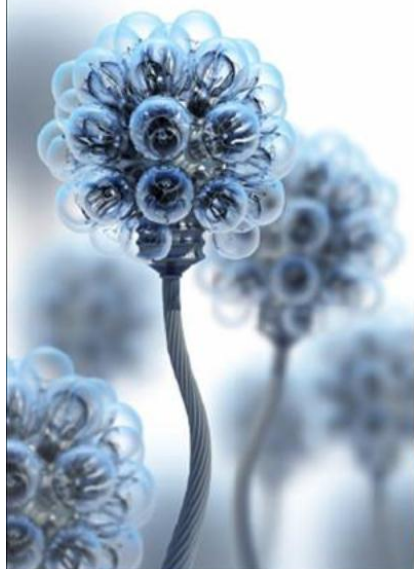




Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny

CHEMIA ŻYWNOSCI



Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

**Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35
71-270 Szczecin



ĆWICZENIE 11.

Emulsje i liczby charakterystyczne tłuszczów

Emulsją jest układ koloidalny, w którym ośrodek rozpraszający i substancja rozproszona jest cieczą a wielkość kropelek cieczy rozproszonej dochodzi nawet do 10^{-3} cm. Są to układy termodynamiczne nietrwałe i odnoszą się do układów dwóch nierozpuszczających się wzajemnie się cieczy. Emulsje łatwo ulegają koalescencji, czyli łączeniu się kropelek cieczy rozproszonej w większe krople. W celu zapobieżeniu koalescencji dodaje się emulgatorów.

Podstawowym warunkiem utworzenia emulsji w układzie dwóch cieczy jest całkowity brak lub bardzo mała ich wzajemna rozpuszczalność. Jeżeli napięcie międzyfazowe pomiędzy składnikami emulsji jest bardzo małe (ok. $0,1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$), to możliwy jest samorzutny proces emulgowania. Emulsję zdyspergowanego oleju (albo znanej substancji organicznej) w wodzie oznacza się krótko jako emulsję **O/W**. Odwrotnie emulsję zdyspergowanej wody w oleju oznacza się jako emulsję **W/O**. Typ utworzonej emulsji zależy od emulgatora. Działanie emulgatorów polega na zmniejszaniu międzyfazowego napięcia powierzchniowego pomiędzy kropelkami substancji rozproszonej a cieczy rozpraszającej.

Emulsje, będące układami termodynamicznie niestabilnymi, wraz z czasem podlegają proces rozdzielenia faz. Separacja faz jest końcowym efektem niestabilności emulsji, do której może zachodzić nawet latami, zależnie od mechanizmu destabilizacji. Wśród procesów destabilizacji emulsji wyróżniane są: śmietankowanie, flokulacja, sedymentacja, inwersja faz, koalescencja oraz oswaldowskie dojrzewanie emulsji.

Emulgatory

W emulsjach powierzchnia styku dwóch faz (niemieszających się składników) jest bardzo duża, więc układ może być trwały tylko w przypadku, gdy siły napięcia powierzchniowego między fazami będą bliskie zeru. W przypadku przeciwnym faza rozproszona w bardzo krótkim czasie łączy się w fazę ciągłą i emulsja rozdziela się na dwie fazy ciągłe (zjawisko zwane *koalescencją*). Tak w przyrodzie, jak i w emulsjach tworzonych przez człowieka w celu obniżenia napięcia powierzchniowego między fazami wykorzystuje się substancje trzecie, zwane emulgatorami, tenzydami, środkami powierzchniowo-czynnymi, które posiadają grupy zarówno hydrofilne, jak i lipofilne. Taka budowa powoduje, że umieszczają się one na granicy faz, jedną częścią "zanurzone" w fazie hydrofilowej a drugą w hydrofobowej (Rys. 1). Tworząc monomolekularną warstwę przyjmują na siebie "bycie granicą faz", a ponieważ ich powinowactwo do obu faz jest podobne, powodują praktycznie zanik napięcia powierzchniowego lub przynajmniej znaczne jego obniżenie i tym sposobem stabilizują emulsję. Powinowactwo emulgatora do fazy olejowej i fazy wodnej określa parametr **HLB** (**H**ydrophilic - **L**iophilic **B**alance). Wartość HLB, zależna głównie od budowy cząsteczki, a dokładniej od stosunku części hydrofilowej do hydrofobowej, określa, czy dany środek powierzchniowo-czynny stabilizuje lepiej emulsje O/W czy W/O. Umownie przyjęto skalę HLB w zakresie 1 - 40. Wartość 1 odnosi się do kwasu olejowego, wartość 40 do laurylosiarczanu sodowego. Emulgatory o HLB <10 pozwalają wytwarzać emulsje typu W/O (są lepiej rozpuszczalne w fazie niepolarniej, np. stearyniany

magnezu, wapnia). HLB powyżej 10 predysponuje emulgator do użycia w emulsji O/W (np. mydła sodowe i potasowe, trójetanoloamina i inne). Jedną z codziennie spotykanych emulsji jest mleko, w którym kropelki tłuszczu rozproszone są w roztworze wodnym soli sodu, wapnia i potasu. Rolę emulgatora, odgrywa białko kazeina.

Liczba HLB charakteryzuje się addytywnością, tzn. dla mieszaniny emulgatorów można ją obliczyć na podstawie wartości HLB poszczególnych składników i ich względnego udziału w mieszaninie.



Rys. 1. a) schemat budowy cząsteczki emulgatora, b) micela emulsji **W/O**

(<http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/ogolna/substancje/substancja.htm>)

Ponieważ mechanizm obniżania napięcia powierzchniowego polega na tworzeniu cienkiej, najczęściej monomolekularnej warstewki na granicy faz, emulgator dodany do emulsji tylko do pewnego stężenia wspomaga tworzenie i utrzymanie emulsji, dodany w nadmiernej ilości nie powoduje już obniżenia napięcia powierzchniowego i nie gromadzi się więcej na granicy faz tylko tworzy skupiska (micelle) w fazie ciągłej.

Stosowane są różne zasady podziału emulgatorów. Na przykład wg:

- pochodzenia: naturalne (lecytyna) i syntetyczne (estry glicerolu),
- ładunku w roztworze: kationowe, anionowe, niejonowe i amfolytyczne (Tab. 1),
- rozpuszczalności: w wodzie (hydrofilne), oleju (lipofilne)

Efektywność działania emulgatorów wspomagają stabilizatory (emulsji), które są zazwyczaj hydrofilnymi makrocząsteczkami, najczęściej hydrokoloidami. Mają one niewielką aktywność emulgującą, lecz tworząc makromolekularne usieciowanie w fazie wodnej zapobiegają migracji fazy olejowej i jej zlewaniu oraz wydzielaniu.

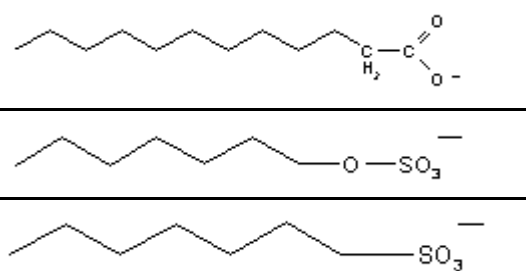
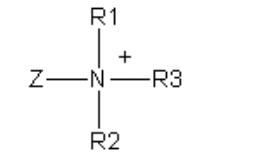
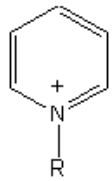
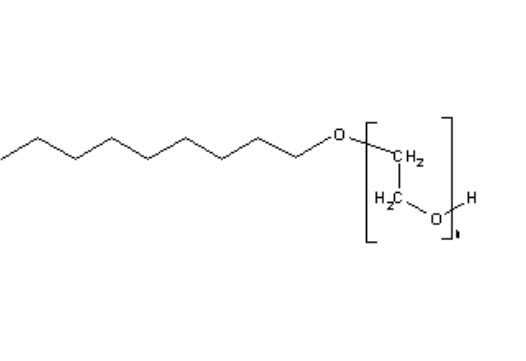
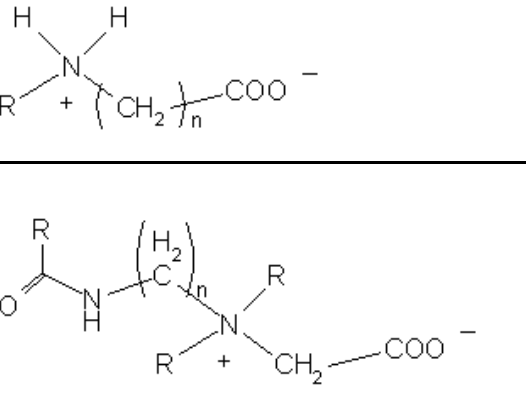
Mydła

Tłuszcze pod wpływem przegrzanej pary wodnej ulegają hydrolizie, dając glicerol i wolne kwasy tłuszczowe. Rozkład ten można również osiągnąć za pomocą hydrolizy zasadowej (KOH lub NaOH), z tym że otrzymuje się wówczas odpowiednie sole kwasów tłuszczowych nazywane mydłami, a sam proces nosi miano zmydlenia tłuszczu. Sole sodowe i potasowe kwasów tłuszczowych dobrze rozpuszczają się w wodzie, tworząc micelarne roztwory koloidowe. Sole metali dwuwartościowych (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}) są natomiast nierozpuszczalne (mydła nierozpuszczalne).

Mydła tworzą koloidy hydrofilowe lub hydrofobowe w zależności od środowiska. W roztworze wodnym grupy polarne (-COONa) skierowane są na zewnątrz, a podstawniki hydrofobowe (węglowodorowe) do wnętrza micelarnych kuleczek mydła. W rozpuszczalnikach organicznych układ tych grup jest odwrotny (micela odwrócona). Grupy hydrofilowe i hydrofobowe mydła ustawiają się zatem w charakterystyczny sposób na granicy faz i zmniejszają napięcie powierzchniowe.

Tabela. 1. Podział emulgatorów ze względu na charakter chemiczny

(<http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/ogolna/substancje/substancja.htm>)

Anionowe		Mydła (aniony kwasów tłuszczowych) aniony monoestrów kwasu siarkowego aniony alkilosulfonowe	
Kationowe	 <p>Z - grupa hydroksyalkilowa</p>		Czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe heterocykliczne związki amoniowe
Niejonowe		Fragment hydrofilowy cząsteczki to najczęściej ugrupowanie alkoholu wielowodorotlenowego lub łańcuch poli(oksymetylenowy)	
Amfolytyczne		Wykazują charakter anionowy lub kationowy w zależności od pH roztworu. Sole wewnętrzne	

Emulgatory w technologii żywności

Emulgatory znajdują szerokie zastosowanie we współczesnej technologii żywności. W produkcji margaryny emulgatory służą do wytworzenia stabilnej emulsji typu w/o. Najczęściej stosowane są mono- i diglicerydy kwasów tłuszczowych oraz ich estry z niskocząsteczkowymi kwasami organicznymi (kwas cytrynowy, octowy i inne). W margarynach niskoenergetycznych (*minarine*) czy produktach masłopodobnych, konieczne jest uzyskanie jednorodnej emulsji o delikatnym i trwałym rozproszeniu fazy wodnej i zabezpieczenie tej struktury przy użyciu stabilizatorów.

W produkcji lodów emulgatory stanowią element wiążący między frakcją lipidową i białkową, wzmacniają aglomerację tłuszczu oraz ułatwiają tworzenie filmów białkowych.

Dzięki wzajemnemu oddziaływaniu emulgatorów ze skrobią, białkami (gluten) oraz lipidami mąki, emulgatory zwiększają absorpcję wody, zdolność pęcznienia i kleikowania oraz lepkość ciasta. Dzięki temu uzyskuje się mniejsze odparowanie wody w czasie wypieku, większą porowatość pieczywa, lepszą teksturę oraz większą trwałość pieczywa.

Stosowanie emulgatorów (lecytyny) w produkcji wyrobów czekoladowych obniża lepkość masy i zapobiega krystalizacji masła kakaowego. Lepsze zdyspergowanie fazy tłuszczowej ułatwia rozrowadzenie dodatków (orzechy, migdały) w masie oraz zwiększa oszczędność tłuszczu.

Wykorzystanie emulgatorów w produkcji sosów majonezowych i sałatkowych warunkuje jednolitość i trwałość emulsji. Również i w tym przypadku, podobnie jak w margarynach niskokalorycznych, niezbędne jest stosowanie stabilizatorów emulsji. Emulgatory są również stosowane przy wyrobie mięsno-tłuszczowych past stołowych i wędlin podrobowych dla lepszego rozproszenia fazy tłuszczowej, zapobiegania wydzielaniu tłuszczu i zwiększenia smarowności produktu. Są wykorzystywane także przy produkcji analogów mięsa, substytutów produktów mleczarskich (zabielacze do kawy, śmietanki, desery), past z orzeszków ziemnych, dla ułatwienia aglomerowania i rozpuszczania produktów suszonych rozpyłowo.

Liczba jodowa

Zasada: LJ oznacza tę ilość gramów jodu, która zostaje przyłączona do 100 g tłuszczu. Liczba ta wyraża ilościowo zawartość nienasyconych związków w tłuszczu.

Tłuszcze o dużej zawartości estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych, np. oleje roślinne, charakteryzują się dużą liczbą jodową (olej rzepakowy). Tłuszcze stałe o małej zawartości nienasyconych wiązań mają natomiast małą liczbę jodową (np. masło, smalec).

Tłuszcz rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku organicznym traktuje się nadmiarem mianowanego roztworu chlorowca w takich warunkach, aby nastąpiło tylko jego przyłączenie, a nie podstawienie. Następnie dodaje się roztwór jodku potasu. Nadmiar chlorowca ruguje jod, który odmiareczkowuje się roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Z różnicy między ilością jodu uwolnionego w próbie

kontrolnej i badanej otrzymuje się tą ilość jodu, która została przyłączona przez daną ilość badanego tłuszczu. Do ilościowego przyłączenia chlorowców nadają się ICl i IBr. Chociaż reakcja przyłączenia czystego chloru zachodzi najenergiczniej, to jednak chlor podstawia częściowo wodór. Czysty brom i jod reagują natomiast zbyt wolno i dlatego się ich nie stosuje.

Liczba zmydlenia

Zasada: LZ jest to liczba miligramów KOH potrzebna do zmydlenia 1 g i zobojętnienia zawartych w nim wolnych kwasów tłuszczowych. Znajomość liczby zmydlenia pozwala wyznaczyć średnią masę cząsteczkową kwasów tłuszczowych wchodzących w skład danego tłuszczu.

Tłuszcze zawierające stosunkowo dużą ilość estrów kwasów o mniejszej masie cząsteczkowej, jak: masłowy, kaprylowy (masło, olej kokosowy) mają dużą liczbę zmydlenia. Natomiast tłuszcze o dużym odsetku estrów długołańcuchowych kwasów tłuszczowych (olej rzepakowy, słonecznikowy), mają małe liczby zmydlenia. Obecność substancji nie ulegających zmydleniu, np. olejów mineralnych, zmniejsza liczbę zmydlenia. Domieszka takich substancji w ilości 1% zmniejsza LZ o 1,7-2,5 jednostek.

Zadanie Zmydlenie tłuszczów

- W 3 kolbach okrągłodennych ogrzać około 5 g smalcu (**nr 1**), masła (**nr 2**) i oleju (**nr 3**). Następnie do każdej z nich dodać 8 cm³ 30% roztworu NaOH, potem 5 cm³ etanolu i mieszać, ogrzewając łagodnie przez kilka minut, aż do utworzenia się jednolitej masy (mydła). Do otrzymanego mydła wprowadzić ok. 200 cm³ ciepłej wody i ogrzewać aż do całkowitego rozpuszczenia się mydła.
- a) Do trzech próbek wprowadzić równe ilości (ok ¼ wysokości próbówki) oleju oraz wody, a następnie wprowadzić **!!odrobinę!!** Sudanu III. Zawartość próbek wymieszać poprzez odwracanie próbek (nie potrząsać).
Co możemy zaobserwować? Która z faz układu uległa zabarwieniu?
- b) Do układów uzyskanych w podpunkcie a) wprowadzić kolejne roztwory mydła (po 2 cm³) Zawartość próbek wymieszać poprzez odwracanie próbek (nie potrząsać).
Co możemy zaobserwować w wyniku dodania mydła do układu?
- c) Otrzymywanie mydła nierozpuszczalnego. Do układów uzyskanych w podpunkcie b) wprowadzić 1 cm³ 10% roztworów CaCl₂
Co powoduje dodanie do układów CaCl₂?
- d) Z otrzymanych układów odprowadzić wodę. Próbki odwrócić zatykając wlot palcem, a następnie delikatnie upuszczać wodę. Zawartość każdej z próbek podzielić na dwie części. Do pierwszej wprowadzić 5 cm³ oleju a do drugiej 5 cm³ mydła.
Co możemy zaobserwować?
- Tworzenie trwałej emulsji tłuszczu w obecności mydła. Do 4 próbek zawierających po 0,5 cm³ oleju wprowadzić po 4 cm³ mydła (**nr 1, 2 i 3**) lub wody. Zawartość próbek silnie wstrząsnąć. Zaobserwować i opisać rodzaj tworzących się układów.