



Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych Materiałów
Opakowaniowych
ProBioKap

Prozdrowotne
dodatki do żywności

www.cbimo.zut.edu.pl

RAPORT

Tworzenie emulsji

Sebastian Żywicki

w ramach realizacji projektu ProBioKap

„Prozdrowotne dodatki do żywności zawierające immobilizowane nienasycone kwasy tłuszczowe oraz bakterie probiotyczne otrzymywane metodą suszenia rozpyłowego”

nr POIG.01.03.01-32-193/09-06



Emulsja ProBioKap stanowi półprodukt w procesie wytwarzania immobilizatu ProBioKap metodą suszenia rozpyłowego.

Emulsja jest zawiesiną kuleczek tłuszczowych składających się z mieszaniny trójglicerydów kwasów tłuszczowych, w tym kluczowych kwasów wielonienasyconych omega-3, jak kwas EPA i DHA (eikozapentaenowy oraz dokozaheksaenowy odpowiednio) w wodnym zolu substancji wielkocząsteczkowych. Substancje te stanowią matrycę stabilizującą kuleczki tłuszczowe a w dalszym etapie pełnią rolę materiału konstrukcyjnego otoczek mikrokapsuł.

W masie kuleczek tłuszczowych znajdują się również wyselekcjonowane mieszaniny naturalnych przeciwutleniaczy, naturalnych aromatów oraz emulgatorów spożywczych. Zastosowanie tych ostatnich umożliwia efektywne wykorzystanie teorii równowagi hydrofilowo-lipofilowej do projektowania receptur stabilnych emulsji oraz do przewidywania zmian parametrów emulsji we współrzędnej czasu.

W zolu polimerowym, na który składały się pochodne skrobi (jak E 1450 czy maltodekstryna), znajdowały się również bakterie probiotyczne.

Poszczególne operacje jednostkowe w procesie technologicznym powinny być na tyle łagodna, by nie powodowały zmian labilnych składników emulsji ale równocześnie na tyle intensywne, by uzyskać największe możliwe rozwinięcie pola powierzchni granicy pomiędzy fazą olejową i fazą wodną. Im wyższe jest rozwinięcie granicy faz, tym wyższa jest retencja otoczkowanych substancji.

Wytwarzanie preemulsji, emulsji oraz emulsji o podwyższonych parametrach wykonywano zarówno w skali laboratoryjnej, jak i technicznej

Wytworzenie jakościowo dobrej emulsji nie stanowi dla praktyka większego wyzwania, jeżeli tylko potrafi on wykorzystać potencjał drzemiący w substancjach posiadających zdolność gromadzenia się na granicy faz dwóch niemieszających się cieczy, obniżając ich napięcie międzyfazowe i umożliwiając istotną redukcję pracy mechanicznej dla uzyskaniażądanego rozwinięcia powierzchni granicznej.



Zdjęcie 1. Szereg emulsji (udział obj. fazy rozproszonej 0,2 stężenie emulgatorów w emulsji 2%; po 72 h) wykonanych bez użycia koemulgatorów i stabilizatorów emulsji)



Dwu- lub trzyskładnikowa kompozycja emulgatorów oparta jest w zasadzie na bazie estrów sorbitolu i kwasów tłuszczowych, oraz estrów oksyetylenowanego sorbitolu i kwasów tłuszczowych. Rzadziej w roli efektywnych emulgatorów polirycynoleinian poliglicerolu, stearoilomleczan sodu czy mono i diglicerydy kwasów tłuszczowych. Ze względu na najniższe podstawanie i brak koalescencji udział masowy emulgatora o wysokim HLB w mieszaninie emulgującej określono na poziomie 0,11. Niemniej jednak, ze względu na kilka zastrzeżeń zgłaszanych podczas realizacji prób technologicznych, kosztem wzrostu podstawania w emulsji przez zwiększenie udziału masowego do 0,5, obniżono opory płynięcia pod obciążeniem. Jest to układ emulgujący, który zabezpiecza emulsję przed koalescencją, a dodatkowo pozwala na prawidłowy przebieg suszenia rozpyłowego i uzyskanie immobilizatu o zadowalającej jakości.

W technologii kapsułkowania, opisana wyżej emulsja w najmniejszym stopniu nie stanowi półproduktu, ponieważ nie zawiera substancji powłokotwórczych, które w wyniku suszenia rozpyłowego mogłyby tworzyć trwałe i szczelne otoczki oraz nie posiada żadnych walorów ochronnych w stosunku do wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3 skoncentrowanych w fazie rozproszonej.

Uzupełnienie receptury powyższej emulsji - o dodatkowe składniki przy zachowaniu stabilności oraz wprowadzeniu czynników osłaniających kwasy n-3 i bakterie probiotyczne, przy zapewnieniu warunków pozwalających na transport hydrauliczny i efektywne suszenie rozpyłowe w posiadanej wieży suszarniczej - wieńczy dzieło.

Skala laboratoryjna



Mieszadło mechaniczne z wymiennymi szklanymi elementami mieszającymi oraz płytą grzejącą (Heidolph + Chemland, Stargard Szcz.)

Skala techniczna



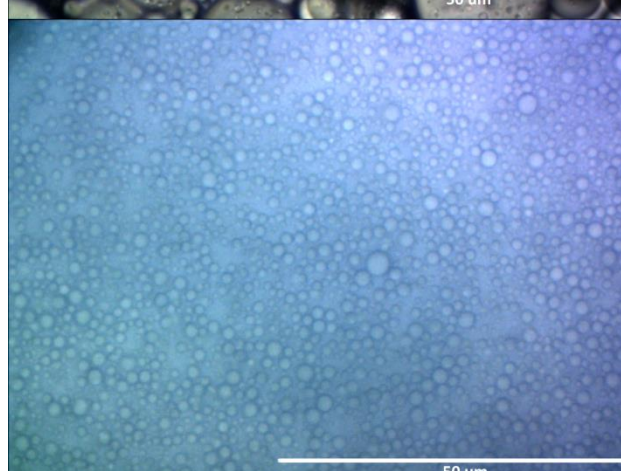
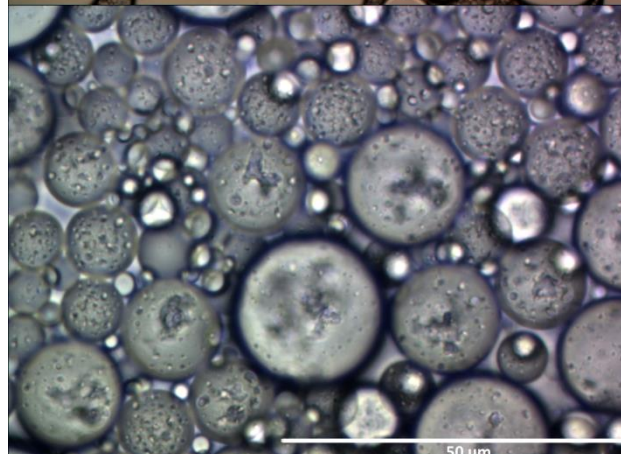
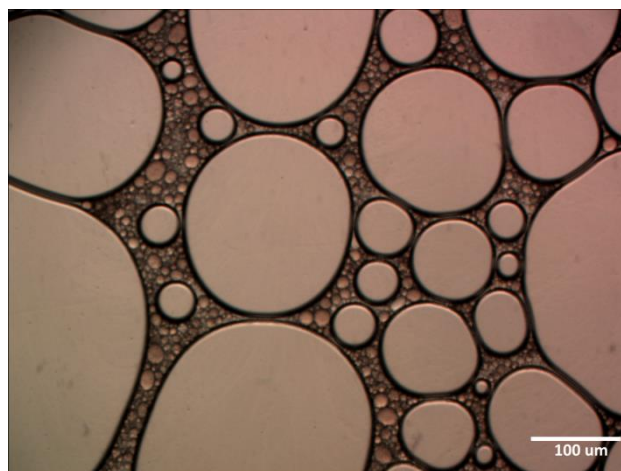
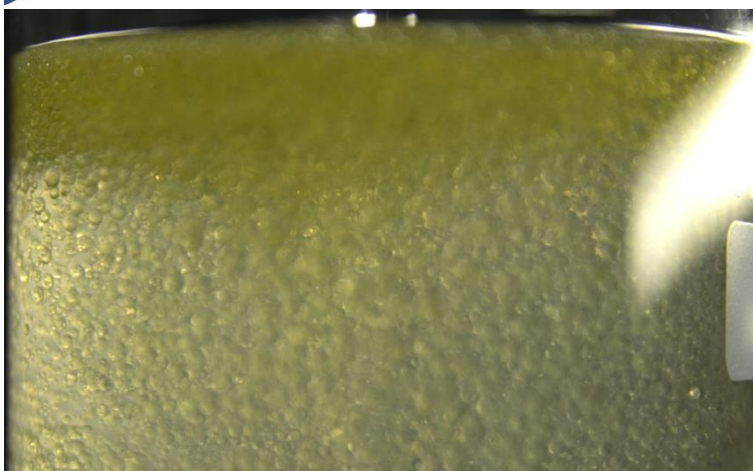
Mieszadło mechaniczne z turbinowym elementem mieszającym lub samojezdne mieszadło strumieniowe śmigłowe z kierownicą (IkaPol, Warszawa)



Homogenizator nożowy UTC (IkaPol, Warszawa)



Homogenizator mechaniczny 12-stopniowy z by-passem, chłodzeniem zasobnika, chłodzeniem głowicy homogenizującej i dodatkowym mieszadłem ramowym z teflonowymi zgarniakami (IkaPol, Warszawa)

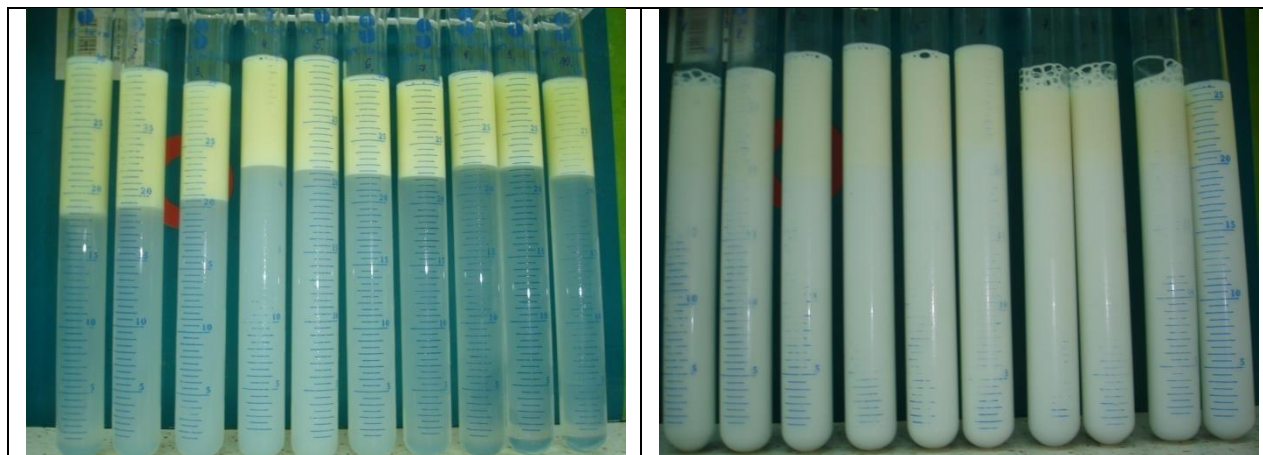


Zdjęcie 2. Etapy tworzenia emulsji ProBioKap: preemulsja początkowa, preemulsja końcowa, emulsja ProBioKap

Wszystkie procesy wykonywano w układzie dwustopniowym, w którym preemulsja wytwarzana w mieszalniku z przegrodami wyposażonym w szybkoobrotowe mieszadło turbinowe, jest następnie kierowana



do dwunastostopniowego homogenizatora mechanicznego, w którym następuje trzykrotna homogenizacja prowadząca do uzyskania docelowego półproduktu przekazywanego do suszenia rozpyłowego.



Zdjęcie 3. Badanie bezprzeciążeniowe emulsji (1·g, 24h) a) Mieszadło turbinowe (pozaosiowo; D/d=0,25; N=700 obr/min mieszalnik z przegrodami (25.05.11), b) Dwa etapy (jak w a) a następnie homogenizacja: układ mechaniczny 12-stopniowy w przepływie; N=10⁴ obr/min (30.05.11)

Operacja dwuetapowa daje istotną poprawę jakości emulsji.

Do charakteryzowania jakości emulsji zastosowano jako wskaźnik: stabilność bezprzeciążeniową (Eggertz 30 ml, 1·g, od 24 do 510h), stabilność przeciążeniową (2320·g, 0,25h, rejestracja wyniku po 24h), parametry rozkładu wielkości cząstek (SLS, Mastersizer 2000), lepkość pozorną (w zakresie szybkości ścinania 0,01-1000 s⁻¹, Reometr AR-G2, geometria stożek-płytką, 60 mm, 2°).

Stabilność emulsji, wyrażana jako tendencja do przeciwstawiania się zjawisku podstawiania, opisana jest formułą

$$SE = 10 \cdot \frac{V_e}{V}$$

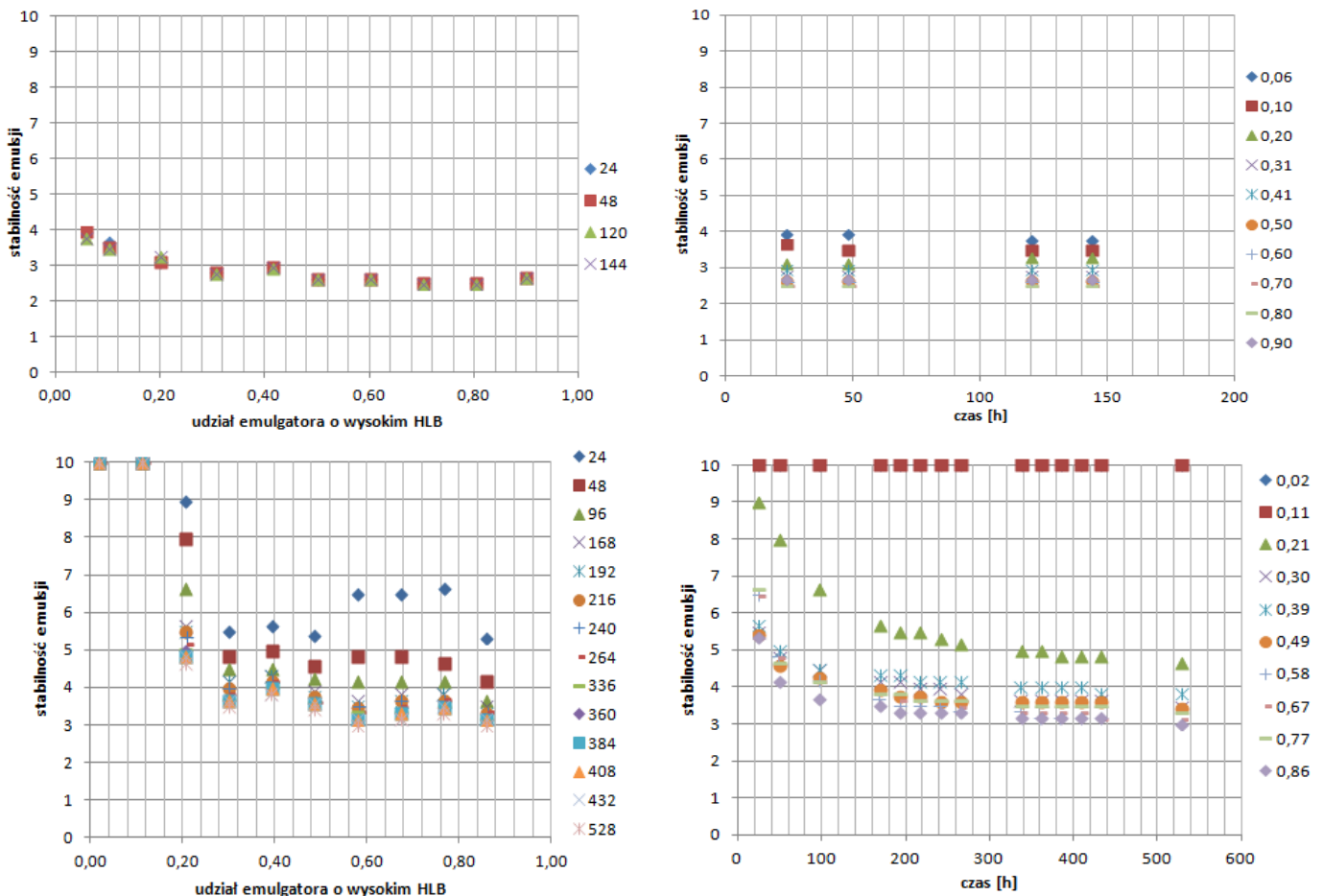
gdzie: V_e - objętość warstwy emulsji (kremu) ; V - objętość próbki Egertza (objętość zajmowana przez badany układ)

Stabilność jest określana bezprzeciążeniowo metodą próbkową (próbówka Egertza, 30 ml). Czas obserwacji emulsji przechowywanych w warunkach chłodniczych do 510 h (w zależności od układu).



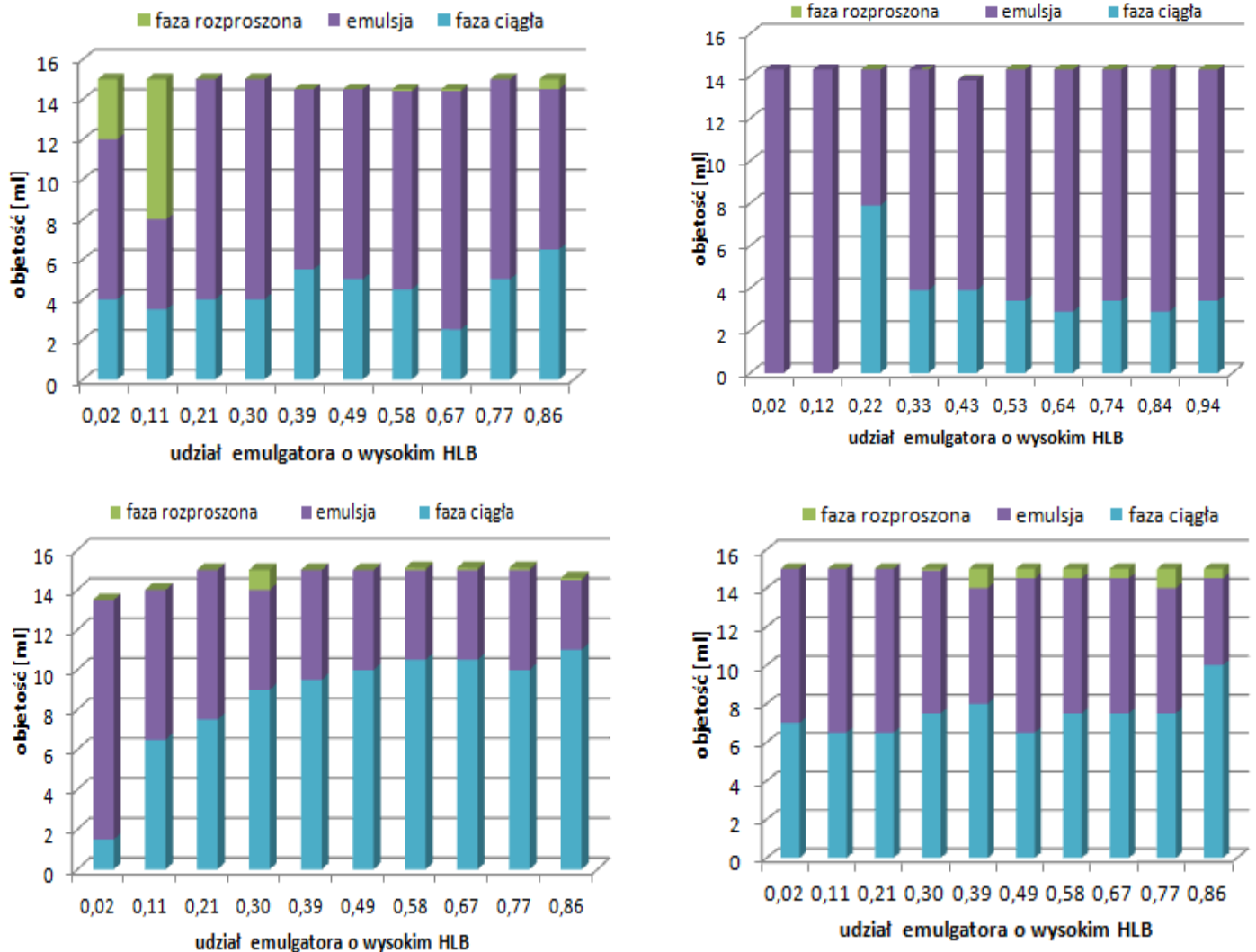
Stabilizator emulsji

Jako stabilizatora emulsji zastosowano pochodne skrobi w postaci soli sodowej oktenylobursztynianu skrobi (E 1450). Z uwagi jednak na jego relatywnie wysoką cenę, istotny wpływ na wzrost lepkości oraz wysoką kleistość [tack] objawiające się wzrostem energii transportu w linii technologicznej, zużyciem mediów na etapie mycia i płukania oraz obniżeniem jakości suszenia rozpyłowego, co uwidoczniło się już chociażby w obniżeniu jakości źródła kwasów n-3 w gotowym produkcie proszkowym, polimer ten stosowano wspólnie z tańszą maltodekstryną (która nie posiadając właściwości stabilizujących, pełni jedynie rolę otoczkotwórczą).



Wykres 1. Stabilność emulsji w badaniu bezprzeciążeniowym (1*g; do 550h; emulgatory 2% w emulsji) a i b) bez zastosowania stabilizatora (250511), c i d) z zastosowaniem stabilizatora (zól 30 %, 040411)

Stabilność emulsji bez użycia zolu stabilizatora jest na poziomie 3-4 i jest zasadniczo niezmienna w czasie. Zastosowanie skrobiowego stabilizatora (30% w zolu) pozwala na uzyskanie układów o wyższej stabilności, obniżającej się w czasie do poziomu 3-4 poza układem, w którym udział masowy emulgatora o wysokim HLB jest na poziomie 0,1 (wysoka stabilność w probówkach Egertza jest utrzymywana w dłuższym okresie czasu) (wykres 1d).

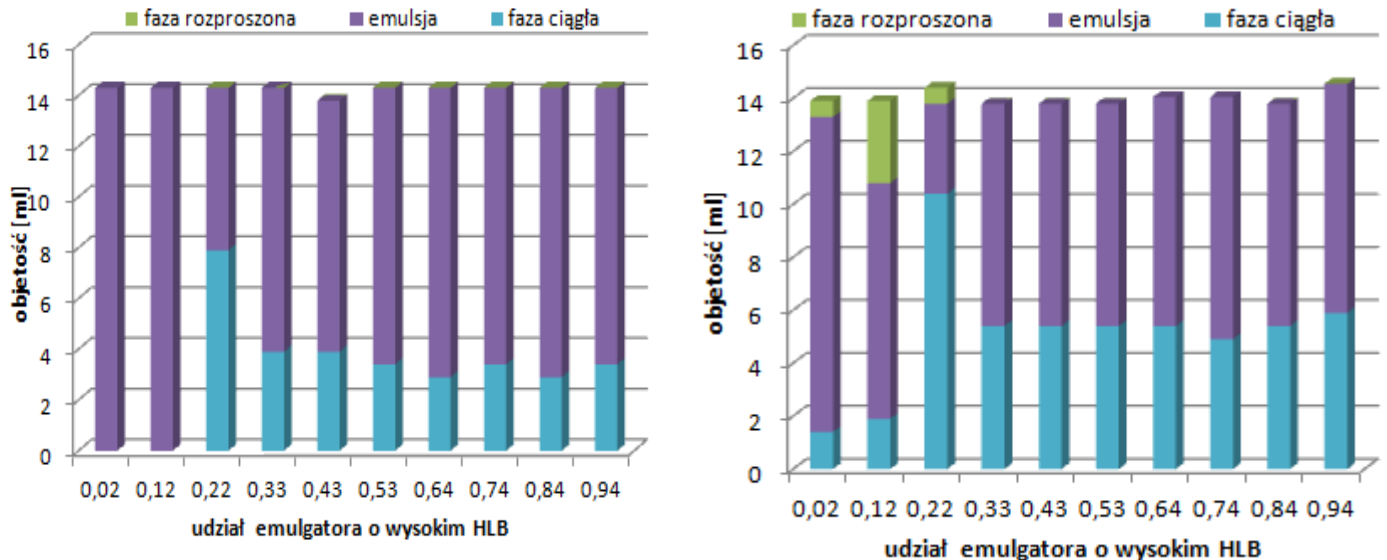


Wykres 3. Emulsja na bazie zoli wodnych 30% stabilizatora E 1450 różnego rodzaju: a) stabilizator 280311; b) stabilizator 180112; c) stabilizator 40411 d) stabilizator 150311

Ten sam dodatek spożywczy E 1450 w postaci soli sodowej oktenylobursztynianu skrobi występuje na rynku w wielu różnych rodzajach, posiadających diametralnie różne cechy funkcjonalne. Zaobserwowano ich różną efektywność stabilizacji emulsji (wykres 2) a ponad to, niektóre stabilizatory skrobiowe o wysokiej efektywności stabilizacji i parametrach właściwych dla prowadzenia efektywnego suszenia rozpyłowego, wykazywały właściwości biobójcze w odniesieniu do zastosowanego szczepu bakterii probiotycznych. Z tego też względu należało stosować alternatywne stabilizatory, które jednakże cechowała niższa efektywność stabilizacji emulsji.



Maltodekstryna

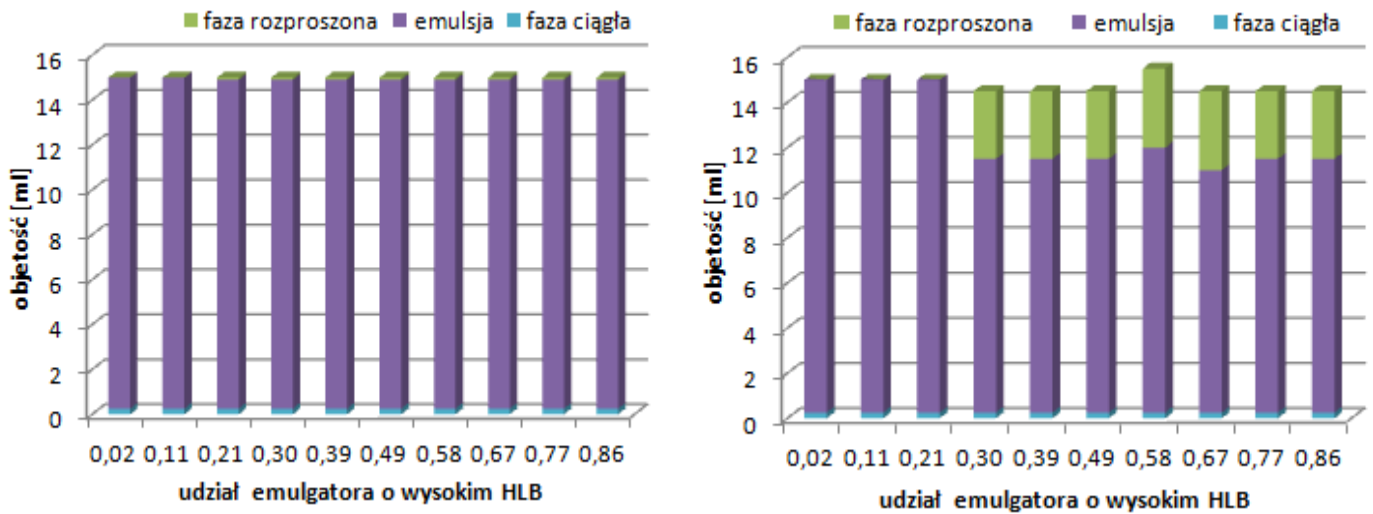


Wykres 2. Wpływ częściowego zastąpienia maltodekstryną stabilizatora E1450 a) stabilizator 18011 b) stabilizator +maltodekstryna (300112)

Obecność maltodekstryny zwiększa tendencję do podstawiania a często także prowadzi do wystąpienia koalescencji (wykres 3). Jej zastosowanie w recepturze wydaje się być nieuniknione ze względu na możliwość istotnej redukcji ceny oraz poprawę efektywności realizacji operacji jednostkowych (m. in. przez większą rozpuszczalność, niższą lepkość, brak własności pianotwórczych).

Temperatura emulgowania

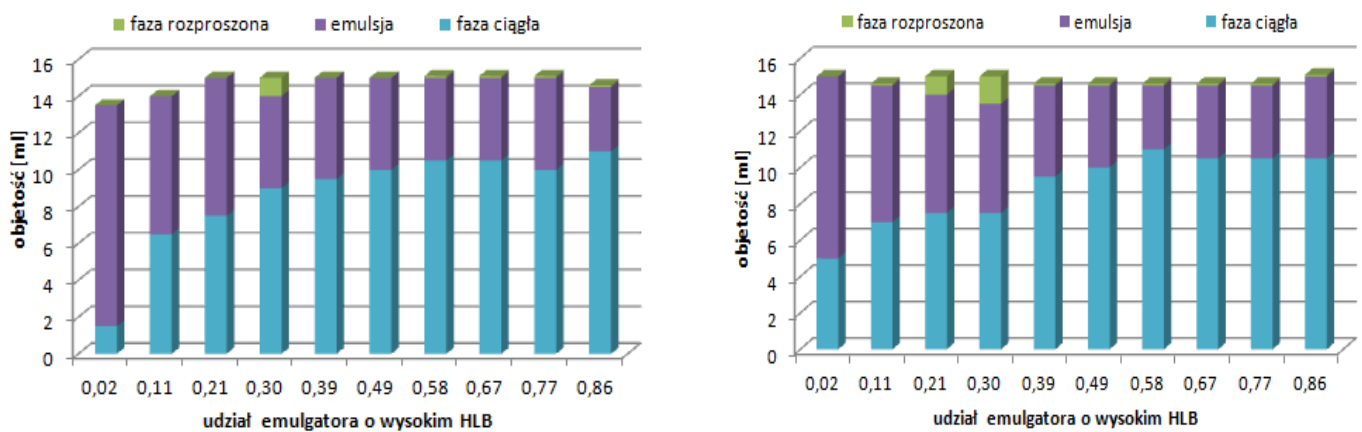
Wyższe dopuszczalne temperatury pracy są z reguły pożądane w technologii tworzenia stabilnych emulsji chociażby z uwagi na eliminację rozmaitych ograniczeń związanych z wprowadzaniem koemulgatorów czy modyfikatorów gęstości. Niemniej jednak zaproponowana tu technologia istotnie obniża górny zakres temperatury pracy, z powodu obecności w procesie labilnego źródła kwasów omega-3 oraz obecności bakterii probiotycznych. Dlatego opracowana receptura, uwzględniająca powyższe czynniki, umożliwia uzyskanie stabilnej emulsji jedynie w temperaturach nie przekraczających 40°C (wykres 4). Operacje jednostkowe, podczas których ma miejsce obróbka labilnych kwasów omega-3, a których praca mechaniczna zamieniana jest częściowo na ciepło, są wykonywane na aparatach zaopatrzonych w wydajne układy chłodzenia.



Wykres 3. Stabilność emulsji: a) wytwarzanej w temperaturze 20°C (100311); b) wytwarzanej w temperaturze 70°C (090311)

Antyutleniacze naturalne

Obecność kompozycji naturalnych antyutleniaczy w fazie rozproszonej emulsji może zwiększać zarówno podstawanie w emulsji, jak i przyczyniać się do występowania koalescencji (wykres 5). Dlatego ważne jest, by podczas ustalenia składu emulgatorów, zawsze uwzględniać potencjalny wpływ wszystkich składników obecnych w recepturze, w tym także naturalnych antyutleniaczy. Układ najbardziej odpowiedni to taki, który zabezpieczy emulsję przed koalescencją ale równocześnie, w jak najmniejszym stopniu wpłynie na wzrost podstawania.

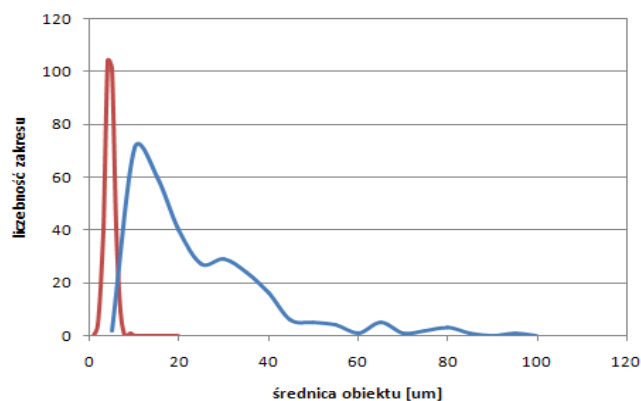


Wykres 4. a) Emulsja nie zawierająca antyutleniaczy naturalnych (040411); b) emulsja zawierająca kompozycję naturalnych antyutleniaczy (050411) (2,5% antyutleniacza w fazie rozproszonej; 2% zawartość emulgatorów w emulsji; 0,2 udział objętościowy fazy rozproszonej)

Tabela 1. Charakterystyka statystyczna fazy rozproszonej w preemulsji i emulsji (190313) (mikroskopowo)

l.p.	parametr	wartość	jednostka	l.p.	parametr	wartość	jednostka
1	liczba rekordów	300		1	liczba rekordów	300	
2	ilość przedziałów	20		2	ilość przedziałów	20	
3	średnia arytmetyczna D[1,0] (MTC)	22,22	um	3	średnia arytmetyczna D[1,0] (MTC)	4,14	um
4	mediana (MTC)	16,67	um	4	mediana (MTC)	4,16	um
5	dominanta (MTC)	9,53	um	5	dominanta (MTC)	3,96	um
6	kwartył pierwszy (MTC)	10,32	um	6	kwartył pierwszy (MTC)	3,56	um
7	kwartył trzeci (MTC)	29,38	um	7	kwartył trzeci (MTC)	4,75	um
8	d (0,1)	7,15	um	8	d (0,1)	2,97	um
9	d (0,9)	40,57	um	9	d (0,9)	5,35	um
10	wartość minimalna (MTC)	4,76	um	10	wartość minimalna (MTC)	1,39	um
11	wartość maksymalna (MTC)	106,40	um	11	wartość maksymalna (MTC)	8,32	um
12	rozstęp (MZ)	101,63	um	12	rozstęp (MZ)	6,93	um
13	SPAN	2,00	um	13	SPAN	0,57	um
14	odchylenie przeciętne (MZ)	12,60	um	14	odchylenie przeciętne (MZ)	0,77	um
15	wariancja (MZ)	291,70	um	15	wariancja (MZ)	0,98	um
16	odchylenie ćwiartkowe (MZ)	9,53	um	16	odchylenie ćwiartkowe (MZ)	0,59	um
17	odchylenie standardowe (MZ)	17,08	um	17	odchylenie standardowe (MZ)	0,99	um
18	współczynnik zmienności	0,77		18	współczynnik zmienności	0,24	
19	kurtoza (MA)	4,87	um	19	kurtoza (MA)	0,71	um
20	skośność (MA)	1,96	um	20	skośność (MA)	0,29	um
21	średnia geometryczna	17,49	um	21	średnia geometryczna	4,01	um
22	średnia harmoniczna	14,15	um	22	średnia harmoniczna	3,88	um
23	średnia średnica powierzchniowa Sauter'a D[3,2]	51,18	um	23	średnia średnica powierzchniowa Sauter'a D[3,2]	4,60	um
24	średnia średnica objętościowa De Brouckere'a	65,84	um	24	średnia średnica objętościowa De Brouckere'a	4,83	um
25	średnica obiektu o uśrednionej powierzchni	28,02	um	25	średnica obiektu o uśrednionej powierzchni	4,25	um
26	średnica obiektu o uśrednionej objętości D[3,0]	34,26	um	26	średnica obiektu o uśrednionej objętości D[3,0]	4,37	um
27	błąd systematyczny pomiaru średnicy obiektów	0,44	um	27	błąd systematyczny pomiaru średnicy obiektów	0,02	um

rozkład średnic obiektów



Wykres 5. Rozkład wielkości fazy rozproszonej w preemulsji (niebieski) i emulsji (czerwony) (190413)

Etap tworzenia fazy ciągłej oraz preemulgowanie przebiega w tym samym aparacie. Realizuje on zatem kilka funkcji jak: przyspieszenie zwilżania surowców trudnozwilżalnych; szybka redukcja rozmiarów zawiesiny lepkiej aż do uzyskania zolu, w którym każda makrocząsteczka ma zapewniony dostęp do wody, co ułatwia szybką hydratację; ujednorodnienie układu dwufazowego z równoczesną, wstępną redukcją rozmiarów fazy rozproszonej. Właściwa



redukcja rozmiarów fazy rozproszonej następuje na etapie intensywnej homogenizacji mechanicznej (wykres 6), przebiegającej w warunkach uniemożliwiających niekontrolowany wzrost temperatury.

Zmiany parametrów emulsji podczas prowadzenia suszenia rozpyłowego



Preemulsja jest wytwarzana w mieszalniku 100 l za pomocą specjalnego mieszadła śmigłowego strumieniowego z kierownicą.

Gotowa preemulsja jest w przepływie transportowana rurociągiem - przy wykorzystaniu pompy wirowej - do homogenizatora mechanicznego 12-stopniowego skąd trafia bezpośrednio na wieżę suszarniczą.

Podstawowe parametry emulsji:

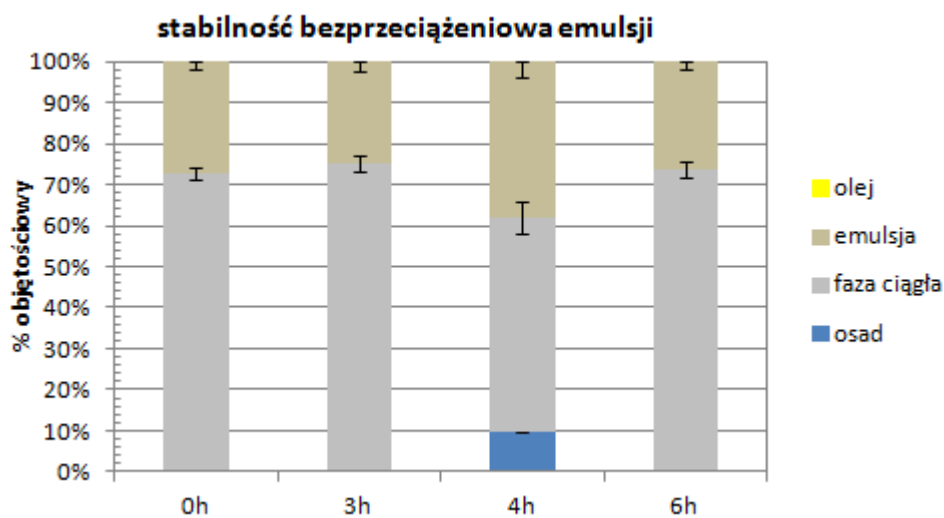
Sucha pozostałość emulsji 25,7%

Stężenie emulgatorów w emulsji 0,9%

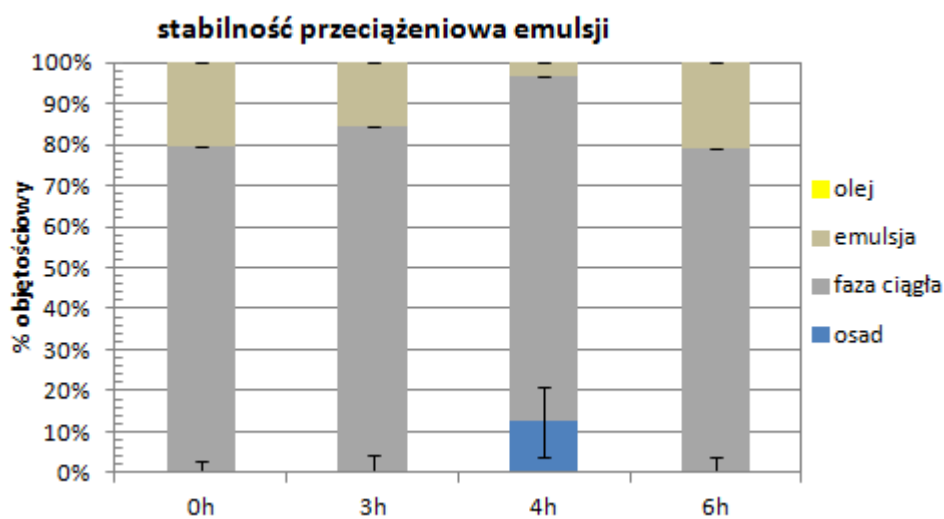
Udział masowy fazy rozproszonej 0,12

Preemulsja wytwarzana jest jednokrotnie w trybie okresowym, skąd do wieży suszarniczej trafia po uprzedniej homogenizacji mechanicznej (i/lub ciśnieniowej) realizowanej w trybie ciągłym. Zaobserwowano pewne zmiany parametrów tworzonej emulsji we współrzędnej czasu.

W czwartej godzinie procesu w emulsji pojawia się dodatkowa faza (osad) (Wykres 7, 8), połączona ze wzrostem lepkości pozornej.

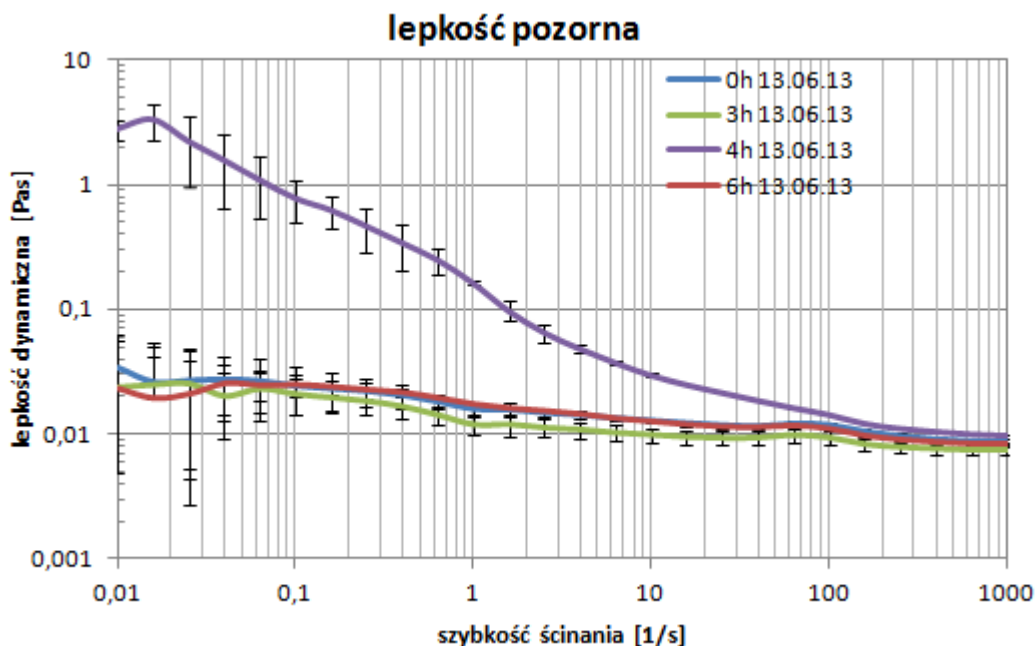


Wykres 6. Zmiany stabilności bezprzeciążeniowej emulsji w czasie (1*g, 24h)



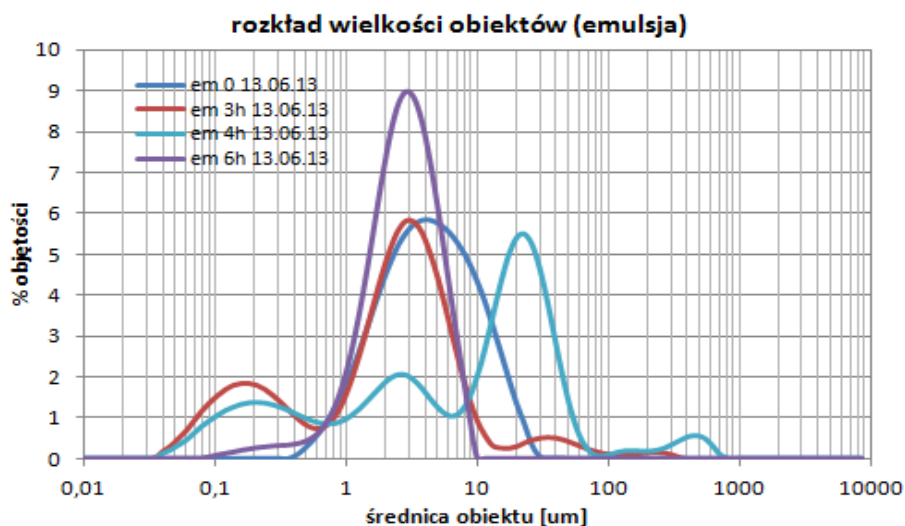
Wykres 7. Zmiany stabilności przeciążeniowej emulsji w czasie (3200*g, 0,25h)

W wyniku opracowanego procesu na wejściu do wieży suszarniczej pojawia się emulsja podstająca, bez śladów koalescencji. Współrzędna czasu różnicuje nieznacznie uzyskiwane wyniki.



Wykres 8. Lepkość pozorna emulsji. Wpływ współrzędnej czasu

Współrzędna czasu może różnicować wyniki badań reologicznych (wykres 9). Emulsja pobrana do badań w 4-godzinie trwania procesu wykazuje wyraźne cechy cieczy rozrzedzanej ścinaniem, czego nie obserwuje się w przypadku emulsji pobranych w innych punktach czasu. Takie zachowanie emulsji w 4-godzinie potwierdzono w innych próbach.

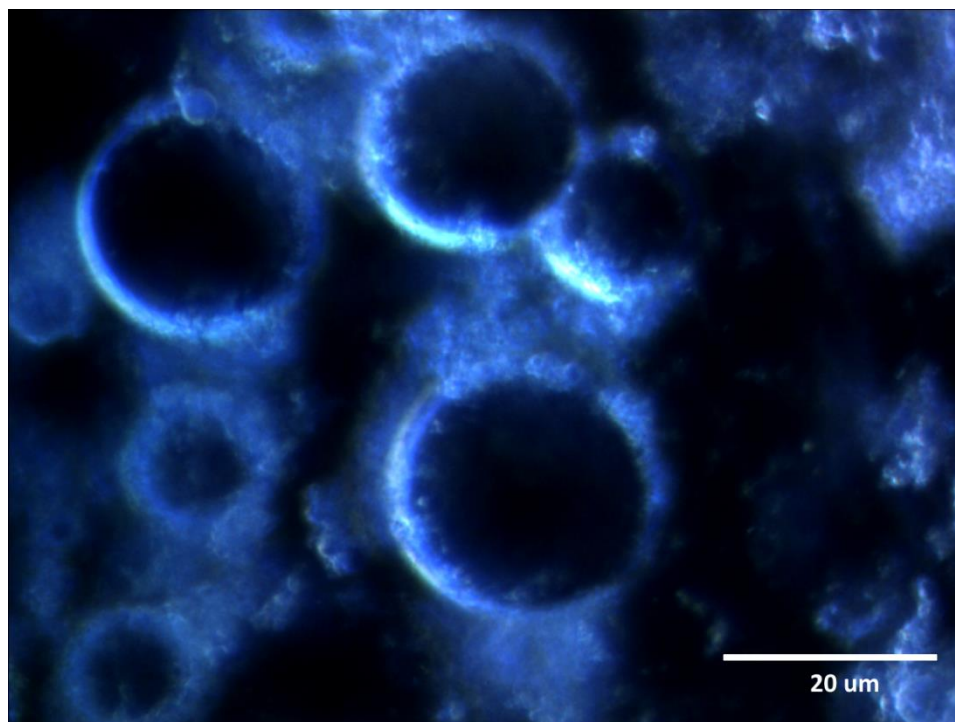


Wykres 9. Rozkład wielkości fazy rozproszonej w emulsji



Rozkład wielkości fazy rozproszonej w emulsji jest zmienny w czasie, przy czym przesuwają się w stronę większych wartości wielkości w czwartej godzinie trwania procesu (wykres 10).

Obraz ultramikroskopowy emulsji wykonanej w 4 godzinie trwania procesu produkcyjnego, poza kuleczkami tłuszczowymi o wyższych rozmiarach, nie ujawnia innych cech morfologicznych, świadczących o wystąpieniu niekorzystnych zmian (wykres 11).



Wykres 10 .Obraz Ultramikroskopowy, kuleczek tłuszczowych w emulsji

Wnioski

Produkt finalny w postaci sproszkowanego źródła kwasów omega-3 i bakterii probiotycznych uzyskano w wyniku suszenia rozpyłowego emulsji o odpowiednich parametrach przetwórczych. Emulsję uzyskano w wyniku homogenizacji z zastosowaniem homogenizatora mechanicznego pracującego w przepływie, 12-stopniowego i wyposażonego w płaszcz chłodzący oraz by-pass (oraz homogenizatora ciśnieniowego pracującego przy ciśnieniach w zakresie od 200 do 2000 bar).

Zarówno preemulsja jak i faza ciągła były wytwarzane z wykorzystaniem strumieniowego mieszadła śmigłowego szybkoobrotowego o regulowanej szybkości obrotowej z możliwością ustawienia trybu obrotów prawo-lewo, wyposażonego w kierownicę, oraz posiadającego możliwość regulacji położenia 3D (wysokość, przesunięcie w osi, pochylenie do osi) na stelażu ruchomym. Możliwość elastycznej konfiguracji jaką dają zastosowane urządzenia, pozwala technologowi na aktywny udział m. in. w regulacji szybkości zwilżania, szybkości tworzenia zawiesiny



Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych Materiałów
Opakowaniowych
ProBioKap

Prozdrowotne
dodatki do żywności

www.cbimo.zut.edu.pl

lepkiej, szybkości hydratacji, regulacji intensywności tworzenia piany, intensywności odtleniania fazy ciągłej czy stopnia ujednorodnienia a w konsekwencji uzyskanie produktu o żądanych parametrach jakościowych i w zadanym czasie.