

MAŁGORZATA KOWALSKA, AGNIESZKA GÓRECKA,
KRZYSZTOF ŚMIECHOWSKI, KRZYSZTOF KRYGIER

FIZYCZNA STABILNOŚĆ EMULSJI NISKOTŁUSZCZOWEJ W ZALEŻNOŚCI OD ZASTOSOWANYCH HYDROKOLOIDÓW

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu wielkości dodatku, rodzaju oraz układu zastosowanych hydrokolidów na stabilność niskotłuszczowych emulsji majonezowych. Przebadano pięć emulsji niskotłuszczowych różniących się ilością i rodzajem użytego hydrokoloidu. Wielkość cząstek emulsji oznaczono w spektrometrze laserowym. Pomiar lepkości pozornej emulsji wykonywano przy użyciu reometru rotacyjnego. Otrzymane wyniki wskazują na brak znaczącego wzrostu współczynnika dyspersji kuleczek tłuszczu w emulsjach w czasie ich przechowywania oraz brak znaczącego wzrostu średniej wielkości cząstek tłuszczu, co świadczy o tym, że niskotłuszczowe emulsje zawierające odpowiednio dobrane ilości i rodzaje hydrokolidów są stabilne w czasie ich przechowywania.

Słowa kluczowe: emulsja, lepkość, wielkość cząstek emulsji, hydrokoloidy

Wprowadzenie

Wysokie spożycie tłuszczu w krajach Unii Europejskiej przyczynia się do rozwoju wielu chorób, m.in. otyłości, chorób układu krążenia i chorób nowotworowych. Równolegle obserwuje się wzrost zainteresowania konsumentów żywnością niskotłuszczową, która przez amerykańską organizację Food and Drug Administration jest uznana za żywność funkcjonalną, ze względu na redukcję ryzyka wystąpienia ww. chorób.

Jednym z produktów, który ma swój niskotłuszczowy odpowiednik jest majonez. Majonez tradycyjny zawiera ok. 80% oleju roślinnego, a także żółtko jaja kurzego będące znaczącym źródłem cholesterolu. Redukcja zawartości tłuszczu lub całkowita jego eliminacja z produktu realizowana jest przez wprowadzenie do żywności nowych

Dr inż. M. Kowalska, dr hab. K. Śmiechowski, prof. PR, Wydział Materialoznawstwa i Technologii Obuwia, Politechnika Radomska, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom, mgr inż. A. Górecka, prof. dr hab. K. Krygier, Wydz. Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, 02-787 Warszawa, ul. Nowoursynowska 156C

składników, tzw. zamienników tłuszczu. Wśród zamienników węglowodanowych dużą grupę stanowią skrobie modyfikowane. Skrobie w formie natywnej mają ograniczone zastosowanie w przemyśle spożywczym. Nadanie im odpowiednich cech osiąga się przeprowadzając modyfikacje. Również często stosuje się do produkcji niskotłuszczowych emulsji gumę ksantanową i guar ze względu na ich bardzo dobre właściwości teksturotwórcze [2, 3, 5, 7, 10].

W przypadku emulsji bardzo ważnym zagadnieniem jest ich stabilność fizyczna podczas przechowywania. Emulsje często wykazują niestabilność koloidalną. Typowymi zjawiskami świadczącymi o ich niestabilności są flokulacja i koalescencja. Flokulacja jest to powstawanie dużych skupisk cząstek (agregacja cząstek), ale każda cząstka zachowuje swój film (otoczkę). Flokulacja może prowadzić do koalescencji – zlewania się cząstek fazy rozproszonej, a więc powstawania pojedynczych, nowych, większych cząstek [1, 6].

Jakość i stabilność emulsji w znacznej mierze uwarunkowana jest wielkością cząstek tłuszczu i ich rozkładem w emulsji. Na ww. cechy emulsji wpływ ma kilka czynników, m.in. bardzo dużą rolę odgrywają parametry homogenizacji, ale także właściwości fazy wodnej - jej skład oraz lepkość [4].

Pomiaru wielkości cząstek można dokonać za pomocą kilku metod. Obecnie jednak największe znaczenie mają metody polegające na pomiarze ekstynkcji bądź rozproszenia światła. W tym przypadku jest możliwe w krótkim czasie dokonanie wielokrotnego pomiaru występującego zjawiska, co znacznie podwyższa dokładność otrzymanych wyników. Szczególnie dynamiczny rozwój obserwuje się w odniesieniu do urządzeń pracujących na zasadzie ugięcia i rozproszenia światła laserowego [8, 9].

Celem pracy było określenie wpływu wielkości dodatku, rodzaju oraz układu zastosowanych hydrokolidów na stabilność niskotłuszczowych emulsji majonezowych.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły niskotłuszczowe emulsje majonezowe zawierające następujące hydrokoloidy:

- hydroksypropylofosforan diskrobiowy (HFD) – Ultra-Tex 2000 firmy National Starch & Chemical - skrobia instant z kukurydzy woskowej stosowana m.in. do produkcji sosów metodą na zimno. Zalecany dodatek do produktów płynnych to 2-5%. Lepkość jej wodnego roztworu oznaczona wiskografem Brabendera wynosi: 1400 BU min (B113TR: 4,6% skrobi, 30°C + 10 min, pH 3), 1200 BU min (B113TR: 4,6% skrobi, 95°C, pH 3);
- sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego (OSA) - N-Creamer 46 firmy National Starch & Chemical - skrobia instant z kukurydzy woskowej stosowana m.in. do produkcji sosów metodą na zimno. Nie ma właściwości silnie zagęszczających, podnoszących lepkość układu, ale jest szczególnie polecana do emulsji typu o/w ze

- względu na jej bardzo dobre właściwości emulgujące i stabilizujące tego typu układy. Zalecany dodatek zapewniający otrzymanie stabilnej emulsji to 0,5–2,5%;
- guma ksantanowa - masa cząsteczkowa ok. $100 \cdot 10^4$ Da;
 - guma guar - masa cząsteczkowa $50 \cdot 10^3$ – $800 \cdot 10^3$ Da.

Skład recepturowy niskotłuszczowych (5% tłuszczu) emulsji majonezowych (tab.1) opracowano na podstawie specyfikacji poszczególnych preparatów i danych z literatury.

Tabela 1

Skład niskotłuszczowych emulsji majonezowych [%].
Composition of low fat mayonnaise emulsions [%].

Składniki / Components	Skład procentowy / Percentage composition				
	emulsja 1 emulsion 1	emulsja 2 emulsion 2	emulsja 3 emulsion 3	emulsja 4 emulsion 4	emulsja 5 emulsion 5
Benzoosan sodu / Sodium benzoate	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Woda / Water	84,8	82,8	81,8	81,3	81,3
Ocet 12% / Vinegar 12%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cukier / Sugar	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sól / Salt	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Musztarda / Mustard	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Olej / Oil	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
HFD / Hydroxypropyl distarch phosphate	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0
OSA / Starch sodium octenyl succinate	-	-	1,0	1,0	1,0
Guma guar / Guar gum	-	-	-	0,5	-
Guma ksantanowa / Xsantan gum	-	-	-	-	0,5

Emulsje majonezowe otrzymywano w homogenizatorze próżniowym HP-1,5 firmy PT–Masz. Stosowano maksymalną prędkość obrotów homogenizatora równą 2825 obr./min, homogenizacja przebiegała przy zredukowanym o 24-48% ciśnieniu w stosunku do ciśnienia atmosferycznego, czas homogenizacji wynosił 1,5 min.

Wielkość cząstek tłuszczu w emulsji oznaczano w spektrometrze laserowym Mikrotrac FRA/UPA (produkcja Leed's & Northrup, USA). Oznaczanie wielkości cząstek wykonywano w ciągu 30 s. Na podstawie otrzymanych wyników wyliczano współczynnik dyspersji k.

$$k = a - b/c$$

gdzie: a – największa wielkość cząstki tłuszczu w 90% wszystkich cząstek,

b – największa wielkość cząstki tłuszczu w 10% wszystkich cząstek,

c – największa wielkość cząstki tłuszczu w 50% wszystkich cząstek.

Pomiar lepkości pozornej emulsji wykonywano przy użyciu reowiskozyometru Rheotest-2 Typ RV2 przy szybkości ścinania równej 0,3333 1/s.

Powyższe oznaczenia przeprowadzono po 24 h od wytworzenia emulsji. Po 4 tygodniach mierzono ponownie wielkość cząstek tłuszczu. Próbkę emulsji przechowywano w słoikach typu twist-off, bez dostępu światła, w temp. 25°C. Wykonano trzy serie pomiarów każdej emulsji.

Uzyskane wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji przy użyciu programu Statgraphics 5.0.

Wyniki i dyskusja

Niskotłuszczowe emulsje majonezowe wykazywały zróżnicowaną wielkość cząstek tłuszczu zarówno po 24 h od wytworzenia, jak i po 4 tygodniach testu przechowalniczego (tab. 2).

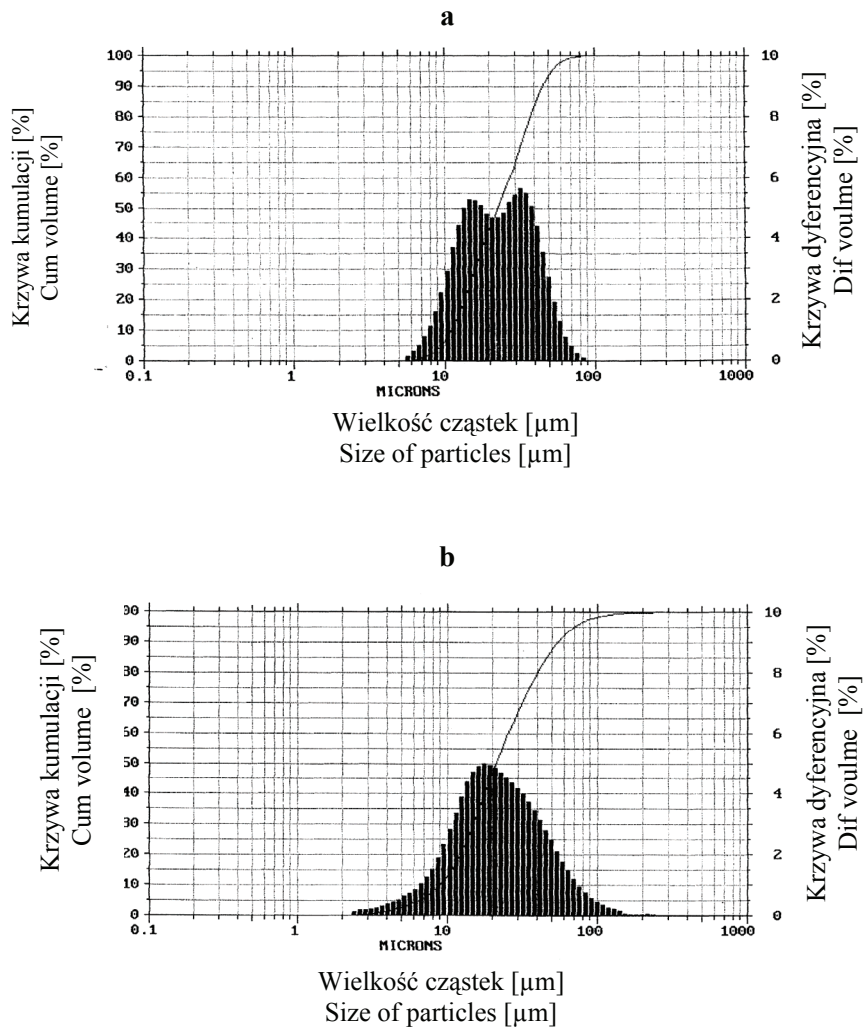
Tabela 2

Charakterystyka emulsji.
Description of emulsions.

Emulsja - dodatek hydrokoloidów Emulsion - hydrocolloids addition	Liczba frakcji Fraction number		Współczynnik dyspersji Dispersion index		Średnia wielkość cząstek tłuszczu [μm] Mean size of fat particle [μm]		Lepkość [Pa·s] Viscosity [Pa·s]
	po 24 h 24 h	po 4 tyg. 4 weeks	po 24 h 24 h	po 4 tyg. 4 weeks	po 24 h 24 h	po 4 tyg. 4 weeks	po 24 h 24 h
Emulsja 1 / Emulsion 1 HFD 3%	1	1	1,16 ^A	1,13 ^A	32,37 ^C	35,27 ^D	14,66 ^A
Emulsja 2 / Emulsion 2 HFD 5%	2	1	2,11 ^B	1,49 ^A	25,92 ^B	27,89 ^C	54,97 ^C
Emulsja 3 / Emulsion 3 HFD 5%, OSA 1%	3	3	3,76 ^C	3,48 ^B	18,58 ^A	21,98 ^A	40,31 ^B
Emulsja 4 / Emulsion 4 HFD 5%, OSA 1%, guar 0,5%	4	4	5,12 ^D	5,10 ^C	17,98 ^A	25,79 ^B	87,95 ^D
Emulsja 5 / Emulsion 5 HFD 5%, OSA 1%, ksantan 0,5%	1	2	1,46 ^A	1,29 ^A	36,46 ^D	39,00 ^E	234,53 ^E

Objaśnienie: / Explanatory note:

Wartości średnie badanych emulsji oznaczone tymi samymi literami nie różniły się statystycznie istotnie pomiędzy sobą. / The mean values of investigated emulsions which are designates by the same letters did not statistically significantly differ between each other.



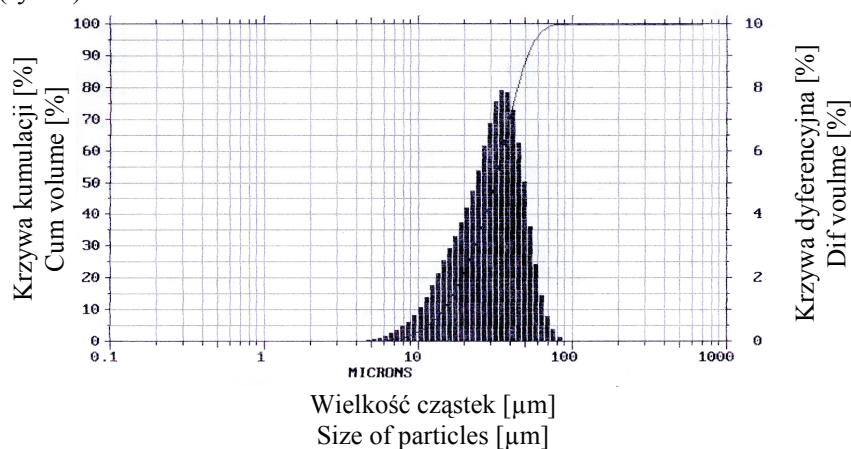
Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek niskotłuszczowej emulsji majonezowej nr 2 (5% HFD): a) po 24 h od wytworzenia, b) po 4 tygodniach od wytworzenia

Fig. 1. Distribution of particle size of low fat mayonnaise emulsion no. 2 (5% HFD): a) after 24 hours from making, b) after 4 weeks from making

Jako emulsję wyjściową potraktowano emulsję nr 2 z dodatkiem 5% hydroksypropylofosforanu diskrobiowego (HFD). Średnia wielkość cząstek tej emulsji po 24 h od wytworzenia wynosiła 25,92 μm , a po 4 tygodniach przechowywania wzrosła do 27,89 μm , czyli o ok. 2 μm . W tej emulsji 90% cząstek tłuszczu po 24 h od wytworzenia miało wielkość mniejszą niż 45,17 μm , a po 4 tygodniach – mniejszą niż 53,89 μm . Po 24 h od wytworzenia 50% cząstek tłuszczu miało wielkość mniejszą niż 22,82 μm , a po 4 tygo-

dniach – mniejszą niż 21,25 μm (rys. 1 a, b). W emulsji stwierdzono występowanie dwóch frakcji po 24 h i jednej frakcji po 4 tygodniach. Wartość współczynnika dyspersji świadczy o zróżnicowanych rozmiarach cząstek tłuszczu w emulsji. Im jego wartość jest większa tym cząstki tłuszczu są bardziej zróżnicowane pod względem wielkości, im mniejszy – tym cząstki tłuszczu są bardziej zbliżone do siebie pod względem wielkości. Współczynnik dyspersji emulsji z dodatkiem 5% HFD wynosił 2,11.

Emulsja nr 1 z dodatkiem 3% HFD charakteryzowała się wyższą średnią wielkością cząstek tłuszczu (32,37 μm) niż emulsja z dodatkiem 5% HFD. Emulsja ta charakteryzowała się niską lepkością – 14,66 Pa·s, co mogło sprzyjać szybkiemu łączeniu się cząstek tłuszczu zaraz po otrzymaniu emulsji, gdy w układzie zachodzą jeszcze bardzo intensywnie interakcje pomiędzy jego składnikami. Średnia wielkość cząstek tłuszczu tej emulsji po 4 tygodniach wzrosła do 35,27 μm , czyli o ok. 3 μm . W tym przypadku 90% cząstek tłuszczu po 24 h od wytworzenia miało wielkość mniejszą niż 51,17 μm , a po 4 tygodniach – mniejszą niż 54,98 μm . Po 24 h od wytworzenia 50% cząstek tłuszczu miało wielkość cząstek mniejszą niż 31,39 μm , a po 4 tygodniach – mniejszą niż 34,04 μm . W tej emulsji stwierdzono również występowanie tylko jednej frakcji cząstek tłuszczu zarówno po 24 h, jak i po 4 tygodniach od jej wytworzenia, a współczynnik dyspersji wynosił 1,16 po 24 h oraz 1,13 po 4 tygodniach od wytworzenia emulsji (rys. 2).

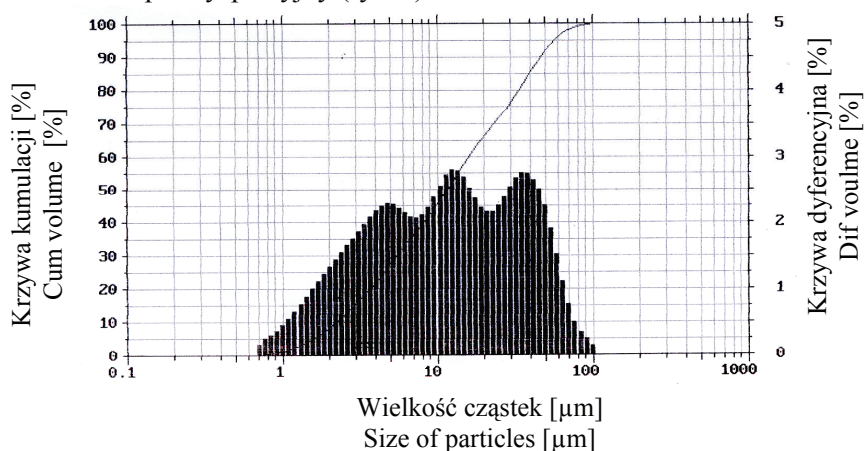


Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek niskotłuszczowej emulsji majonezowej nr 1 (3% HFD) po 24 h od wytworzenia

Fig. 2. Distribution of particle size of low fat mayonnaise emulsion no. 1 (3% HFD) after 24 hours from making

Średnia wielkość cząstek emulsji nr 3 z dodatkiem 5% HFD i 1% OSA była stosunkowo mała i wynosiła 18,58 μm po 24 h od wytworzenia. Wpływ na wielkość cząstek tłuszczu mógł mieć w tym przypadku dodatek skrobi - soli sodowej oktenylo-

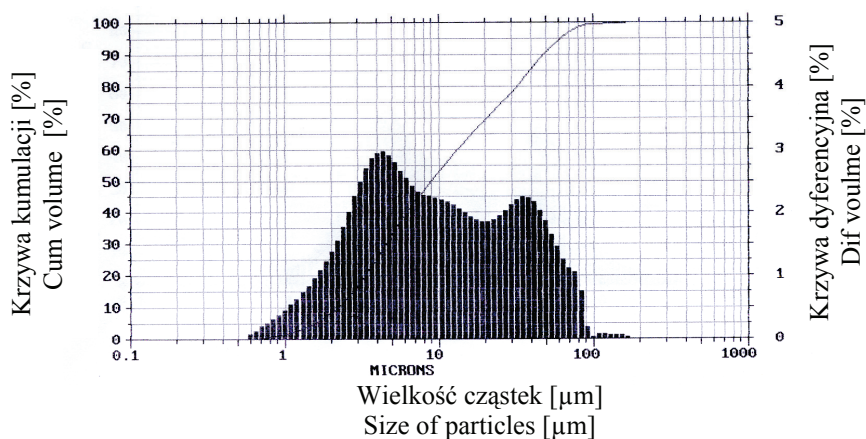
burdztynianu skrobiowego (OSA) - która ma właściwości emulgujące. Po 4 tygodniach przechowywania średnia wielkość cząstek wzrosła do 21,98 μm , czyli o ok. 3,5 μm . Po 24 h od wytworzenia 90% cząstek emulsji z dodatkiem 5% HFD i 1% OSA miało średnicę mniejszą niż 46,09 μm , a po 4 tygodniach – mniejszą niż 51,10 μm . Z kolei 50% cząstek tłuszczu miało średnicę mniejszą niż 11,66 μm , a po 4 tygodniach – mniejszą niż 13,90 μm . W emulsji stwierdzono występowanie 3 frakcji cząstek tłuszczu po 24 h i po 4 tygodniach od jej wytworzenia. Zatem można stwierdzić, że emulsja ta miała charakter polidispersyjny (rys. 3).



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek niskotłuszczowej emulsji majonezowej nr 3 (5% HFD, 1% OSA) po 24 h od wytworzenia.

Fig. 3. Distribution of particle size of low fat mayonnaise emulsion no. 3 (5% HFD, 1% OSA) after 24 hours from making.

Średnia wielkość cząstek emulsji nr 4 z dodatkiem 5% HFD, 1% OSA i 0,5% gumy guar wynosiła 17,98 μm . Po 4 tygodniach osiągnęła ona wartość 25,79 μm , czyli wzrosła o ok. 8 μm . Zatem emulsja z dodatkiem 5% HFD, 1% OSA i 0,5% gumy guar okazała się najmniej stabilna ze wszystkich. W emulsji tej 90% cząstek po 24 h od wytworzenia miało średnicę mniejszą niż 47,59 μm , natomiast po 4 tygodniach 90% cząstek tłuszczu miało średnicę mniejszą niż 61,80 μm . 50% cząstek tłuszczu po 24 h od wytworzenia miało średnicę mniejszą niż 8,87 μm , natomiast po 4 tygodniach 50% cząstek tłuszczu miało średnicę mniejszą niż 11,75 μm (rys. 4). Analiza tych wyników również wskazuje na niestabilność emulsji. W tej emulsji stwierdzono występowanie 4 frakcji cząstek tłuszczu zarówno po 24 h, jak i po 4 tygodniach od jej wytworzenia.

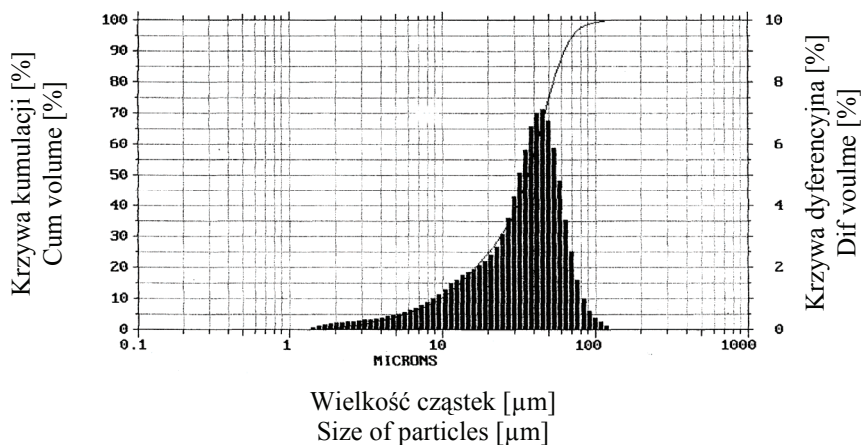


Rys. 4. Rozkład wielkości cząstek niskotłuszczowej emulsji majonezowej nr 4 (5%HFD, 1%OSA, 0,5% gumy guar) po 24 h od wytworzenia.

Fig. 4. Distribution of particle size of low fat mayonnaise emulsion no. 4 (5%HFD, 1%OSA, 0,5% gum guar) after 24 hours from making.

Największą średnią wielkość cząstek tłuszczu po 24 h od wytworzenia (36,46 μm) miała emulsja z dodatkiem 5% HFD, 1% OSA i 0,5% gumy ksantanowej. Emulsja ta charakteryzowała się również najwyższą lepkością – 234,53 Pa·s. W tym przypadku dużą średnią wielkość cząstek tłuszczu można tłumaczyć trudnościami związanymi ze zdyspergowaniem podczas procesu homogenizacji fazy olejowej w fazie wodnej o wysokiej lepkości. Niemniej jednak układ ten okazał się stabilny, gdyż po 4 tygodniach średnia wielkość cząstek tłuszczu wzrosła do 39,00 μm , czyli o ok. 2,5 μm . W układzie o tak wysokiej lepkości aglomeracja i koalescencja cząstek, mimo ich dużych rozmiarów, może być utrudniona. O wysokiej stabilności układu także świadczy fakt, że po 24 h od wytworzenia 90% cząstek tłuszczu miało średnicę mniejszą niż 62,37 μm , a po 4 tygodniach 90% cząstek miało średnicę mniejszą niż 63,15 μm , jak również, że po 24 h od wytworzenia 50% cząstek tłuszczu miało średnicę mniejszą niż 36,09 μm , a po 4 tygodniach – 38,89 μm .

W tej emulsji stwierdzono również występowanie 1 frakcji cząstek tłuszczu po 24 h i 2 frakcji po 4 tygodniach od jej wytworzenia. Wartość współczynnika dyspersji świadczy o zbliżonych rozmiarach cząstek tłuszczu w emulsji, wynosił on 1,46 po 24 h oraz 1,29 po 4 tygodniach od wytworzenia emulsji (rys. 5).



Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek niskotłuszczowej emulsji majonezowej nr 5 (5%HFD, 1%OSA, 0,5% gumy ksantan) po 24 h od wytworzenia.

Fig. 5. Distribution of particle size of low fat mayonnaise emulsion no. 5 (5%HFD, 1%OSA, 0,5% gum xantan) after 24 hours from making.

Wnioski

1. W badanych emulsjach stwierdzono brak znaczącego wzrostu średniej wielkości cząstek tłuszczu niskotłuszczowych emulsji majonezowych po 4 tygodniach przechowywania.
2. Nie stwierdzono znaczącego wzrostu współczynnika dyspersji kuleczek tłuszczu w emulsjach w czasie ich przechowywania, co świadczy o tym, że niskotłuszczowe emulsje zawierające odpowiednie dobrane ilości i rodzaj hydrokoloidów są stabilne w czasie ich przechowywania.
3. Emulsja z dodatkiem jedynie 3% hydroksypropylofosforanu diskrobiowego, charakteryzująca się najniższą lepkością wynoszącą 14,66 Pa·s, była stabilna w czasie jej przechowywania przez okres 4 tygodni w temp. 25°C.
4. Zbyt duża lepkość emulsji z dodatkiem 5% hydroksypropylofosforanu iskrobiowego, 1% soli sodowej oktenylobursztynianu skrobiowego i 0,5% gumy ksantanowej wynosząca 234,53 Pa·s, jak również zbyt mała lepkość emulsji z dodatkiem 3% hydroksypropylofosforanu diskrobiowego wynosząca 14,66 Pa·s sprzyja powstawaniu cząstek tłuszczu o stosunkowo dużej wielkości.
5. Najmniejszą średnicę cząstek tłuszczu, wynoszącą ok. $1,8 \cdot 10^{-5}$ m, niskotłuszczowych emulsji majonezowych wykazują te, w których składzie występuje dodatek 5% hydroksypropylofosforanu diskrobiowego i 1% soli sodowej oktenylobursztynianu skrobiowego.

Literatura

- [1] Chanamai R., McClements D.J.: Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. *J. Colloid Int. Sci.*, 2000, **225**, 214-218.
- [2] Guinard J.X., Mazzucchelli R.: The sensory perception of texture and mouthfeel. *Trends Food Sci. Technol.*, 1997, **8 (1)**, 1-6.
- [3] Kostyra E.: Zamienniki tłuszczu w serze Cheddar o obniżonej zawartości tłuszczu. *Żywność, Żywnienie a Zdrowie*, 1997, **2 (6)**, 151.
- [4] Langtona M., Jordanssona E., Altskär A., Sørensen C., Hermanssona A.: Microstructure and image analysis of mayonnaises. *Food Hydrocolloids*, 1999, **13** 113–125.
- [5] Pszczola E.D.: High technology. Taking ingredients to a new level. *Food Technol.*, 1997, **6**, 79-80.
- [6] Roland I., Piel G., Delattre L., Evrard B.: Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. *Int. J. Pharm.*, 2003, **263**, 85–94.
- [7] Schube V, Kaliszan E, Ratusz K.: Skrobie modyfikowane we wsadach owocowych, majonezach i dresingach. *Przem. Spoż.*, 2003, **3 (57)**, 22.
- [8] Śmiechowski K., Kowalska M.: Influence of pH on the particle size water emulsion for fiber leather. International Scientific Conference “Light Industry – Fibrous Materials”, Radom 2005.
- [9] Śmiechowski K., Szała J.: Wielkość i polidispersja emulsji środków natłuszczających na przykładzie wybranych produktów. *Przegl. Skórzany*, 1998, **12**, 8-11.
- [10] Tyszkiewicz I.: Zamienniki tłuszczu w technologii żywności o obniżonej energetyczności. *Przem. Spoż.*, 1992, **5/6 (46)**, 132.

PHYSICAL STABILITY OF LOW FAT EMULSION IN DEPENDENCE ON ADDED HYDROCOLLOIDS

Summary

The aim of this study was to determinate the influence of the size of added hydrocolloids and the composition of emulsions on the stability of low fat mayonnaise emulsion.

Five low fat emulsions were investigated. These emulsions contained different quantity of added hydrocolloids and contained different composition of hydrocolloids. The particle size of emulsion was determined by Laser Spectrometer. Apparent viscosity was determined by viscosimeter. (-) The results obtained in this study showed the lack of significant growth of dispersion index and lack of significant growth of average particle size of fat. This shows that low-fat emulsions which have adequately selected quantities and kinds of hydrocolloids are stability during storage.

Key words: emulsion, viscosity, particle size of emulsion, hydrocolloids 