of Surfactants*, Wiley, 2006, ch. 3, pp. 46–90. doi: 10.1002/9780470988596.ch3.

[166] E. Stauffer, *Emulgatory*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2001.

[167] K. R. Lange, *Surfactants: a practical handbook*. Hanser Pub. Inc., 1999.

[168] S. M. Jafari, Y. He, and B. Bhandari, “Nano-Emulsion Production by Sonication and Microfluidization—A Comparison,” *Int. J. Food Prop.*, vol. 9, no. 3, pp. 475–485, 2006, doi: 10.1080/10942910600596464.

[169] C. Qian and D. J. McClements, “Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using high-pressure homogenization: Factors affecting particle size,” *Food Hydrocoll.*, vol. 25, no. 5, pp. 1000–1008, 2011, doi: 10.1016/j.foodhyd.2010.09.017.

[170] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, and S. M. Graves, “Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 41, pp. 635–666, 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/41/R01.

[171] P. Walstra, *Physical chemistry of foods*, 1st ed. Marcel Dekker, 2003.

[172] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed. Academic Press, 2011.

[173] D. J. McClements, "Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 17, no. 5, pp. 235–245, 2012, doi: 10.1016/j.cocis.2012.06.002.

[174] P. Becher, *Emulsions: theory and practice*, 3rd ed. Oxford University Press, 2001.

[175] F. Ravera, K. Dziza, E. Santini, L. Cristofolini, and L. Liggieri, "Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, 2021, doi: 10.1016/j.cis.2020.102344.

[176] T. F. Tadros, "Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 108–109, pp. 227–258, 2004, doi: 10.1016/j.cis.2003.10.025.

[177] T. F. Tadros, "Emulsion Science and Technology: A General Introduction," in *Emulsion Science and Technology*, Wiley, 2009, pp. 1–56. doi: 10.1002/9783527626564.ch1.

[178] D. J. Mcclements, "Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 47, no. 7, pp. 611–649, 2007, doi: 10.1080/10408390701289292.

[179] I. Roland, "Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design," *Int. J. Pharm.*, vol. 263, no. 1–2, pp. 85–94, 2003, doi: 10.1016/S0378-5173(03)00364-8.

[180] C. Li, Z. Mei, Q. Liu, J. Wang, J. Xu, and D. Sun, "Formation and properties of paraffin wax submicron emulsions prepared by the emulsion inversion point method," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 356, no. 1–3, pp. 71–77, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.12.036.

[181] E. Dickinson, "Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers," *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 6, pp. 1473–1482, 2009, doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.08.005.

[182] O. Castellani, E. David-Briand, C. Guerin-Dubiard, and M. Anton, "Effect of aggregation and sodium salt on emulsifying properties of egg yolk phosvitin," *Food Hydrocoll.*, vol. 19, no. 4, pp. 769–776, 2005, doi: 10.1016/j.foodhyd.2004.09.010.

[183] J. Le Thanh-Blicharz, J. Lewandowicz, A. Szwengiel, K. Prochaska, H. M. Baranowska, and G. Lewandowicz, "Insight into Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Cross-Linked and Pregelatinized Starches: The Effect of Molecular Structure, Surface Activity and Proton Molecular Dynamics," *Molecules*, vol. 29, no. 23, 2024, doi: 10.3390/molecules29235626.

[184] D. M. Sztukowski and H. W. Yarranton, "Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 285, no. 2, pp. 821–833, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.12.029.

[185] M. Srinivasan, H. Singh, and P. A. Munro, “Influence of retorting (121 °C for 15 min), before or after emulsification, on the properties of calcium caseinate oil-in-water emulsions,” *Food Chem.*, vol. 80, no. 1, pp. 61–69, 2003, doi: 10.1016/S0308-8146(02)00238-8.

[186] N. N. Zaki, “Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 125, no. 1, pp. 19–25, 1997, doi: 10.1016/S0927-7757(96)03768-5.

[187] M. Tura, D. Ansorena, I. Astiasarán, M. Mandrioli, and T. G. Toschi, “Evaluation of Hemp Seed Oils Stability under Accelerated Storage Test,” *Antioxidants*, vol. 11, no. 3, 2022, doi: 10.3390/antiox11030490.

[188] K. Stuper-Szablewska, M. Buśko, T. Góral, and J. Perkowski, “The fatty acid profile in different wheat cultivars depending on the level of contamination with microscopic fungi,” *Food Chem.*, vol. 153, pp. 216–223, 2014, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.12.059.

[189] W. Kamińska, K. Rzyska-Szczupak, A. Przybylska-Balcerek, K. Stuper-Szablewska, A. Dembska, and G. Neunert, “Behavior at Air/Water Interface and Oxidative Stability of Vegetable Oils Analyzed Through Langmuir Monolayer Technique,” *Molecules*, vol. 30, no. 1, 2025, doi: 10.3390/molecules30010170.

[190] W. Kamińska, A. Grygier, K. Rzyska-Szczupak, A. Przybylska-Balcerek, K. Stuper-Szablewska, and G. Neunert, “Nutritional Quality, Fatty Acids Profile, and Phytochemical Composition of Unconventional Vegetable Oils,” *Molecules*, vol. 30, no. 15, 2025, doi: 10.3390/molecules30153269.

[191] M. Gawrysiak-Witulska, J. Wawrzyniak, and R. Rusinek, “Wpływ wilgotności nasion rzepaku i temperatury przechowywania na zmiany ich jakości technologicznej,” *Acta Agroph*, vol. 23, no. 4, pp. 557–568, 2016.

[192] Polish Committee for Standardization, “PN-EN ISO 9936:2006; Animal and Vegetable Fats and Oils—Determination of Tocopherol and Tocotrienol Contents by Highperformance Liquid Chromatography,” Warszawa, 2006.

[193] Polish Committee for Standardization, “PN-EN 12822:2002 Foodstuffs—Determination of Vitamin E by High Performance Liquid Chromatography—Measurement of α-, β-, γ- and δ-Tocopherols,” Warszawa, 2002.

[194] O. Belhoussaine *et al.*, “Unveiling the oxidative stability, phytochemical richness, and nutritional integrity of cold-pressed Linum usitatissimum oil under UV exposure,” *Food Chem. X*, vol. 24, 2024, doi: 10.1016/j.fochx.2024.101785.

[195] K. Stuper-Szablewska, D. Kurasiak-Popowska, J. Nawracała, and J. Perkowski, “Response of non-enzymatic antioxidative mechanisms to stress caused by infection with *Fusarium* fungi and chemical protection in different wheat genotypes,” *Chemistry and Ecology*, vol. 33, no. 10, pp. 949–962, 2017, doi: 10.1080/02757540.2017.1381689.

[196] AOCS (American Oil Chemists' Society), "Peroxide Value, Acetic Acid-Chloroform Method," in *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th ed., Champaign, IL: AOCS Press, 2009, ch. Cd 8-53.

[197] AOCS (American Oil Chemists' Society), "Acid Value of Fats and Oils," in *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th ed., Champaign, IL: AOCS Press, 2009, ch. Cd 3d-63.

[198] AOCS (American Oil Chemists' Society), "p-Anisidine Value," in *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th ed., Champaign, IL: AOCS Press, 2009, ch. Cd 18-90.

[199] E. D. N. S. Abeyrathne, K. Nam, and D. U. Ahn, "Analytical Methods for Lipid Oxidation and Antioxidant Capacity in Food Systems," *Antioxidants*, vol. 10, no. 10, 2021, doi: 10.3390/antiox10101587.

[200] AOCS (American Oil Chemists' Society), "Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption," in *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th ed., Champaign, IL: AOCS Press, 2009, ch. Ch 5-91.

[201] M. Jarzębski *et al.*, "Plant Extracts Containing Saponins Affects the Stability and Biological Activity of Hempseed Oil Emulsion System," *Molecules*, vol. 25, no. 11, 2020, doi: 10.3390/molecules25112696.

[202] F. Fathordoobady, N. Sannikova, Y. Guo, A. Singh, D. D. Kitts, and A. Pratap-Singh, "Comparing microfluidics and ultrasonication as formulation methods for developing hempseed oil nanoemulsions for oral delivery applications," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, 2021, doi: 10.1038/s41598-020-79161-w.

[203] Z. H. Tekin, E. Avci, S. Karasu, and O. S. Toker, "Rapid determination of emulsion stability by rheology-based thermal loop test," *LWT*, vol. 122, 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.109037.

[204] H. Frančáková *et al.*, "Composition of fatty acids in selected vegetable oils," *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, vol. 9, no. 1, pp. 538–542, Dec. 2015, doi: 10.5219/556.

[205] V. Kostik, S. Memeti, and B. Bauer, "Fatty acid composition of edible oils and fats," *Journal of Hygienic Engineering and Design*, vol. 4, pp. 112–116, 2013.

[206] M. Kachel *et al.*, "Comparative Analysis of Phytochemicals and Antioxidant Properties of Borage Oil (Borago officinalis L.) and Milk Thistle (Silybum marianum Gaertn)," *Applied Sciences*, vol. 13, no. 4, 2023, doi: 10.3390/app13042560.

[207] D. F. Kuemmel, "Minor component fatty acids of common vegetable oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 41, no. 10, pp. 667–670, 1964, doi: 10.1007/BF02661404.

[208] A. Ciocarlan, I. Dragalin, A. Aricu, N. Ciocarlan, C. Stavarache, and M. Deleanu, "Chromatographic Analysis of Silybum Marianum (L.) Gaertn. Fatty Oil," *Chemistry Journal of Moldova*, vol. 13, no. 1, pp. 63–68, 2018, doi: 10.19261/cjm.2018.484.

[209] F. Yang and C. Xue, “Research Advancement of Nutritional Characteristics and Functions of Common Edible Oils,” *Food and Nutrition in China*, vol. 19, no. 3, pp. 63–66, 2013.

[210] M. Hamad, D. El-Bushuty, and A. Abdallah, “Studies on Fatty Acids Composition, Antioxidants and Antibacterial Activity of some Egyptian vegetable Oils,” *Journal of Food and Dairy Sciences*, vol. 12, no. 1, pp. 17–22, 2021, doi: 10.21608/jfds.2021.59377.1013.

[211] M. Hamad, D. El-Bushuty, and A. Abdallah, “Studies on Fatty Acids Composition, Antioxidants and Antibacterial Activity of some Egyptian vegetable Oils,” *Journal of Food and Dairy Sciences*, vol. 12, no. 1, pp. 17–22, Jan. 2021, doi: 10.21608/jfds.2021.59377.1013.

[212] J. Zubr and B. Matthäus, “Effects of growth conditions on fatty acids and tocopherols in Camelina sativa oil,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 15, no. 2, pp. 155–162, 2002, doi: 10.1016/S0926-6690(01)00106-6.

[213] A. Gaca, E. Kludská, J. Hradecký, J. Hajšlová, and H. H. Jeleń, “Changes in Volatile Compound Profiles in Cold-Pressed Oils Obtained from Various Seeds during Accelerated Storage,” *Molecules*, vol. 26, no. 2, 2021, doi: 10.3390/molecules26020285.

[214] M. Bielecka, J. Ziajka, B. Staniewski, and H. Nowak, “Oxidative stability and health-related indices of anhydrous milk fat and vegetable oil blends,” *Int. Dairy J.*, vol. 137, 2023, doi: 10.1016/j.idairyj.2022.105529.

[215] A. Kamal-Eldin and E. Budilarto, “Antioxidant activities and interactions of α- and γ-tocopherols within canola and soybean emulsions,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 116, no. 7, pp. 781–782, 2014, doi: 10.1002/ejlt.201400077.

[216] I. Elisia, J. W. Young, Y. Yuan, and D. D. Kitts, “Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils,” *Food Research International*, vol. 52, no. 1, pp. 508–514, 2013, doi: 10.1016/j.foodres.2013.02.013.

[217] M. Grajzer, K. Szmalcel, Ł. Kuźmiński, M. Witkowski, A. Kulma, and A. Prescha, “Characteristics and Antioxidant Potential of Cold-Pressed Oils—Possible Strategies to Improve Oil Stability,” *Foods*, vol. 9, no. 11, 2020, doi: 10.3390/foods9111630.

[218] M. Obranović *et al.*, “Influence of climate, varieties and production process on tocopherols, plastochromanol-8 and pigments in flaxseed oil,” *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 53, 2015, doi: 10.17113/ftb.53.04.15.4252.

[219] V. Athanasiadis *et al.*, “Evaluation of the Efficacy and Synergistic Effect of α- and δ-Tocopherol as Natural Antioxidants in the Stabilization of Sunflower Oil and Olive Pomace Oil during Storage Conditions,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, no. 2, 2023, doi: 10.3390/ijms24021113.

[220] K. Szewczyk, A. Chojnacka, and M. Górnicka, "Tocopherols and Tocotrienols—Bioactive Dietary Compounds; What Is Certain, What Is Doubt?," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 12, 2021, doi: 10.3390/ijms22126222.

[221] R. Brigelius-Flohé and M. G. Traber, "Vitamin E: function and metabolism," *The FASEB Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 1145–1155, 1999, doi: 10.1096/fasebj.13.10.1145.

[222] C. Berton-Carabin and P. Villeneuve, "Targeting Interfacial Location of Phenolic Antioxidants in Emulsions: Strategies and Benefits," *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 63–83, 2023, doi: 10.1146/annurev-food-060721-021636.

[223] S. Farooq, Abdullah, H. Zhang, and J. Weiss, "A comprehensive review on polarity, partitioning, and interactions of phenolic antioxidants at oil–water interface of food emulsions," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 20, no. 5, pp. 4250–4277, 2021, doi: 10.1111/1541-4337.12792.

[224] K. P. Devi, "Milk Thistle (Silybum marianum)," in *Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements*, Elsevier, 2019, pp. 321–325. doi: 10.1016/B978-0-12-812491-8.00046-1.

[225] D. Kempuraj *et al.*, "Neuroprotective effects of flavone luteolin in neuroinflammation and neurotrauma," *BioFactors*, vol. 47, no. 2, pp. 190–197, 2021, doi: 10.1002/biof.1687.

[226] N. Muruganathan *et al.*, "Recent Updates on Source, Biosynthesis, and Therapeutic Potential of Natural Flavonoid Luteolin: A Review," *Metabolites*, vol. 12, no. 11, 2022, doi: 10.3390/metabo12111145.

[227] Y. Zhang, H. Xiao, X. Lv, D. Wang, H. Chen, and F. Wei, "Comprehensive review of composition distribution and advances in profiling of phenolic compounds in oilseeds," *Front. Nutr.*, vol. 9, 2022, doi: 10.3389/fnut.2022.1044871.

[228] A. Siger, J. Czubinski, K. Dwiecki, P. Kachlicki, and M. Nogala-Kalucka, "Identification and antioxidant activity of sinapic acid derivatives in *Brassica napus* L. seed meal extracts," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 115, no. 10, pp. 1130–1138, 2013, doi: 10.1002/ejlt.201300077.

[229] D. Kurasiak-Popowska, B. Ryńska, and K. Stuper-Szablewska, "Analysis of Distribution of Selected Bioactive Compounds in Camelina sativa from Seeds to Pomace and Oil," *Agronomy*, vol. 9, no. 4, 2019, doi: 10.3390/agronomy9040168.

[230] F. A. Aladedunye and R. Przybylski, "Antioxidative properties of phenolic acids and interaction with endogenous minor components during frying," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, no. 12, pp. 1465–1473, 2011, doi: 10.1002/ejlt.201100142.

[231] A. A. Mariod, R. M. Ibrahim, M. Ismail, and N. Ismail, "Antioxidant Activity of the Phenolic Leaf Extracts from *Monechma ciliatum* in Stabilization of Corn Oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 87, no. 1, pp. 35–43, 2010, doi: 10.1007/s11746-009-1474-4.

[232] I. Hrádková, R. Merkl, J. Šmidrkal, J. Kyselka, and V. Filip, “Antioxidant effect of mono- and dihydroxyphenols in sunflower oil with different levels of naturally present tocopherols,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 115, no. 7, pp. 747–755, 2013, doi: 10.1002/ejlt.201200293.

[233] F. A. Aladedunye and R. Przybylski, “Antioxidative properties of phenolic acids and interaction with endogenous minor components during frying,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, no. 12, pp. 1465–1473, 2011, doi: 10.1002/ejlt.201100142.

[234] Z. Konsoula and M. Liakopoulou-Kyriakides, “Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils,” *LWT - Food Science and Technology*, vol. 43, no. 9, pp. 1379–1386, 2010, doi: 10.1016/j.lwt.2010.04.016.

[235] S. HEMALATHA and GHAFOORUNISSA, “Sesame lignans enhance the thermal stability of edible vegetable oils,” *Food Chem.*, vol. 105, no. 3, pp. 1076–1085, 2007, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.05.023.

[236] H. E. Helmy, “Studies on carotenoids and oxidative stability of winter squash seed and soybean oils,” *Grasas y Aceites*, vol. 43, no. 6, pp. 313–316, 1992, doi: 10.3989/gya.1992.v43.i6.1125.

[237] T. Suzuki, R. Usuki, and T. Kaneda, “The Role of Carotenoids in the Oxidative Deterioration of Edible Oils,” *Journal of Japan Oil Chemists’ Society*, vol. 38, no. 6, pp. 486–491, 1989, doi: 10.5650/jos1956.38.486.

[238] S. Czaplicki, M. Tańska, and I. Konopka, “Sea-buckthorn oil in vegetable oils stabilisation,” *Italian Journal of Food Science*, vol. 28, no. 3, pp. 412–415, 2016.

[239] G. Dąbrowski *et al.*, “Variation in Linseed Oil Composition: Impact of Cultivar, Cultivation System, and Year of Cultivation,” *Molecules*, vol. 30, no. 4, 2025, doi: 10.3390/molecules30040875.

[240] A. L. Schiozer and L. E. S. Barata, “Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal Stability of Natural Pigments and Dyes Resumo,” *Revista Fitos*, vol. 3, no. 02, pp. 6–24, 2007, doi: https://doi.org/10.32712/2446-4775.2007.71.

[241] E. Symoniuk, K. Ratusz, E. Ostrowska-Ligęza, and K. Krygier, “Impact of Selected Chemical Characteristics of Cold-Pressed Oils on their Oxidative Stability Determined Using the Rancimat and Pressure Differential Scanning Calorimetry Method,” *Food Anal. Methods*, vol. 11, no. 4, pp. 1095–1104, 2018, doi: 10.1007/s12161-017-1081-1.

[242] R. Usuki, T. Suzuki, Y. Endo, and T. Kaneda, “Residual amounts of chlorophylls and pheophytins in refined edible oils,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no. 4, pp. 785–788, 1984, doi: 10.1007/BF02672136.

[243] Codex Alimentarius Commission, “Report of the 17th Session of the Codex Committee on Fats and Oils,” London, 2001.

[244] Polski Komitet Normalizacyjny, "ZN-94/SGO-01 Tłuszcze roślinne jadalne – oleje tłoczone na zimno," 1994.

[245] Rev. 2-1999) Codex Standard for Named Vegetable Oils (Codex Stan 19-1981, "Codex Alimentarius Commission," 1999.

[246] G. G. Pereira, S. Marmesat, D. Barrera-Arellano, and M. C. Dobarganes, "Evolution of oxidation in soybean oil and its biodiesel under the conditions of the oxidation stability test," *Grasas y Aceites*, vol. 64, no. 5, pp. 482–488, 2013, doi: 10.3989/gya.036913.

[247] A. L. Kerrihard, K. Nagy, B. D. Craft, and R. B. Pegg, "Correlations among differing quantitative definitions of lipid oxidative stability in commodity fats and oils," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 118, no. 5, pp. 724–734, 2016, doi: 10.1002/ejlt.201500022.

[248] P. Dynarowicz-Łątka and K. Kita, "Molecular interaction in mixed monolayers at the air/water interface," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 79, no. 1, pp. 1–17, 1999, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00064-5.

[249] M. Jurak and J. Miñones Conde, "Characterization of the binary mixed monolayers of α-tocopherol with phospholipids at the air-water interface," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1828, no. 11, pp. 2410–2418, 2013, doi: 10.1016/j.bbamem.2013.07.005.

[250] B. K. Sah and S. Kundu, "Collapse of Langmuir monolayer formed by the mixture of short- and long-tailed fatty acid molecules," *Colloid Interface Sci. Commun.*, vol. 36, 2020, doi: 10.1016/j.colcom.2020.100261.

[251] K. Hąc-Wydro and P. Wydro, "The influence of fatty acids on model cholesterol/phospholipid membranes," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 150, no. 1, pp. 66–81, 2007, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2007.06.213.

[252] R. Seoane, O. Conde, J. Miñones, M. Casas, and E. Iribarnegaray, "Thermodynamic and Brewster angle microscopy studies of fatty acid/cholesterol mixtures at the air/water interface.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 7735–7744, 2000, doi: 10.1021/jp001133.

[253] J. L. Fidalgo Rodríguez, P. Dynarowicz-Latka, and J. Miñones Conde, "Effects of saturated and polyunsaturated fatty acids on interactions with cholesterol versus 7-ketocholesterol in Langmuir monolayers and their potential biological implications," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 174, pp. 189–198, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.08.052.

[254] V. Krstonošić, N. Pavlović, and D. Ćirin, "Principles and applications of interfacial rheology in (pre)formulation development of pharmaceutical preparations," *Arh. Farm. (Belgr).*, vol. 73, no. 5, pp. 337–357, 2023, doi: 10.5937/arhfarm73-46316.

[255] M. Siol, N. Chołuj, D. Mańko-Jurkowska, and J. Bryś, "Assessment of the Stability and Nutritional Quality of Hemp Oil and Pumpkin Seed Oil Blends," *Foods*, vol. 13, no. 23, 2024, doi: 10.3390/foods13233813.

[256] A. Varela-López, J. Quiles, M. Cordero, F. Giampieri, and P. Bullón, “Oxidative Stress and Dietary Fat Type in Relation to Periodontal Disease,” *Antioxidants*, vol. 4, no. 2, pp. 322–344, 2015, doi: 10.3390/antiox4020322.

[257] P. Jurkiewicz *et al.*, “Biophysics of lipid bilayers containing oxidatively modified phospholipids: Insights from fluorescence and EPR experiments and from MD simulations,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1818, no. 10, pp. 2388–2402, 2012, doi: 10.1016/j.bbamem.2012.05.020.

[258] K. Sabatini, J.-P. Mattila, F. M. Megli, and P. K. J. Kinnunen, “Characterization of Two Oxidatively Modified Phospholipids in Mixed Monolayers with DPPC,” *Biophys. J.*, vol. 90, no. 12, pp. 4488–4499, 2006, doi: 10.1529/biophysj.105.080176.

Wykaz rysunków

Rysunek 1. Interpretacja powierzchni międzyfazowej: a) w ujęciu Gibbsa, b) w modelu Guggenheima, c) w układzie rzeczywistym (opracowanie własne). 19
Rysunek 2. Schemat rozpatrywanego układu ramki z rozpostartą cieczą (opracowanie własne). 20
Rysunek 3. Schemat ilustrujący molekularną strukturę powierzchni międzyfazowej G–L (opracowanie własne). 21
Rysunek 4. Molekuła związku powierzchniowo czynnego z podziałem na część hydrofobową i hydrofilową (opracowanie własne). 25
Rysunek 5. Schemat budowy wanny Langmuira (opracowanie własne). 26
Rysunek 6. Płytka Wilhelmy'ego zanurzona w cieczy [22]. 27
Rysunek 7. Przykładowa izoterma π – A z zaznaczonymi poszczególnymi przejściami fazowymi (opracowanie własne). 28
Rysunek 8. Rysunek przedstawia schematyczne ułożenie molekuł w wieloskładnikowej warstwie w zależności od stopnia mieszalności składników: a) całkowitej, b) częściowej oraz c) braku mieszalności (opracowanie własne). 33
Rysunek 9. Schemat różnych mechanizmów relaksacji powierzchniowej: (a), (b) wewnątrz płaszczyzny (dylatacja i ścinanie) oraz (c) poza płaszczyzną (zginanie i rozciąganie) (opracowanie własne). 36
Rysunek 10. Struktury przykładowych kwasów tłuszczowych [99], [106]. 48
Rysunek 11. Układ faz w emulsjach typu O/W, W/O oraz wielokrotnych: W/O/W oraz O/W/O (opracowanie własne). 56
Rysunek 12. Izotermy kompresji π–A monowarstw Langmuira (a) oraz zależności modułu kompresowalności od ciśnienia powierzchniowego (b) wyznaczone dla badanych kwasów tłuszczowych i α–tokoferolu. 83
Rysunek 13. Izotermy kompresji monowarstw Langmuira (π–A) dla badanych mieszanin kwasów tłuszczowych wchodzących w skład świeżych olejów roślinnych: M–OO, M–OW, M–OL, M–OLn M–OCz, M–OD, M–OOgr i M–OD. 87
Rysunek 14. Zależność modułu kompresowalności C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π dla badanych mieszanin kwasów tłuszczowych odwzorowujących skład olejów roślinnych: M–OO, M–OW, M–OL, M–OLn, M–OCz, M–OD, M–OOgr i M–OS..... 89

Rysunek 15. Izotermy kompresji π–A monowarstw Langmuira (a) oraz zależności modułu kompresowalności od ciśnienia powierzchniowego (b) wyznaczone dla badanego układu wieloskładnikowego M–OLn, jego mieszanin z α–tokoferolem oraz α–tokoferolu. 94
Rysunek 16. Izotermy kompresji monowarstw Langmuira (π–A) dla badanych świeżych olejów roślinnych: OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr oraz OS. 96
Rysunek 17. Zależność modułu kompresowalności C_s^{-1} od ciśnienia powierzchniowego π dla badanych olejów roślinnych: OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr oraz OS. 98
Rysunek 18. Zmiany parametrów reologicznych monowarstw utworzonych z olejów w funkcji częstotliwości deformacji dylatacyjnej (0,1–2,0 Hz): a) moduł lepkosprężystości powierzchniowej E_{MAX} b) moduł sprężystości powierzchniowej E_s, c) moduł lepkości powierzchniowej E_v, d) E_v/E_s (tangens kąta przesunięcia fazowego). 101
Rysunek 19. Analiza głównych składowych (PCA) w badanych świeżych olejach roślinnych a) rzut parametrów na płaszczyznę b) rzut prób na płaszczyznę. 105
Rysunek 20. Analiza głównych składowych (PCA) w badanych świeżych olejach roślinnych pomiędzy E_{MAX} i E_{st} a) rzut parametrów na płaszczyznę b) rzut prób na płaszczyzn. 108
Rysunek 21. Wykreślone zależności zmiany specyficznych współczynników absorbancji K_{232} (a) i K_{268} (b) podczas przyśpieszonego testu przechowalniczego dla analizowanych próbek. 114
Rysunek 22. Przebieg izoterm π–A dla monowarstw otrzymanych z badanych olejów roślinnych OO, OW, OL, OLn, OCz, OD, OOgr, OS na granicy faz powietrze–woda w poszczególnych dniach przyspieszonego testu przechowalniczego (3, 6, 10, 14, 18 i 21 dzień w temperaturze T=60°C). 117
Rysunek 23. Analiza głównych składowych w badanych próbkach podczas przyśpieszonego testowi przechowalniczemu a) rzut parametrów na płaszczyznę b) rzut prób na płaszczyznę. 125

Wykaz tabel

Tabela 1. Przykładowe metody analizy cienkowarstwowych struktur. 30
Tabela 2. Klasyfikacja Davies'a i Rideal'a wartości C_s^{-1} dla warstw Langmuira w różnych stanach fazowych [33]. 32
Tabela 3. Wybrane metody stosowane w analizie procesów utleniania i stabilności oksydacyjnej olejów. 54
Tabela 4. Specyfikacja odczynników chemicznych stosowanych do badań prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej 62
Tabela 5. Profil kwasów tłuszczowych analizowanych olejów roślinnych. 73
Tabela 6. Zawartość tokoferoli z podziałem na poszczególne homologi w analizowanych olejach roślinnych. 75
Tabela 7. Zawartość poszczególnych związków fenolowych z podziałem na poszczególne grupy w analizowanych olejach roślinnych. Wyjaśnienie: Wartości przedstawione jako średnia ± SD. Skrót nd oznacza – nie wykryto. Różnice pomiędzy wynikami dla poszczególnych olejów oznaczone tą samą literą w tym samym wierszu są nieistotne statystycznie ($p \leq 0,05$). 77
Tabela 8. Zawartość naturalnych barwników (karotenoidów i chlorofili) w analizowanych olejach roślinnych. 79
Tabela 9. Wartości liczby kwasowej (LK), liczby nadtlenkowej (LN) i liczby anizydynowej (LA) wyznaczone dla analizowanych olejów roślinnych. 80
Tabela 10. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych izoterm π–A badanych kwasów tłuszczowych: powierzchnia cząsteczkowa (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a ($d\pi/dA$)). 84
Tabela 11. Skład modelowych mieszanin odpowiadających profilowi głównych nienasyconych kwasów tłuszczowych w badanych olejach. 86
Tabela 12. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych izoterm Langmuira tworzonych przez mieszaniny kwasów tłuszczowych wchodzących w skład badanych olejów: powierzchnię cząsteczkową (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a). 87
Tabela 13. Wyznaczone wartości powierzchni nadmiarowej (A_n) dla każdej z modelowych mieszanin. 91
Tabela 14. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych izoterm Langmuira tworzonych przez mieszaniny kwasów tłuszczowych dla modelu M–OLn i α–tokoferolu: powierzchnie

cząsteczkowe (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a). 95
Tabela 15. Parametry wyznaczone z zarejestrowanych monowarstw Langmuira badanych olejów, obejmujące powierzchnie cząsteczkowe (A_{ex}, A_c), maksymalne ciśnienie powierzchniowe (π_c) i współczynnik nachylenia krzywej (a). 96
Tabela 16. Wartości maksymalnego modułu kompresowalności C_S^{-1} dla badanych olejów roślinnych, wyznaczone na podstawie zarejestrowanych izoterm Langmuira. 99
Tabela 17. Średnie wartości maksymalnego modułu lepkosprężysości powierzchniowej E_{MAX} oraz modułu sprężystości E_s i lepkości powierzchniowej E_v dla badanych olejów roślinnych, wyznaczone na podstawie zarejestrowanych izoterm Langmuira. 101
Tabela 18. Stabilność fizyczna emulsji E_s przygotowanych z wybranych olejów roślinnych, określona metodą wirowania. 103
Tabela 19. Wyznaczone wartości liczby kwasowej LK, liczby anizydynowej LA, liczby nadtlenkowej LN oraz wskaźnik całkowitej wartości utlenienia TOTOX określone w trakcie badania stabilności oksydacyjnej podczas przyśpieszonego testu przechowalniczego. 111
Tabela 20. Zestawienie wartości parametrów π_c, A_{ex}, A_c oraz a($d\pi/dA$), wyznaczonych na podstawie zarejestrowanych izoterm π–A dla badanych olejów roślinnych poddanych przyspieszonemu testowi przechowalniczemu. 118
Tabela 21. Wartości modułu ściśliwości $C_s^{-1}{}_{MAX}$ wyznaczone na podstawie izoterm π–A dla próbek olejów roślinnych poddanych utlenianiu w warunkach przechowywania. 122