

EWA BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK

## ROLA FAZY CIEKŁOKRYSTALICZNEJ W PROCESACH PRZETWARZANIA ŻYWNOSCI

### Streszczenie

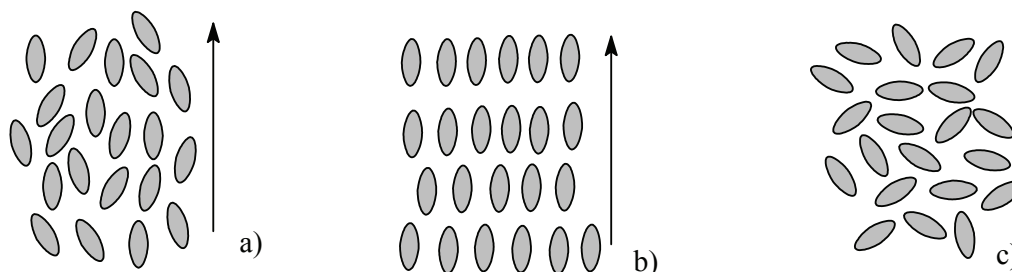
W pracy dokonano przeglądu literatury na temat występowania i roli fazy ciekłokrystalicznej w procesach przetwarzania żywności. Po omówieniu ogólnych właściwości ciekłokrystalicznego stanu materii skoncentrowano się przede wszystkim na znaczeniu fazy liotropowej, która powstaje w wyniku samoagregacji amfifilowych składników żywności. Dotyczy to przede wszystkim układów zawierających emulgatory, takie jak lecytyna, mono- i diacyloglicerole kwasów tłuszczowych oraz estry kwasów tłuszczowych i sacharozy lub sorbitanu. Występowanie fazy liotropowej odgrywa istotną rolę w procesach, takich jak przygotowanie produktów o obniżonej kaloryczności (stabilizacja emulsji) oraz wpływa na przebieg krystalizacji acylogliceroli. Liotropowe układy ciekłokrystaliczne mogą być także wykorzystywane jako nośniki specyficznych dodatków do żywności, na przykład w procesie stopniowego uwalniania leków i substancji zapachowych.

Natomiast termotropowe substancje ciekłokrystaliczne, które z reguły nie występują w produktach pochodzenia naturalnego, znajdują zastosowanie w kontroli procesów technologicznych np. w konstrukcji sensorów wykrywających obecność substancji lotnych, takich jak alkohole, estry czy niższe węglowodory oraz czujników temperatury wykorzystujących zdolności chiralnych substancji ciekłokrystalicznych do selektywnego odbicia światła.

**Słowa kluczowe:** faza ciekłokrystaliczna, związki amfifilowe, emulgatory, faza liotropowa, żywność funkcjonalna

### Charakterystyka ciekłokrystalicznego stanu skupienia materii

Faza ciekłokrystaliczna jest pośrednim stanem materii pomiędzy ciałami stałymi a cieczami. Molekuły substancji w stanie ciekłokrystalicznym mają swobodę translacyjną, zachowując pewien stopień uporządkowania pozycyjnego, charakterystyczny dla stanu krystalicznego (rys. 1) [1, 4].



Rys. 1. Uporządkowanie molekuł w fazie ciekłokrystalicznej: a) faza nematyczna - cząsteczki uporządkowane zgodnie z wyróżnionym kierunkiem, b) faza smektyczna - uporządkowanie warstwowe, c) faza izotropowa - całkowity brak uporządkowania.

Fig. 1. Molecular order in liquid crystal phase: a) nematic phase - molecules tend to organize themselves along the director, b) smectic phase - molecules tend to align themselves in layers or planes, c) isotropic phase - the arrangement of molecules is broken down.

Ta zdolność do samoorganizacji wynika z budowy cząsteczek tworzących fazę ciekłokrystaliczną i jest rezultatem anizotropii ich kształtu lub właściwości.

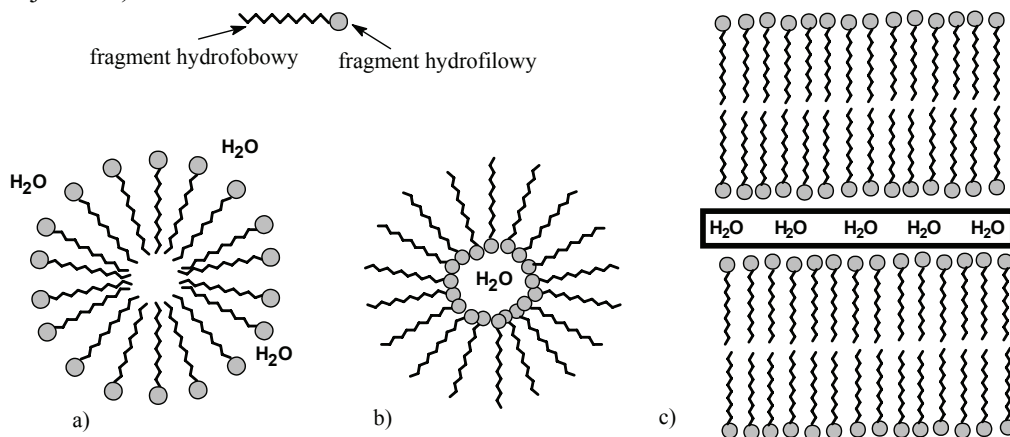
Anizotropia kształtu polega na tym, że jeden z wymiarów cząsteczki wyraźnie różni się od pozostałych, co ma miejsce w przypadku cząsteczek o kształcie pręta lub dysku (rys. 2 a i b). W wyniku tej różnicy molekuly związku w procesie topnienia niejednocześnie uzyskują swobodę translacyjną i rotacyjną, skutkiem czego, w trakcie przemian termicznych, wykazują tendencję do tworzenia fazy pośredniej – mezofazy. Tego typu związki nazywane są termotropowymi ciekłymi kryształami.

Anizotropia właściwości może być rezultatem różnego charakteru chemicznego poszczególnych segmentów cząsteczki, z czego wynikają różnice powinowactwa do rozpuszczalników polarnych i niepolarnych. Klasycznym przykładem mogą być związki amfifilowe np. mydła (rys. 2c; nazwa fazy smektycznej pochodzi od greckiego słowa mydło), które zdyspergowane w wodzie w wyniku oddziaływań hydrofilowych i hydrofobowych tworzą struktury zorganizowane (micele, błony komórkowe). Tego typu układy noszą nazwę liotropowych ciekłych kryształów [4].

Pod względem chemicznym materiały ciekłokrystaliczne należą do różnych grup związków – od relatywnie prostych struktur chemicznych do polimerów czy złożonych związków pochodzenia biologicznego. Znajdują one liczne praktyczne zastosowania, m.in. jako tworzywa o unikatowych właściwościach mechanicznych oraz substancje aktywne w urządzeniach służących do zobrazowania informacji (wyświetlacze optyczne, ekrany telewizyjne, elementy pamięci optycznej) [4]. Te właśnie powszechnie dostępne dziedziny techniki są kojarzone z substancjami ciekłokrystalicznymi o charakterze głównie termotropowym.



Taki układ nazywany jest czasem lepką fazą izotropową, ze względu na brak dwój-  
łomności. W fazie heksagonalnej cząsteczki tworzą ułożone na planie sześciokątą  
aglomeraty o kształcie cylindrów, które w przekroju poprzecznym mają strukturę mi-  
celi (rys. 4 b i c). Również w przypadku obu tych struktur liotropowych woda może  
stanowić fazę ciągłą (matrycę) lub rozproszoną (tj. znajdować się wewnątrz odwróco-  
nej miceli).

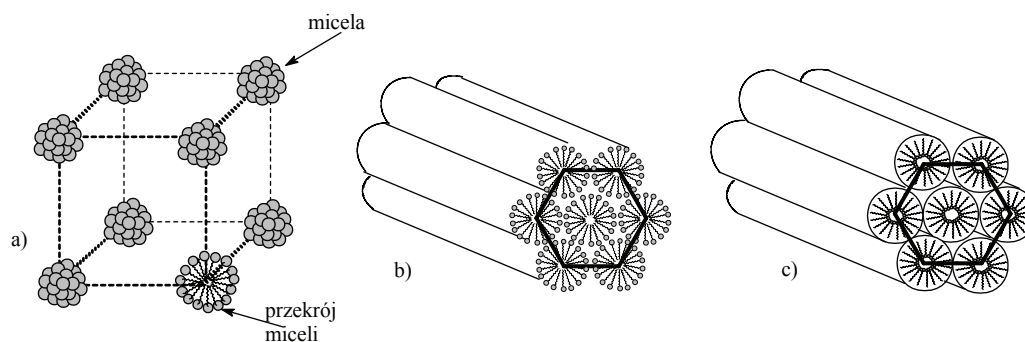


Objaśnienie: / Explanatory note:

fragment hydrofobowy / hydrophobic fragment; fragment hydrofilowy / hydrophilic fragment;

Rys. 3. Struktury powstające w wyniku agregacji cząstek amfifilowych: a) micelarna, b) micelarna odwrócona, c) lamelarna  $L_a$ .

Fig. 3. Structures formed as the consequence of the aggregation of amphiphilic molecules: a) micelle, b) reversed micelle, and c)  $L_a$  lamellar.



Objaśnienie: / Explanatory note:

micela / micelle ; przekrój miceli / section of micelle

Rys. 4. Liotropowe fazy ciekłokrystaliczne: a) kubiczna  $V_I$ , b) heksagonalna  $H_I$  i c) heksagonalna odwrócona  $H_{II}$ .

Fig. 4. Lyotropic liquid crystal phases: a)  $V_I$  cubic, b)  $H_I$  hexagonal, and c)  $H_{II}$  reversed hexagonal.

Rodzaj powstającej mezofazy wpływa istotnie na właściwości fizyczne układu. Np. fazy heksagonalna i regularna mają o wiele większą lepkość w porównaniu z lamelarną, w przypadku której istnieją płaszczyzny poślizgu między poszczególnymi warstwami.

Z dokonanego powyżej krótkiego przeglądu faz ciekłokrystalicznych wynika, że w produktach żywnościowych, w skład których wchodzi woda i substancje o charakterze emulgatorów, można oczekiwać pojawienia się mezofazy liotropowej. Natomiast właściwości faz termotropowych mogą być wykorzystane do kontrolowania przebiegu procesów technologicznych.

### **Liotropowe ciekłe kryształy i ich rola w tworzeniu tekstury produktów spożywczych**

Związki o charakterze amfifilowym są popularnymi składnikami żywności; stosowane są przede wszystkim jako emulgatory ułatwiające powstawanie i stabilizację emulsji. Najczęściej używanymi emulgatorami są lecytyna, mono- i diacyloglicerole kwasów tłuszczowych oraz estry kwasów tłuszczowych i sacharozy lub sorbitanu (rys. 5).

Ostatnie dwa związki, zaliczane do fosfolipidów, stanowią grupę substancji ciekłokrystalicznych pochodzenia naturalnego [9, 17, 24].

Na fazę ciekłokrystaliczną, jako na element stabilizujący emulsję, zwrócono uwagę początkowo w przemyśle kosmetycznym: dowodem jej występowania była obecność warstewek wykazujących dwójłomność na powierzchni kropelek [20]. Tworzeniu się fazy ciekłokrystalicznej  $L_{\alpha}$  Ambrosone i wsp. [15] przypisują odporność na koalescencję w trójskładnikowym układzie trioleinian glicerolu, oleinian sodu i woda (GTO/NaO/W). Dopiero potem ten pogląd zastosowano do emulsji spożywczych zawierających stearoilomleczany, lecytyny i polisorbaty, uwzględniając fakt, że cząsteczki emulgatorów mogą oddziaływać ze składnikami żywności nie tylko bezpośrednio, lecz także za pośrednictwem mezofazy. Dlatego rozważając fizykochemiczne przemiany zachodzące w żywności należy zwrócić uwagę na możliwość występowania fazy ciekłokrystalicznej, przede wszystkim liotropowej. Zrozumienie fizycznych właściwości mezofazy jest istotne przy wyborze optymalnego emulgatora, a tym samym przy zastosowaniu konkretnych emulgatorów w praktyce [11, 12, 14].

Powstawanie struktur ciekłokrystalicznych w układach zawierających wodę i emulgatory jest istotne z punktu widzenia oddziaływania z węglowodanami lub białkami i ułatwia tworzenie pian oraz emulsji. Przypuszcza się, że aktywność monoacylogliceroli, w szczególności nasyconych (np. GMS), w zapobieganiu czerstwieniu chleba wynika z obecności fazy lamelarnej tworzonej z ich udziałem [20], ponieważ istnienie tej mezofazy sprzyja powstawaniu kompleksów helikalnej struktury skrobi z łańcuchami węglowodorowymi kwasów tłuszczowych. Efektywność monoacylogliceroli w kompleksowaniu amylozy zmniejsza się w szeregu:



również guma guar w czasie krystalizacji w środowisku wodnym (galaktomannan) [6], a w produktach piekarniczych powstaje ona z polarnych fosfolipidów i galaktolipidów, których obecność decyduje o właściwościach mąki.

W gotowych produktach żywnościowych, w szczególności w produktach funkcjonalnych o obniżonej kaloryczności, często występują nanostruktury bazujące na samoagregacji związków powierzchniowo czynnych, takich jak monoglicerydy czy fosfolipidy. Powstająca w tych układach lamelarna faza ciekłokrystaliczna pozwala na inkorporację dużej ilości wody [16]. Przy ochładzaniu faza ta przekształca się w tzw.  $\alpha$ -żel o konsystencji maści, a następnie, bez utraty znaczącej ilości wody, w koażel o konsystencji tłuszczu. Zagadnienie to badano na przykładzie handlowych monoacylogliceroli, w skład których wchodziły głównie kwasy C16 i C18 [7]. Stwierdzono, że większemu wchłanianiu wody w układzie, który powyżej temp. 55 °C istniał w fazie lamelarnej, a poniżej tej temperatury w żelowej, sprzyjał niewielki dodatek jonowego emulgatora. Można było wówczas w fazie koażelu (otrzymywanego z fazy lamelarnej poprzez  $\alpha$ -żel) inkorporować do 95 % wody, otrzymując produkty o ekstremalnie obniżonej kaloryczności, np. margarynę wolną od tłuszczu, zawierającą w 1 g produktu 30 mg monoacylogliceroli oraz niewielką ilość jonowego emulgatora (DATEM – diacetylowinian monoacyloglicerolu) i biopolimerów: żelatyny i skrobi. Faza  $\alpha$ -żelowa jest stanem optymalnym z punktu widzenia otrzymywania produktów o dużej zawartości powietrza, takich jak bita śmietana, musy czy desery mrożone. Jak wykazano, najlepsze wyniki uzyskuje się w czasie ubijania piany podczas chłodzenia fazy lamelarnej poniżej punktu Krafta (tj. temperatury, w której rozpuszczalność emulgatora jest równa krytycznemu stężeniu miceli – CMC) [7].

Faza ciekłokrystaliczna, jako stan przejściowy, może odgrywać istotną rolę w procesach krystalizacji triacylogliceroli. Ich właściwości fizyczne zależą w znacznym stopniu od struktury, co ma istotne znaczenie praktyczne, ponieważ wpływa na jakość finalnych produktów. Ze względu na to, że triacyloglicerole są złożonymi mieszaninami prowadzi się z reguły badania modelowe na przykładzie pojedynczych składników [8]. Np. w przemianach termicznych 1,3-distearoilo-2-oleoilo-sn-glicerolu (SOS) (zarówno podczas ogrzewania, jak i chłodzenia) powstają fazy ciekłokrystaliczne o charakterze warstwowym (prawdopodobnie smektycznym) i grubości warstw 5,1 lub 4,6 nm. Procesy krystalizacji triacylogliceroli pochodzenia naturalnego są bardziej złożone. Przebieg krystalizacji masła kakaowego zależy w istotnym stopniu od rodzaju związku amfifilowego (fosfatydyloinozytolu czy fosfatydylocholiny) znajdującego się w układzie. Fosfatydyloinozytol, ze względu na duże rozmiary polarnego segmentu cząsteczki, sprzyja powstawaniu fazy H<sub>1</sub>, w której utrudnione są oddziaływania pomiędzy cząsteczkami masła kakaowego i acylowymi fragmentami fosfolipidu, co utrudnia proces nukleacji poprzedzający krystalizację – w efekcie mamy do czynienia z miękkim masłem kakaowym. Natomiast w obecności fosfatydylocholiny powstaje

faza H<sub>II</sub>, o odwróconych micelach (łańcuchy alkilowe skierowane na zewnątrz miceli), która ułatwia krystalizację, poprzez oddziaływanie grup acylowych kompatybilnych z cząsteczkami acyloglicerolu.

Układy ciekłokrystaliczne mogą być stosowane ponadto jako nośniki specyficznych dodatków w fazie hydrofilowej lub hydrofobowej [18]. Znanymi przenośnikami leków lub substancji kosmetycznych są liposomy, które tworzą się z fazy lamelarniej przy odpowiednio dużej zawartości wody [15]. Faza ciekłokrystaliczna powstająca w wyniku samoagregacji monoacylogliceroli może być wykorzystana do kontrolowanego uwalniania substancji czynnych, praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie, przy czym kinetyka uwalniania zależy od rodzaju mezofazy. Możliwość ta została wykorzystywana w przypadku substancji leczniczych, takich jak tenoxicam [10], czy dioctan chlorheksydyny [5]. W dziedzinie nauk o żywności tego typu układy wykorzystano do kontrolowanego uwalniania związków zapachowych z fazy kubicznej [22], a także do przyspieszenia procesu postawiania substancji zapachowych w modelowej reakcji Mailarda [23]. W tym ostatnim przypadku szybkość powstawania 2-furfurylotiolu (2-furylometanotiol FFT) z L-cysteiny i furfuralu była pięciokrotnie większa w fazie lamelarniej L<sub>α</sub> niż w wodzie.

### **Termotropowe ciekłe kryształy w kontroli i analizie procesów technologicznych**

Ciekłokrystaliczny stan materii charakteryzuje się specyficznym uporządkowaniem cząsteczek, z czego wynikają jego unikatowe właściwości oraz liczne zastosowania w technice. W przypadku procesów przetwarzania żywności są to przede wszystkim właściwości termooptyczne. Termotropowe ciekłe kryształy mogą być wykorzystane jako sensory w kontroli procesów technologicznych. Dotyczy to czujników temperatury wykorzystujących zdolności chiralnych substancji ciekłokrystalicznych do selektywnego odbicia światła. Związki te (np. benzoesan cholesterylu) charakteryzują się helikoidalnym uporządkowaniem cząsteczek. Jeżeli skok helikoidy jest porównywalny z długością fali świetlnej, następuje zjawisko selektywnego odbicia światła, przy czym barwa odbitego promieniowania zależy od skoku helikoidy, który z kolei jest bezpośrednio związany z temperaturą substancji [1]. W ten sposób można rejestrować zmiany temperatury z dokładnością do ułamka stopnia Celsjusza w zakresie od -30 do +115 °C, w zależności od zastosowanych mieszanin substancji ciekłokrystalicznych. Metoda ta stwarza możliwości nieinwazyjnych pomiarów współczynnika wnikania ciepła ( $h_{fp}$ ) w złożonych układach oraz kontroli zmian termicznych w czasie ogrzewania mikrofalowego lub zamrażania [2]. W Polsce efekt zmiany barwy substancji ciekłokrystalicznej pod wpływem temperatury zastosowano do kontrolowania procesu przechowywania piwa Żywiec (pojawienie się na naklejce hasła „Jednym słowem Żywiec” informowało o tym, że produkt osiągnął temperaturę odpowiednią do spożycia; w niewłaściwej temperaturze napis zanikał).

Zdolność do samoorganizacji cząsteczek substancji ciekłokrystalicznych znalazła zastosowanie w procesach rozdziału związków chemicznych metodami chromatograficznymi, które są szeroko stosowane w analizie żywności. Ze względu na wysoko uporządkowaną strukturę substancje w fazie ciekłokrystalicznej mogą być przydatne do rozdziału izomerycznych związków różniących się budową przestrzenną (np. *o*-, *m*- i *p*-ksyleny), w tym także enancjomerów. Ciekłe kryształy o budowie dyskowej (rys. 2b) zostały ponadto wykorzystane do konstrukcji sensorów wykrywających obecność substancji lotnych, takich jak: alkohole, estry czy niższe węglowodory. Ich podstawową zaletą jest duża odporność na zawartość wilgoci w badanych substancjach gazowych, co umożliwia przeprowadzanie analiz produktów spożywczych [3].

### Podsumowanie

Tworzenie się fazy ciekłokrystalicznej w produktach żywnościowych jest wynikiem samoagregacji amfifilowych (głównie lipidowych) składników oraz wody. W układach tych spotyka się szerokie spektrum mezofaz, głównie liotropowych (lamelarne, heksagonalne i kubiczne w zależności od składu i temperatury). Te nanostruktury mają wpływ na właściwości fizykochemiczne żywności, pozwalając na wprowadzenie nowych metod jej funkcjonalizowania czy stwarzając możliwości otrzymania produktów o obniżonej kaloryczności. W związku z tym, że powstawanie mezofazy w układach emulgator-woda umożliwia otrzymanie produktów o założonych właściwościach, zostały opracowane metody obliczeniowe bazujące na teorii pola samouzgodnionego [13], na podstawie których można przewidywać rodzaj powstającej fazy ciekłokrystalicznej, a także jej parametry, takie jak grubość warstwy wodnej, dwuwarstwy lipidowej czy wodnych lameli.

Niezależnie od roli, którą mezofaza odgrywa w tworzeniu tekstury produktów spożywczych, termotropowe ciekłe kryształy mogą być pomocne w analizie i kontroli procesów produkcyjnych.

### Literatura

- [1] Adamczyk A.: Niezwykły stan materii ciekłe kryształy. Wiedza Powszechna, Warszawa 1979.
- [2] Balasubramanian V.M., Sastry S.K.: Use of liquid crystals as temperature sensors in food processing research. *J. Food Eng.*, 1995, **26**, 219-230.
- [3] Clements J., Boden N., Gibson T.D., Chandler R.C., Hulbert J. N., Ruck-Keene E.A.: Novel, self-organising materials for use in gas sensor arrays: Betting the humidity problem. *Sensors and Actuators*, 1998, **B 47**, 37-42.
- [4] Collings P.J., Hird M.: *Introduction to liquid crystals; chemistry and physics*. Ed. Taylor & Francis, London 1997.
- [5] Farkas E., Zekó R., Németh Zs., Pálkás J., Marton S., Rác I.: The effect of liquid crystalline structure on chlorhexidine diacetate release. *Int. J. Pharm.*, 2000, **193**, 239-245.

- [6] Hatakeyama T., Naoi S., Hatakeyama H.: Liquid crystallization of glassy guar gum with water. *Thermochimica Acta*, 2004, **416**, 121-127.
- [7] Hertjee I., Roijers E.C., Hendricks H. A. M. C.: Liquid crystalline phases in the structuring of food products. *Lebensm.-Wiss.u-Technol.* 1998, **31**, 387-396.
- [8] Garti N., Sato K.: *Crystallization Processes In Fats and Lipid Systems*. Marcel Dekker, New York 2001.
- [9] Goodby J. W., Pfannemüller B., Welte W., Chin E., Goodby J. W.: Liquid-crystalline glycolipids: towards understanding the roles of liquid crystals in biological and life processes. *Liquid Crystals*, 2006, **33**, 1229 – 1245.
- [10] Makai M., Csányi E., Németh Zs., Pálkás J., Erős I.: Structure and drug release of lamellar liquid crystals containing glycerol. *Int. J. Pharm.*, 2003, **256**, 95-107.
- [11] Mezzenga R., Grigirov M., Zhang Z., Servais C., Sagalowicz L., Romoscanu A. I., Khanna V., Meyer C.: Polysaccharide-induced order-to-order transitions in liquid crystals. *Langmuir* 2005, **21**, 6165-6169.
- [12] Mezzenga R., Schurtenberger P., Burbridge A., Michel M.: Understanding food as soft matter. *Nature Materials*, 2005, **4**, 729-740.
- [13] Mezzenga R., Lee W.B., Fredrickson G.H.: Design of liquid-crystalline foods via field theoretic computer simulation. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, **17**, 220-226.
- [14] Mezzenga R.: Equilibrium and non-equilibrium structures in complex food systems. *Food Hydrocolloids* 2007, **21**, 674-682.
- [15] Mosca M., Murgia S., Ceglie A., Monduzzi M., Ambrosone L.: Biocompatible lipid-based liquid crystals and emulsions. *J. Phys. Chem.* 2006, **110**, 25994-26000.
- [16] Parris N., Joubran R.F., Lu D. P.: Triglyceride microemulsions: Effect of nonionic surfactants and the nature of oil. *J. Agric. Food Chem.* 1994, **42** 1295-1299.
- [17] Rizvi T.Z.: Liquid crystalline biopolymers; a new arena for liquid crystals research. *J. Mol. Liquids*, 2003, **106**, 43-53.
- [18] Sagalowicz L., Leser M.E., Watzke H.J., Michel M.: Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, **17**, 204-214.
- [19] Salonen A., Guillot S., Glatter O.: Determination of Water content in internally self-assembled monoglyceride-based dispersions from the bulk phase. *Langmuir* 2007, **23**, 9151-9154.
- [20] Stauffer C.E.: *Emulgatory*. WNT, Warszawa 2001.
- [21] Stewart G. T.: Liquid crystals in biology. *Liquid Crystals*, 2003, **30**, 543-557.
- [22] Vauthey S., Visani P., Frossard P., Garti N., Leser M. E., Watzke H. J.: Release of volatiles from cubic phases monitoring by gas sensors. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2000, **21**, 263–278.
- [23] Vauthey S., Milo C., Frossard P., Garti N., Leser M. E., Watzke H. J.: Structured fluids as microreactors for flavor formation by the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.* 2000, **48**, 4808–4816.
- [24] Vill V., Hashim R.: Carbohydrate liquid crystals: structure-property relationship of thermotropic and lyotropic glycolipids. *Current Opinion In Colloid and Interface Science*, 2002, **7**, 395-409.

## ROLE OF LIQUID CRYSTAL PHASE IN FOOD PROCESSING PROCESSES

### S u m m a r y

In the paper, the literature is reviewed on the occurrence and role of liquid crystal phase in the food processing processes. Upon the description of general properties of liquid-crystal state of matter, it is discussed the significance of lyotropic mesophase occurring as the consequence of self-aggregation proc-

esses of amphiphilic components of food. First of all, this refers to systems containing emulsifiers such as lecithin, mono- and diacylglycerols, as well as esters of fatty acids and saccharose or sorbitan. The occurrence of liquid crystal phase plays an important role in the processes such as preparing products with a reduced calorific value (emulsion stabilization); it also impacts the crystallization progress of acylglycerols. The lyotropic liquid crystal systems can be also applied as carriers of some specific food additives, for example in a process of gradually releasing drugs and smell substances.

On the other hand, thermotropic liquid crystal substances, which do not usually occur in natural products, are applied to control some technological processes, for instance when constructing sensors detecting volatile substances such as alcohols, esters, or lower hydrocarbons, or constructing sensors in which chiral properties of liquid crystal substances are used to selective light reflection.

**Key words:** liquid crystal phase, amphiphilic compounds, emulsifiers, lyotropic phase, functional food 