

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

WPŁYW CIŚNIENIA HOMOGENIZACJI NA STABILNOŚĆ EMULSJI NAPOJOWYCH Z DODATKIEM SKROBII MODYFIKOWANEJ®

Celem pracy było określenie wpływu parametrów homogenizacji na stabilność emulsji napojowych. Jako emulgator i zarazem stabilizator emulsji zastosowano skrobię modyfikowaną hydrofobowo. Stabilność emulsji określano na podstawie charakterystyki wielkości cząstek fazy zdyspergowanej, wyników pomiaru czasu załamania emulsji jak również metodą światła wstecznie rozproszonego. Uzyskane wyniki mają ogromne znaczenie techniczno-praktyczne.

Słowa kluczowe: emulsje napojowe, homogenizacja, stabilność, skrobia modyfikowana

WSTĘP

Emulsje aromatów stosowane w przemysłowej produkcji napojów bezalkoholowych należą do emulsji typu olej w wodzie [Tan & Holmes 1988]. Produkowane są w formie skoncentrowanej, a następnie rozcieńczane w roztworze cukru w celu otrzymania napoju. Emulsje w formie skoncentrowanej oraz napoje z nich otrzymane powinny charakteryzować się wysokim stopniem stabilności [Buffo & Reineccius 2002]. Rolę emulgatorów i zarazem stabilizatorów tych emulsji mogą pełnić hydrokoloidy [Chanami & McClements 2001]. Najczęściej stosowanym w przemyśle napojów bezalkoholowych hydrokoloidem jest guma arabska [Dickinson 2003]. Dobrym zamiennikiem gumy arabskiej może być hydrofobowo modyfikowana skrobia, otrzymywana poprzez wprowadzenie do bocznych łańcuchów skrobi grup lipofilowych w reakcji z bezwodnikiem kwasu 1-oktenylo bursztynowego [Reineccius 1991].

Emulsje napojowe podobnie jak inne emulsje stosowane w technologii żywności zaliczane są do układów termodynamicznie niestabilnych, wykazujących tendencje do samorzutnego rozdzielenia się faz [McClements 1999]. Niestabilność emulsji jest wynikiem zarówno zwiększania wielkości cząstek fazy zdyspergowanej jak i migracji cząstek prowadzącej do śmietankowania lub sedymentacji [Buffo & Reineccius 2000, Huang i in. 2001, Coupland & McClements 2001]. Ograniczenie tempa procesów destabilizujących emulsje można osiągnąć poprzez właściwy dobór emulgatora, zminimalizowanie różnic w gęstości faz, zwiększenie lepkości fazy ciągłej jak również poprzez uzyskanie odpowiedniego stopnia dyspersji [McClements & Coupland 1996, Horne & Hemar 1998, Krog 1998, Chanami & McClements 2001].

Jedną z operacji technologicznych przygotowania emulsji napojowych jest homogenizacja ciśnieniowa. Parametry procesu homogenizacji mają istotny wpływ na stopień zdyspergowania emulsji a tym samym na jej stabilność [Burgaud i in. 1990, Floury i in. 2000, Elwoll i in. 2004].

Celem pracy było ustalenie ciśnienia homogenizacji (ciśnienie na pierwszym i drugim stopniu), przy którym emulsje napojowe uzyskują największą stabilność.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano: modyfikowaną skrobię (Purity Gum 2000) firmy National Starch and Chemical, 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%, skrobia modyfikowana

12%, 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 ciśnienia w zakresie od 100 do 300 barów, na drugim stopniu zastosowano trzy warianty ciśnień: zredukowano ciśnienie do 1/2 lub 1/3 wartości ciśnienia panującego na pierwszym stopniu lub stosowano taką samą wartość ciśnienia jak na 1. stopniu.

Oznaczenie wielkości cząstek fazy zdyspergowanej

Średnią wielkość cząstek fazy rozproszonej emulsji wyznaczano stosując mikroskop optyczny Studar Lab, połączony z kamerą video Oscar-35 firmy Mintron. Kroplę emulsji umieszczano na szkiełku podstawowym mikroskopu i obserwowano przy powiększeniu 1000×. Obraz emulsji uzyskiwano przy użyciu programów komputerowych Muliscan v 6.08 firmy Scanning Systems and Mocha v 1.2.10 firmy Jadel Scientific.

Oznaczenie stabilności emulsji metodą turbidymetryczną

Przed pomiarem absorbancji każdą próbkę emulsji rozcieńczano w stosunku 1 do 1000. Wykonywano pomiary absorbancji przy długości fali 400 i 800 nm, przy użyciu spektrofotometru Helios ̂ (Unicam). Ze stosunku absorbancji przy długościach fali 800 i 400 nm wyznaczano indeks wielkości cząstek R [Kaufman & Garti 1984].

Oznaczenie czasu załamania emulsji

W celu wyznaczenia czasu załamania się emulsji rozcieńczone próbki emulsji w 5% roztworze cukru przechowywano w 11 butelkach plastikowych (PET) w temperaturze pokojowej z dostępem światła dziennego. Pomiary absorbancji wykonano przy długości fali 500 nm, przy użyciu spektrofotometru Helios ̂ (Unicam). Roztwór cukru o stężeniu 5% użyto jako próbę ślepa. Próbkę pobierano z tego samego miejsca butelki 4 cm od dna, przez siedem kolejnych dni prowadzenia testu przechowalniczego. Do matematycznego opisu zależności absorbancji od czasu zastosowano logarytmiczny model pierwszego stopnia.

Model pierwszego stopnia scharakteryzowano zgodnie z równaniem:

$$\ln A = \ln A_0 - k_1 t, \quad (1)$$

gdzie: t – czas, A – absorbancja w czasie t , A_0 – absorbancja w czasie t_0 , k_1 – stała prędkości pierwszego rzędu.

Czas załamania się emulsji wyliczano z równania

$$A = 0,1 A_0 \text{ [Buffo et al., 2002]} \quad (2)$$

Oznaczenie stabilności emulsji metodą światła wstecznie rozproszonego

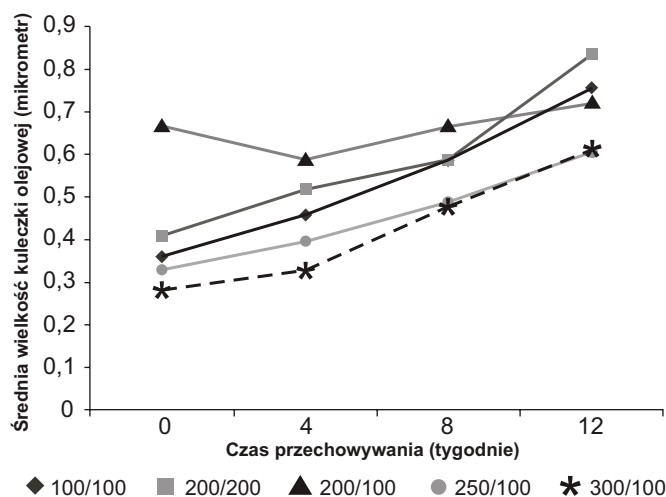
Stabilność emulsji oznaczano przy użyciu aparatu Turbiscan (Turbiscan Lab., Formulation) mierząc intensywność wstecznie rozproszonego światła monochromatycznego o długości fali $\lambda = 880 \text{ nm}$ w funkcji wysokości próbki emulsji. Próbkę emulsji umieszczano w cylindrycznych naczynkach o wysokości 60 mm i średnicy 16 mm, będących wyposażeniem aparatu Turbiscan, i przechowywano w temperaturze $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Pomiar intensywności światła wstecznie rozproszonego wykonywano codziennie przez tydzień. Wyniki podano w formie wykresów przedstawiających intensywność światła wstecznie rozproszonego w funkcji wysokości próbki emulsji. Analiza przebiegu krzywych procentowego udziału światła wstecznie rozproszonego dla kolejnych pomiarów pozwala na określenie rodzaju i intensywności procesów destabilizujących emulsję.

Analiza statystyczna wyników

Analizę statystyczną wyników opracowano, stosując jednoczynnikową analizę wariancji, wykorzystując program Statgraphics, firmy Graphics Corporation.

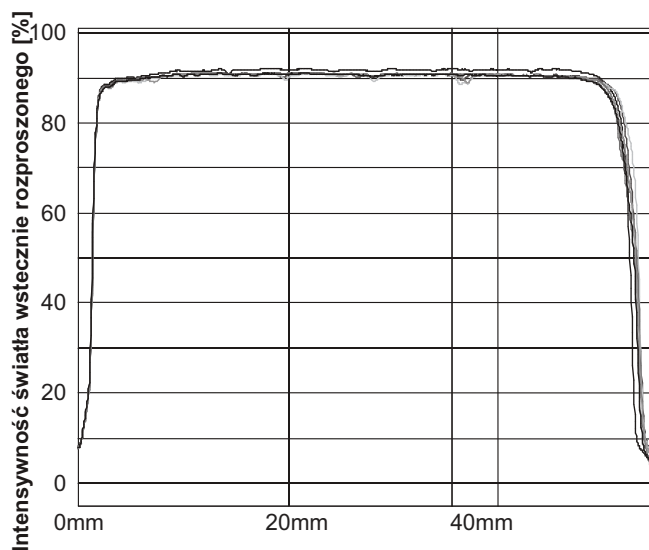
WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono średnie wartości wielkości cząstek fazy zdyspergowanej emulsji napojowych w zależności od zastosowanego ciśnienia homogenizacji. Wielkość cząstek mierzono bezpośrednio po otrzymaniu, następnie po 4, 8 i 12 tygodniach przechowywania. Zastosowane parametry homogenizacji pozwoliły na otrzymanie próbek emulsji zawierających kuleczki olejowe o średnich średnicach mniejszych niż $1 \mu\text{m}$. Zgodnie z danymi literaturowymi jest to jeden z głównych warunków uzyskania emulsji o zadawalającym stopniu stabilności [Buffo & Reineccius 2000]. Analizując wpływ ciśnienia na 1. stopniu homogenizacji stwierdzono, że zwiększenie ciśnienia z 200 do 250 i dalej do 300 barów spowodowało zmniejszenie średniej wielkości cząstek fazy zdyspergowanej. Po 12 tygodniach przechowywania najmniejszą średnią wielkością cząstek charakteryzowały się próbki emulsji homogenizowane przy ciśnieniu 250 lub 300 barów (rys. 1). Z kolei analizując wpływ wielkości ciśnienia na 2. stopniu homogenizacji porównano

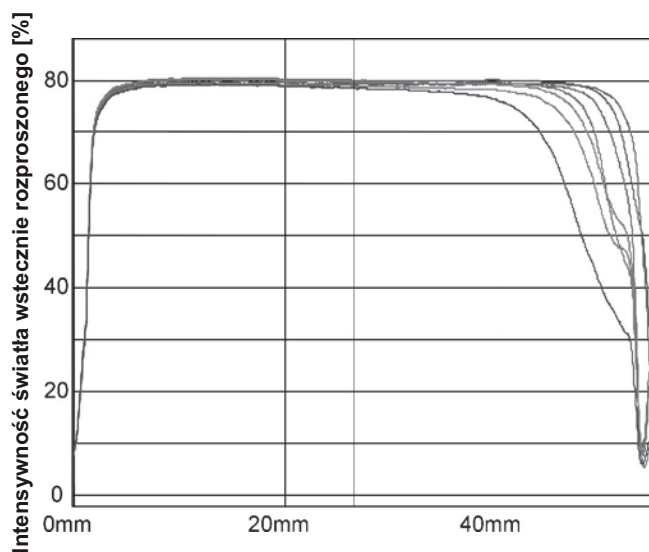


Rys. 1. Wpływ ciśnienia homogenizacji na wielkość kuleczek olejowych

wielkość kuleczek olejowych w emulsjach homogenizowanych przy ciśnieniach 200/200 i 200/100 barów. Stosując takie same ciśnienia na 1. i 2. stopniu homogenizacji otrzymano próbki emulsji o mniejszych kuleczkach olejowych niż w przypadku, gdy ciśnienie na drugim stopniu zredukowano do 1/2 wartości ciśnienia na 1. stopniu. Lecz po 12 tygodniach przechowywania w próbkach emulsji homogenizowanych pod ciśnieniem 200/200 barów kuleczki olejowe były większe w porównaniu z próbkami emulsji homogenizowanymi pod ciśnieniem 200/100 barów (rys. 1). Zatem redukcja ciśnienia na drugim stopniu homogenizacji przyczyniła się do ograniczenia przyrostu wielkości cząstek w czasie przechowywania emulsji, a tym samym procesów destabilizujących emulsję tj. flokulacja czy koalescencja. Potwierdzeniem tego są wyniki pomiaru stabilności emulsji metodą światła wstecznie rozproszonego (rys. 2a i 2b). Analizując dane dla emulsji homogenizowanej pod ciśnieniem 200/200 barów, przedstawione na rysunku 2b, odnotowano, że krzywe, dla kolejnych pomiarów, procentowego udziału światła wstecznie rozproszonego



Rys. 2a. Intensywność światła wstecznie rozproszonego w próbce emulsji homogenizowanej przy ciśnieniu 200/100 barów



Rys. 2b. Intensywność światła wstecznie rozproszonego w próbce emulsji homogenizowanej przy ciśnieniu 200/200 barów

w górnej części naczynka nie pokrywały się. Stwierdzono spadek intensywności światła wstecznie rozproszonego spowodowany spadkiem koncentracji kuleczek olejowych w tej części naczynka. Zgodnie z danymi literaturowymi [Chanami & McClements 2000] zjawisko to można tłumaczyć rozpoczęciem się w emulsji procesu flokulacji i/lub sedymentacji. W przypadku emulsji homogenizowanych pod ciśnieniem 200/100 barów krzywe procentowego udziału światła wstecznie rozproszonego dla kolejnych pomiarów pokrywały się, tylko niewielkie zmiany w przebiegu krzywych można zauważyć w środkowej części wykresu. Emulsja ta była bardziej stabilna w porównaniu z próbką homogenizowaną przy ciśnieniach równych na 1. i 2. stopniu. Podczas homogenizacji dwustopniowej kuleczki olejowe po przejściu przez pierwszy zawór homogenizujący mają wprawdzie zredukowane rozmiary, ale wykazują tendencję do wtórnej agregacji, co jest związane m.in. ze wzrostem lepkości emulsji. Powstałe agregaty kuleczek olejowych są rozbijane w drugim zaworze homogenizującym, a proces ten jest bardziej efektywny, gdy zawór drugi pracuje pod zredukowanym ciśnieniem. Badając emulsje stabilizowane gumą arabską stwierdzono, że szczególnie korzystnym rozwiązaniem jest redukcja ciśnienia do 1/3 ciśnienia panującego na 1. stopniu homogenizacji [Dłużewska & Leszczyński 2005].

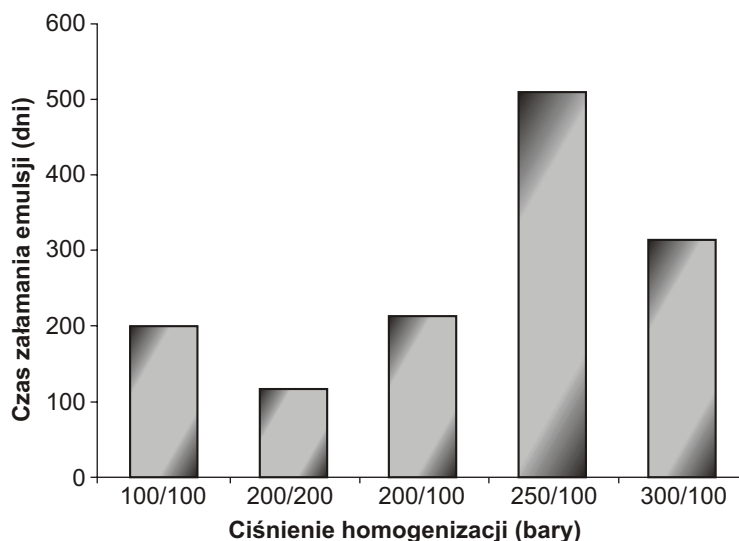
Indeks wielkości cząstek R, wyznaczony metodą turbidymetryczną, może być również wskaźnikiem stabilności emulsji. Im mniejsze są kuleczki olejowe emulsji tym wartość indeksu jest mniejsza, a emulsja bardziej stabilna [Kaufman & Garti 1984]. W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiaru indeksu wielkości cząstek. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ciśnienia na 1. stopniu homogenizacji wartość indeksu zmniejszała się. Zależność tą stwierdzono zarówno badając emulsje bezpośrednio po otrzymaniu jak i po 12 tygodniach przechowywania. Biorąc pod uwagę wyniki pomiaru indeksu R stwierdzono, że spośród analizowanych próbek emulsji najbardziej stabilne były te próbki, które homogenizowano przy ciśnieniu 250-300 barów na 1. stopniu i 100 barów na drugim stopniu homogenizacji.

Tabela 1. Indeks wielkości cząstek fazy zdyspergowanej emulsji napojowych

Ciśnienie homogenizacji (bary)	Indeks wielkości cząstek R			
	0 tyg.	po 4 tyg.	po 8 tyg.	po 12 tyg.
100/100	0,40 ^c	0,56 ^c	0,61 ^e	0,71 ^c
200/200	0,34 ^b	0,41 ^b	0,50 ^c	0,70 ^c
200/100	0,39 ^c	0,50 ^c	0,57 ^d	0,62 ^b
250/100	0,33 ^b	0,39 ^b	0,44 ^b	0,55 ^a
300/100	0,23 ^a	0,24 ^a	0,38 ^a	0,57 ^a

a – e – wartości średnie oznaczone różnymi indeksami w tej samej kolumnie różnią się między sobą statystycznie istotnie ($\alpha=0,05$)

Potwierdzeniem powyższego stwierdzenia są wyniki pomiaru czasu załamania emulsji (rys. 3). Najdłuższym czasem załamania emulsji charakteryzowała się próbka homogenizowana przy ciśnieniu 250/100 barów. Czas ten wynosił ok. 510 dni. Analiza danych przedstawionych na rysunku 3. pozwala również na stwierdzenie, że redukcja ciśnienia na drugim stopniu homogenizacji umożliwia



Rys. 3. Wpływ ciśnienia homogenizacji na stabilność emulsji napojowych

otrzymanie bardziej stabilnych emulsji. Czas załamania emulsji homogenizowanej pod ciśnieniem 200/200 barów wynosił 117 dni, natomiast emulsji homogenizowanej pod ciśnieniem 200/100 barów był prawie dwukrotnie dłuższy i wynosił 214 dni.

PODSUMOWANIE

Biorąc pod uwagę zarówno stopień zdyspergowania emulsji jak również czas załamania emulsji i jej stabilność wyznaczoną metodą światła wstecznie rozproszonego stwierdzono, że wraz ze wzrostem ciśnienia na 1. stopniu homogenizacji stabilność emulsji wzrasta. Redukcja ciśnienia na drugim stopniu homogenizacji również powodowała wzrost stabilności emulsji. Najlepszym spośród analizowanych wariantów homogenizacji emulsji okazał się wariant, w którym na 1. stopniu homogenizacji zastosowano ciśnienie rzędu 250-300 barów, a na 2. stopniu ciśnienie zredukowano do 100 barów.

Zastosowanie uzyskanych wyników badań w skali przemysłowej wymaga przeprowadzenia wcześniejszych badań w skali półtechnicznej.

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., Influence of time-temperature treatments on the emulsifying properties of gum acacia in beverage emulsions. *J. Food Engineering*, 2002, 51, 341-345.
- [3] Burgaud I., Dickinson E., Nelson P.V., An improved high-pressure homogenizer for making fine emulsions on a small scale. *J. Food Sci. and Technol.*, 1990, 25, 39-46.
- [4] Chanamai R., McClements D.J., Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, 225, 214-218.

- [5] Chanamai R., McClements D.J., Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch. *J. Food Sci.*, 2001, 66, 457-463.
- [6] Coupland J.N., McClements D.J., Droplet size determination in food emulsions: comparison of ultrasonic and light scattering methods. *J. Food Engineering*, 2001, 50, 117-120.
- [7] Dickinson E., Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed system. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17, 25-39.
- [8] Dłużewska E., Leszczyński K., Effect of homogenisation pressure and some hydrocolloids on beverage stability. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005, 14/55, 3, 293-298.
- [9] Elwell M.W., Roberts R.F., Coupland J.N., Effect of homogenization and surfactant type on the exchange of oil between emulsion droplets. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18, 413-418.
- [10] Floury J., Desrumaux A., Lardieres J., Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. *Innovative Food Sci. & Emerging Technol.*, 2000, 1, 127-134.
- [11] Horne D.S., Hermar Y., Light scattering and rheological studies of emulsion system. In: *Emulsifiers. Functionality and applications*. K. Berger, R.J. Hamilton (eds), SCI, London, 1998, pp 14-18.
- [12] Huang X., Kakuda Y., Cui W., Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 2001, 15, 533-542.
- [13] Krog N., Food emulsions. In: *Emulsifiers. Functionality and applications*. K. Berger, R.J. Hamilton (eds), SCI, London, 1998, pp 1-4.
- [14] 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.
- [15] McClements D.J., Coupland J.N., Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy. *Colloids and Surfaces*, 1996, 117, 161-170.
- [16] McClements D.J., *Emulsion stability. Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques*. CRC Press LLC, 1999.
- [17] Reineccius G. A., Carbohydrates for flavor encapsulation, *Food Technology*, 1991, 45(3): 144 - 146.
- [18] Tan C-T., Holmes J.W., Stability of beverage flavor emulsions. *Perfumer & Flavorist*, 1988, 13, 23-41.

EFFECT OF HOMOGENISATION PRESSURE ON THE STABILITY OF BEVERAGE EMULSIONS WITH ADDITION OF MODIFIED STARCH

SUMMARY

The aim of this study was to evaluate the effect of homogenization parameters on the stability of beverage emulsions. Hydrophobically modified starch was applied to emulsify and stabilize the emulsion. The stability was determined on the basis of the characteristics of particle size of dispersed phase and the results of time to breakage of emulsion and by measuring changes in the intensity of backscattered light from the emulsion with height. The results obtained have great technological weight.

Keywords: *beverage emulsion, homogenization, stability, modified starch*