

Dr inż. Elżbieta DŁUŻEWSKA
 Dr inż. Krzysztof LESZCZYŃSKI
 Wydział Technologii Żywności, SGGW w Warszawie

STABILNOŚĆ I CECHY REOLOGICZNE EMULSJI NAPOJOWYCH Z DODATKIEM GUMY GHATTI®

W pracy badano wpływ stężenia gumy ghatti (2 – 10%) na stabilność i cechy reologiczne emulsji napojowych. Stabilność emulsji oznaczono metodą turbidymetryczną (indeks wielkości cząstek fazy zdyspergowanej i zmętnienie) oraz metodą dyfrakcji laserowej. Test przechowalniczy emulsji napojowych oraz napojów prowadzono przez 12 tygodni. Oznaczano lepkość względną emulsji. Stwierdzono, że guma ghatti tworzy stabilne, co najmniej przez trzy miesiące, emulsje napojowe. Emulsje zawierające mniejsze krople olejowe charakteryzowały się większą względną lepkością i stabilnością. Bardziej stabilne emulsje otrzymano stosując dodatek gumy ghatti w ilości 2-4% niż dodatek 6-10%.

WSTĘP

Emulsje napojowe są emulsjami typu olej w wodzie. Produkowane są w formie skoncentrowanej, a następnie rozcieńczane w roztworze cukru w celu otrzymania napoju [1, 3]. Emulsje w obu formach skoncentrowanej i rozcieńczonej powinny charakteryzować się wysokim stopniem stabilności [2, 20].

Niestabilność emulsji jest rezultatem takich procesów fizycznych jak: flokulacja, koalescencja, dojrzewanie Ostwalda i separacja grawitacyjna. Stopień tych zmian może być określany na podstawie wyników pomiaru wielkości i rozkładu wielkości kuleczek olejowych w emulsjach [15]. Zgodnie z prawem Stokesa prędkość, z jaką kuleczki olejowe poruszają się w polu grawitacyjnym jest proporcjonalna do kwadratu ich promienia. Stąd odporność emulsji na separację grawitacyjną może być wzmocniona przez redukcję wielkości cząstek fazy zdyspergowanej [4, 9].

Emulsje napojowe zapewniają smak, zapach, barwę i odpowiednie zmętnienie napojom bezalkoholowym [18]. Fazę olejową tych emulsji stanowi aromat np. naturalny olejek eteryczny oraz czynnik obciążający, natomiast fazę wodną otrzymuje się przez rozpuszczenie w wodzie emulgatorów, kwasów spożywczych, konserwantów oraz barwników [1, 5]. Rolę emulgatorów i zarazem stabilizatorów emulsji napojowych pełnią hydrokoloidy. Stabilizują one emulsje poprzez efekt lepkości, przestrzennej przeszkody i elektrostatycznych interakcji [6]. Aby pełnić funkcję stabilizatora emulsji napojowych, hydrokoloidy powinny być rozpuszczalne w zimnej wodzie, tworzyć roztwory o niskiej lepkości, charakteryzować się wysoką zdolnością emulgowania i nie ulegać zagęszczeniu czy żelowaniu w miarę upływu czasu. Najczęściej stosowanymi hydrokoloidami w przemyśle napojów bezalkoholowych są amfifilowe polisacharydy m.in. guma arabska i modyfikowana skrobia [1, 8, 23]. Problemy związane z uzyskaniem niezawodnych źródeł wysokiej jakości preparatów gumy arabskiej skłaniają technologów żywności do poszukiwania nowych alternatywnych hydrokoloidów, które mogłyby być zastosowane w emulsjach napojowych [8, 11].

Guma ghatti, otrzymywana z wycieku drzew *Anogeissus latifolia*, jest polisacharydem zbudowanym z L-arabinozy, D-galaktozy, D-mannozy, D-ksylozy i kwasu D-glukuronowego [14, 22]. Wykazuje dobre działanie zagęszczające oraz stabilizujące emulsje i dyspersje, porównywalne z działaniem gumy arabskiej [19]. Celem pracy było zbadanie przydatności gumy ghatti jako emulgatora i stabilizatora emulsji napojowych.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano: preparat gumy ghatti pozyskany w firmie Hortimex, gumę damara (Valdamar) firmy Valmar, naturalny olejek cytrynowy firmy Pollena Aroma S.A., benzoosan sodu i kwas cytrynowy firmy Orffa Food Eastern Europe.

Emulsje otrzymywano zgodnie z recepturą: aromat 10%, czynnik obciążający (Valdamar) 8%, guma ghatti 10% lub 8% lub 6% lub 4% lub 2%, benzoosan sodu 0,1%, kwas cytrynowy 0,3%, woda destylowana do 100%.

Emulsje otrzymywano stosując homogenizację dwustopniową przy użyciu homogenizatora typu APV-1000, firmy APV. Na pierwszym stopniu homogenizacji stosowano ciśnienie 45 MPa na drugim stopniu 15 MPa.

Napoje otrzymywano przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej (1000 g) cukru (50 g) i emulsji (2 g). Napoje zakwaszono 2M kwasem cytrynowym do pH 3,5.

Oznaczenie lepkości

Lepkość pozorną fazy wodnej oraz emulsji oznaczano przy użyciu aparatu Brookfield model RV stosując trzpień obrotowy SC4-28. Lepkość względną emulsji w wyliczono zgodnie z równaniem [12]:

$$\eta = \frac{E}{1} \quad (1)$$

gdzie: E – jest lepkością pozorną emulsji,
 1 – jest lepkością pozorną fazy wodnej.

Oznaczenie wielkości cząstek fazy zdyspergowanej metodą dyfrakcji laserowej

Średnią wielkość cząstek i rozkład wielkości cząstek fazy zdyspergowanej emulsji napojowych oznaczano metodą dyfrakcji laserowej, przy użyciu aparatu Malvern Mastersizer (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). Pomiaru wykonywano następnego dnia po otrzymaniu emulsji. Próbkę emulsji rozcieńczano wodą destylowaną w stosunku 1 do 200. Średnią wielkość cząstek scharakteryzowano średnią średnicą odniesioną do objętości $D_{[4,3]}$, która została określona jako:

$$D_{4,3} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (2)$$

gdzie: n_i – jest liczbą kuleczek olejowych o średnicy d_i .

Wyznaczenie indeksu dyspersji

Indeks dyspersji wyznaczano na podstawie wyników pomiarów wielkości kuleczek olejowych metodą dyfrakcji laserowej. Indeks dyspersji wyznaczano ze wzoru [7]:

$$\frac{D_{V0,9} \quad D_{V0,1}}{D_{V0,5}} \quad (3)$$

Oznaczenie stabilności metodą turbidymetryczną

Przed pomiarem absorpcji każdą próbkę emulsji rozcieńczano w stosunku 1 do 1000, natomiast napoje 1 do 2. Wykonywano pomiary absorpcji przy długości fali 400, 660 i 800 nm, przy użyciu spektrofotometru Helios (Unicam). Ze stosunku absorpcji przy długościach fali 800 i 400 nm wyznaczano indeks wielkości cząstek R, natomiast stopień zmętnienia emulsji lub napojów (O) wyznaczano jako wartość absorpcji przy długości fali 660 nm [10].

Test przechwalniczy

Próbki emulsji w szklanych słoikach typu Twist-off, jak również napoje w butelkach 1 dm³ z PET przechowywano, przez co najmniej 12 tygodni, w temperaturze 20±2°C. Pojawienie się „obrączki”, osadu lub rozwarstwienie emulsji uznawano za objaw niestabilności emulsji.

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wyników prowadzono wykorzystując program Statgraphics Plus Version 5, firmy Statgraphics Plus Corporation. Grupy statystycznie jednorodne wyznaczano za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji.

WYNIKI I DYSKUSJA

Emulsje napojowe otrzymywane z dodatkiem gumy ghatti w ilości od 2% do 10% były stabilne zarówno w formie skoncentrowanej jak i rozcieńczonej, co najmniej przez trzy miesiące. W celu określenia, które emulsje okazały się bardziej stabilne przeanalizowano wpływ dodatku emulgatora na wielkość cząstek fazy zdyspergowanej tych emulsji. Wyniki pomiarów indeksu wielkości cząstek R jak również stopnia zmętnienia (tab. 1) wykazały, że wraz z obniżeniem dodatku emulgatora obserwowano spadek wielkości cząstek fazy zdyspergowanej. Zgodnie z danymi literaturowymi mniejsza wartość indeksu R odpowiada mniejszej średniej wielkości cząstek fazy zdyspergowanej. Z kolei przyrost wartości indeksu R w czasie przechowywania emulsji może świadczyć o powstawaniu w emulsji większych agregatów cząstek, co może prowadzić do rozwarstwienia się emulsji [10]. Analiza wyników pomiaru indeksu R po 12 tygodniach przechowywania wykazała, że wszystkie analizowane emulsje charakteryzowały się wysokim stopniem stabilności, o czym świadczy niewielki przyrost wartości indeksu R i równie nieznaczny spadek wartości stopnia zmętnienia (tab. 1).

Wyniki pomiarów indeksu R oraz stopnia zmętnienia dla napojów i dla emulsji były ze sobą skorelowane. Współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio 0,77 i 0,66. Tak więc, pomiary stabilności napojów (tab. 2) w pełni potwierdziły wnioski, jakie sformułowano na podstawie badań stabilności skoncentrowanych emulsji napojowych.

Tabela 1. Wpływ ilości gumy ghatti na stabilność emulsji napojowych

Ilość emulgatora [%]	Indeks (R)		Zmętnienie (O)		Wielkość kuleczek olejowych [m]	Indeks dyspersji	Stabilność emulsji po 12 tyg.
	0 tyg.	12 tyg.	0 tyg.	12 tyg.			
10	0,38 ^c	0,42 ^d	0,75 ^d	0,70 ^d	1,13	2,7	+
8	0,37 ^c	0,39 ^c	0,72 ^d	0,70 ^d	0,97	2,4	+
6	0,28 ^b	0,34 ^b	0,69 ^c	0,60 ^c	0,72	2,3	+
4	0,20 ^a	0,22 ^a	0,38 ^a	0,38 ^a	0,44	1,2	+
2	0,24 ^{ab}	0,23 ^a	0,51 ^b	0,48 ^b	0,43	1,1	+

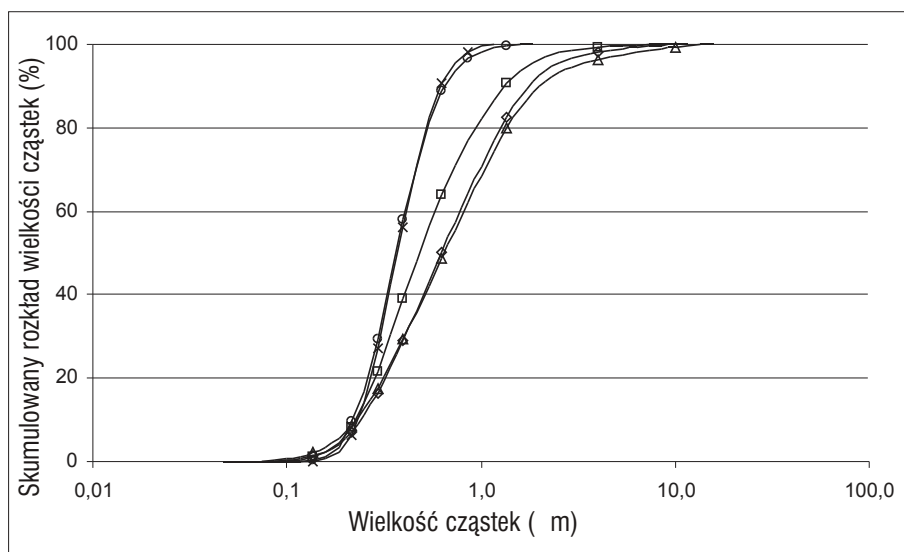
„+” – emulsja stabilna,

Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami w tej samej kolumnie różnią się między sobą statystycznie istotnie (= 0,05)

Tabela 2. Indeks wielkości cząstek fazy zdyspergowanej oraz stopień zmętnienia napojów otrzymanych z emulsji stabilizowanych gumą ghatti

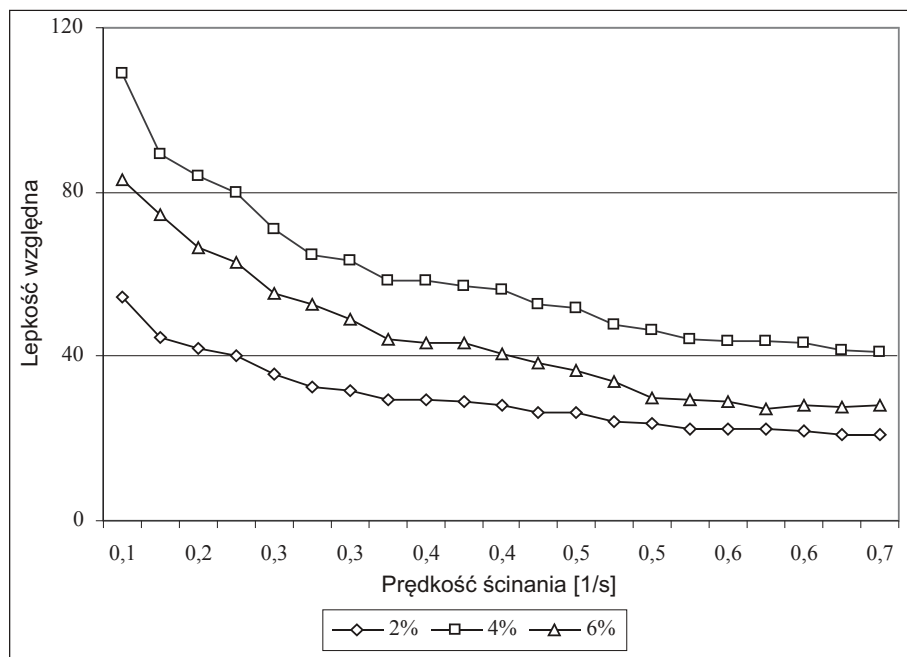
Dodatek gumy ghatti do emulsji [%]	Indeks wielkości cząstek (R)		Stopień zmętnienia (O)		Stabilność napojów po 12 tyg.
	0 tyg.	12 tyg.	0 tyg.	12 tyg.	
10	0,39 ^c	0,41 ^c	1,25 ^d	0,90 ^d	+
8	0,36 ^b	0,37 ^b	1,00 ^c	0,84 ^c	+
6	0,43 ^d	0,45 ^d	1,28 ^d	1,00 ^d	+
4	0,24 ^a	0,26 ^a	0,74 ^b	0,70 ^b	+
2	0,22 ^a	0,21 ^a	0,29 ^a	0,23 ^a	+

Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami w tej samej kolumnie różnią się między sobą statystycznie istotnie (= 0,05)



Rys.1. Skumulowany rozkład wielkości cząstek emulsji stabilizowanych gumą ghatti w ilości: –10%, –8%, –6%, O–4%, x–2%.

Pomimo, że obserwowano wysoki stopień stabilności wszystkich analizowanych próbek emulsji, to jednak zarówno wyniki pomiaru indeksu R jak również wielkości cząstek fazy zdyspergowanej metodą dyfrakcji laserowej pozwalają na przypuszczenie, że ustalając odpowiednią ilość dodatku gumy ghatti można zwiększyć stabilność emulsji. Stwierdzono, że obniżenie dodatku emulgatora w zakresie 10–4% spowodowało zmniejszenie średniej wielkości cząstek fazy zdyspergowanej $D_{[4,3]}$, dalsze obniżenie dodatku gumy ghatti nie powodowało istotnych zmian średniej wielkości kuleczek olejowych (tab. 1). Zgodnie ze stwierdzeniem Onsaarda i in. [16], jeśli wielkość kuleczek olejowych nie zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia emulgatora to ilość dodatku emulgatora jest dostateczna. Stąd 4% dodatek gumy ghatti wydaje się wystarczający do całkowitego pokrycia powierzchni kuleczek olejowych. Przebieg krzywych skumulowanego rozkładu wielkości cząstek (rys. 1) potwierdza, że obniżenie dodatku emulgatora do 4% przyczyniło się do poprawy stopnia zdyspergowania emulsji, dalsze obniżenie do 2% nie wpłynęło znacząco na stopień zdyspergowania emulsji. Opisane obserwacje pozwalają na przypuszczenie, że emulsje napojowe stabilizowane gumą ghatti w ilości 4–2% będą bardziej stabilne niż te otrzymane z dodatkiem 10–6% gumy ghatti.



Rys. 2. Wpływ stężenia gumy ghatti na lepkość względną emulsji napojowych.

Lepkość składowych faz emulsji ma istotny wpływ na jej stabilność, z drugiej strony na podstawie pomiarów lepkości można przewidywać stabilność emulsji. Lepkość względna emulsji w dużym stopniu uzależniona jest od wielkości kuleczek olejowych oraz od interakcji pomiędzy nimi [21, 17]. Analiza danych przedstawionych na rysunku 2 pozwala na stwierdzenie, że większa względna lepkość emulsji z 4% dodatkiem gumy ghatti niż emulsji z 6% dodatkiem może być związana ze zmniejszeniem się wielkości kuleczek olejowych wraz z obniżeniem ilości dodatku emulgatora. Podobnie Buffo i in. [1] badając cechy reologiczne emulsji napojowych stabilizowanych gumą arabską wykazali, że emulsje zawierające mniejsze cząstki fazy zdyspergowanej charakteryzowały się większą lepkością i jednocześnie stabilnością.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników pomiarów wielkości kuleczek olejowych oraz wyników testu przechowalniczego stwierdzono, że guma ghatti tworzy stabilne, co najmniej przez trzy miesiące, emulsje napojowe. Wykazano, że stabilność emulsji z dodatkiem gumy ghatti zależy od ilości emulgatora. Bardziej stabilne emulsje otrzymano stosując dodatek gumy ghatti w ilości 2–4% niż dodatek 6–10%. Jest to duża zaleta gumy ghatti, gdyż do utworzenia stabilnych emulsji wymagana jest znacznie mniejsza jej ilość niż gumy arabskiej lub skrobi modyfikowanej. Zgodnie z danymi literaturowymi guma arabska i skrobia modyfikowana (oktenylobursztynian skrobi) są zazwyczaj stosowane jako emulgator emulsji napojowych w stężeniach przekraczających 10% [23, 13].

LITERATURA

- [1] Buffo R.A., Reineccius G.A.: Beverage emulsions and the utilization of gum acacia as emulsifier/stabilizer, *Perfumer&Flavorist* 2000, 25, 24-44.
- [2] Buffo R.A., Reineccius G.A., Oehlert G.W.: Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions, *Food Hydrocolloids* 2001, 15, 53-66.
- [3] Buffo R.A., Reineccius G.A.: Modelling the rheology of concentrated beverage emulsions, *J. Food Eng.*, 2002, 51, 267-272.
- [4] Chanamai R., McClements D. J.: Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration, *Colloids and Surfaces A*. 2000, 172, 79-86.
- [5] Chanamai R., McClements D. J.: Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch, 2001, *J. Food Sci.* 66 (3), 457-463.
- [6] Chanamai R., McClements D.J.: Comparison of gum arabic, modified starch and whey protein isolate as emulsifiers: influence of pH, CaCl₂ and temperature, *J. Food Sci.* 2002, 67, 1, 120-125.
- [7] Elwell M. W., Roberts R. F.: Effect of homogenization and surfactant type on the exchange of oil between emulsion droplets, *Food Hydrocolloids*, Coupland 2004, 18, 413-418.
- [8] Garti N.: Hydrocolloids as emulsifying agents for oil-in-water emulsions. *J. Dispersion Sci. and Techn.* 1999d, 20 (1&2), 327-355.
- [9] Huang X., Kakuda Y., Cui W.: Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity, *Food Hydrocolloids*, 2001, 15, 533-542.
- [10] Kaufman V. R., Garti N.: Effect of cloudy agents on the stability and opacity of cloudy emulsions for soft drinks, *J. Food Technol.* 1984, 19, 255-261.
- [11] Kim Y.D., Morr C.V., Scherz T.W.: Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Liquid oil emulsion particles, *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44, 1308-1313.

- [12] Klinkesorn U., Sophanodora P., Chinachoti P., McClements D.J.: Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin, *Food Research International*, 2004, 37, 851-859.
- [13] Leroux J., Langendorff V., Schick G., Vaishnav V., Mazoyer J.: Emulsion stabilizing of pectin, *Food Hydrocolloids*, 2003, 17, 455-462.
- [14] Macrae R., Robinson R.K., Sadler M.J.: *Encyclopaedia of food science, Food Techn. and Nutr. Furmigrants – Malnutrition*, Academic Press, 1993, 4, 2267-2271.
- [15] McClements D.J., Coupland J.N.: Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy, *Colloids and Surface A*, 1996, 117, 161-170.
- [16] Onsaard E., Vittayanont M., Srigam S., McClements D.J.: Comparison of properties of oil-in-water emulsions stabilized by coconut cream proteins with those stabilized by whey protein isolate, *Food Research International*, 2006, 39, 78-86.
- [17] Quemada D., Berli C.: Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modelling, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 98, 51-85.
- [18] Reineccius G.: *Source Book of Flavors*, Chapman & Hall, New York, London, 1994, 572-577, 718-720.
- [19] Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K.: *Kompendium dodatków do żywności*, Hortimex, Konin, 2003, 200.
- [20] Tan Ch.-T., Holmes J.W.: *Stability of beverage flavor emulsions*, *Perfumer&Flavorist*, 1988 13, 23-41.
- [21] Tadros Th.F. (1994): *Fundamental principles of emulsion rheology and their applications*, *Colloids and Surfaces*, 1994, 91, 39-55.
- [22] Tischer C.A., Iacomini M., Wagner R., Gorin P.A.J.: New structural features of the polysaccharide from gum ghatti (*Anogeissus latifolia*), *Carbohydrate Research*, 2002, 337, 2205-2210.
- [23] Turbiano P.C.: The role of specialty food starches in flavor emulsions, *American Chemical Society Symposium Series*, 1995, 610, 199-209.

STABILITY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BEVERAGE EMULSIONS WITH ADDITIVE OF GHATTI GUM

SUMMARY

The influence of ghatti concentration (2 – 10 wt%) on the stability and rheology of beverage emulsions was studied. The stability of emulsions was determined by turbidimetric method (the droplet size index of dispersed phase and opacity) and laser scattering method. Storage test of emulsions and beverages was carried out for 12 weeks. The relative viscosity of the emulsions was determined. It was found that ghatti gum forms beverage emulsions which are stable for three months or more. The emulsions containing smaller droplets demonstrated larger relative viscosity and stability. More stable emulsions were obtained by using ghatti gum in amount 2 – 4 % in comparison to those obtained for 6 – 10%.