

Emulzije u prehrani

Radić, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:845328>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-15**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Andrea Radić

EMULZIJE U PREHRANI

Završni rad

Split, rujan 2021.

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Andrea Radić

EMULZIJE U PREHRANI

Završni rad

Split, rujan 2021.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom doc. dr. sc. Perice Boškovića, predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnica nutricionizma.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Završni rad

EMULZIJE U PREHRANI

Andrea Radić

Emulzije su disperzni sustavi prisutni u brojnim prehrambenim proizvodima. Razlikujemo tri vrste emulzija: emulzija tipa voda u ulju V/U, emulzija tipa ulje u vodi U/V te višestruke emulzije. Izgled emulzije ovisi o raspršivanju, apsorpciji, reflektiranju i prolazu elektromagnetskih valova vidljive svjetlosti. Procese emulgiranja djelimo na metode visoke i niske energije u koje se ubrajaju ultrazvučno emulgiranje, mikrofluidizacija, homogenizacija pod visokim tlakom, homogenizacija velikom brzinom, temperaturna inverzija faza i sastav inverzije faza. Na stabilnost emulzije utječu njezini sastojci i načini proizvodnje. Mehanizmi nestabilnosti su koalescencija, flokulacija, taloženje, Ostwaldovo zrenje i inverzija faza. Emulgatori su površinski aktivne tvari koje stabiliziraju emulzije. Vrste emulgatora su fosfolipidi, bioemulgatori, proteini i polisaharidi koji se zbog svoje amfifilne prirode adsorbiraju na sučeljima i ulja i vode. Mlijeko, mliječni proizvodi, preljevi i neka pića prehrambeni su proizvodi koji su primjeri emulzija, najčešće tipa U/V.

Ključne riječi: emulzija, emulgatori, homogenizacija, mlijeko

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

Rad sadrži: 21 stranice, 13 slika i 22 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: Dr. sc. Perica Bošković, docent

Ocjenjivači: Dr. sc. Perica Bošković, docent

Dr. sc. Stjepan Orhanović, izvanredni profesor

Dr. sc. Marina Kranjac

Rad prihvaćen: Rujan 2021.

Basic documentation card

University of Split
Faculty of Science
Department of Chemistry
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

B. Sc. Thesis

EMULSIONS IN DIET

Andrea Radić

Emulsions are disperse systems present in a number of food products. There are different types of emulsions: water-in-oil emulsion W/O, oil-in-water O/W emulsion and multiple emulsions. The appearance of the emulsion depends on the dispersion, absorption, reflection and transmission of light waves in the visible region of the electromagnetic spectrum. Emulsification methods are divided into high and low energy methods, which include ultrasonic emulsification, microfluidization, high pressure homogenization, high speed homogenization, temperature inversion of phases and phase inversion composition. The stability of an emulsion is affected by its ingredients and production methods. The mechanisms of instability are coalescence, flocculation, sedimentation, Ostwald ripening, and inversion phases. Emulsifiers stabilize emulsions. Types of emulsifiers are phospholipids, bioemulsifiers, proteins and polysaccharides which, due to their amphiphilic nature, are adsorbed on the interfaces of both oils and water. Milk, dairy products, dressings and some beverages are food products that are examples of emulsions, most often emulsion type U/ W.

Key words: emulsion, emulsifiers, homogenization, milk

Thesis deposited in the library of Faculty of Science, University of Split

Thesis consists of: 21 pages, 13 figures and 22 references, original in: Croatian

Mentor: Perica Bošković, Ph.D., Assistant Professor

Reviewers: Perica Bošković, Ph.D., Assistant Professor

Stjepan Orhanović, Ph.D., Associate Professor

Marina Kranjac, Ph.D.

Thesis accepted: September 2021.

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Cilja rada.....	1
2. EMULZIJE.....	2
2.1. Tipovi emulzija.....	2
2.2. Izgled emulzije	3
2.3. Električna vodljivost.....	4
3. METODE PRIPREME PREHRAMBENIH EMULZIJA.....	5
3.1. Metode visoke energije.....	5
3.1.1. Mikrofluidizacija.....	5
3.1.2. Ultrazvučno emulgiranje	5
3.1.3. Homogenizacija pod visokim tlakom.....	6
3.2. Metode niske energije.....	7
3.2.1. Homogenizacija velikom brzinom	7
3.2.2. Temperatura i sastav fazne inverzije	7
4. STABILNOST EMULZIJE	8
4.1. Mehanizmi nestabilnosti.....	8
4.2. Surfaktanti	9
4.3. Vrste surfaktanata	9
4.3.1. Fosfolipidi	9
4.3.2. Biosurfaktanti	10
4.3.3. Proteini	11
4.3.4. Polisaharidi.....	12
4.4. HLB broj.....	13
5. PRIMJENA EMULZIJA.....	14

5.1. Mlijeko.....	14
5.2. Mliječni proizvodi	14
5.2.1. Maslac	14
5.2.2. Šlag.....	15
5.2.3. Jogurt.....	15
5.2.4. Sir	16
5.2.5. Sladoled.....	16
5.3. Preljevi.....	17
5.3.1. Majoneza	17
5.4. Emulzije pića	18
6. ZAKLJUČAK	19
LITERATURA.....	20

1. UVOD

Emulzija je disperzni sustav sastavljen od dviju tekućih faza, od kojih je jedna, tzv. dispergirana faza raspršena u drugoj, kontinuiranoj fazi, u obliku finih kapljica. Emulzije se obično sastoje od vode i ulja, a uobičajeno je da se organske tekućine koje su netopive u vodi odnose kao uljna faza. Budući da je emulzija termodinamički nestabilan sustav, za postizanje željene stabilnosti je potreban emulgator. Brojni mehanizmi utječu na nestabilnost emulzija kao što su koalescencija, flokulacija, kremiranje/taloženje, Ostwaldovo sazrijevanje i inverzija faza. Nadalje, upotrebom metoda homogenizacije, ultrazvučnog emulgiranja i mikrofluidizacije dolazi do nastanka finih stabilnih emulzija. Međutim, neki emulgatori su štetni za ljudsko zdravlje, pa su njihove primjene ograničene u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji [1, 2].

Emulzije se uobičajeno koriste u prehrambenoj industriji za stvaranje širokog spektra emulgiranih prehrambenih proizvoda, poput pića, mlijeka, umaka, deserta, preljeva, majoneze, margarina i maslaca. Priroda emulzije daje ovoj hrani različite funkcionalne značajke, poput poželjnog izgleda, teksture, osjećaja u ustima i okusa. Također, emulzije su široko korištene za inkapsulaciju i isporuku bioaktivnih sredstava, poput vitamina i nutriceutika [3].

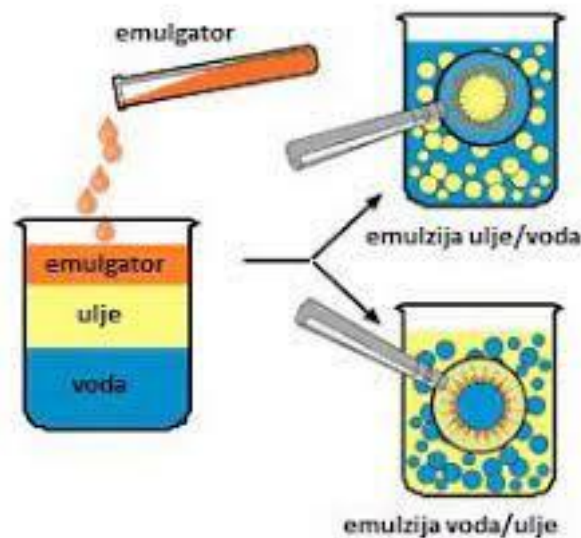
1.1. Cilja rada

Cilj ovoga rada je opisati prehrambene emulzije, njihovu pripremu i primjenu u prehrani.

2. EMULZIJE

2.1. Tipovi emulzija

Za formuliranje emulzije potrebne su dvije faze, kontinuirana i dispergirana, koje su najčešće voda i ulje. Međutim, svojstva i karakteristike vode i ulja se razlikuju, stoga se dodaje treća komponenta, emulgator, da ih stabilizira. Emulzija u kojoj je voda dispergirana faza, a ulje kontinuirana faza, naziva se emulzija voda u ulju (V/U). Emulzija kod koje je ulje dispergirano u vodi, naziva se emulzija ulje u vodi (U/V). Faze u oba tipa su iste, ali se emulzije razlikuju izgledom i strukturom. Primjer su mlijeko i maslac koji se sastoje od mliječne masti i vode. Razlika između mlijeka i maslaca je što je kod mlijeka, mliječna mast dispergirana u vodi, a kod maslaca je voda dispergirana u mliječnoj masti [1, 2]. Također, mogu se pripremiti višestruke emulzije. Višestruke emulzije (V/U/V), koje se nazivaju i dvostruke emulzije, sastoje se od unutarnje vodene faze koja je raspršena u obliku malih kapljica unutar većih kapljica ulja, koje su raspršene unutar vanjske vodene faze. Ove emulzije mogu imati nižu koncentraciju masti te su pogodne kod emulzija s niskom kalorijskom vrijednosti [3].



Slika1. Shematski prikaz emulzija tipa V/U i U/V. (Preuzeto iz: <https://repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A673/datastream/PDF/view>)

Postoje ugljikovodična mineralna ulja koja se koriste zbog jednostavnosti stvaranja emulzije. Nasuprot tome, priprema emulzija s uljima velike molekularne mase, poput triglicerida je teška.

Trigliceridi sadrže dugolančane masne kiseline, te su polupolarni u usporedbi s ugljikovodičnim uljima [4].

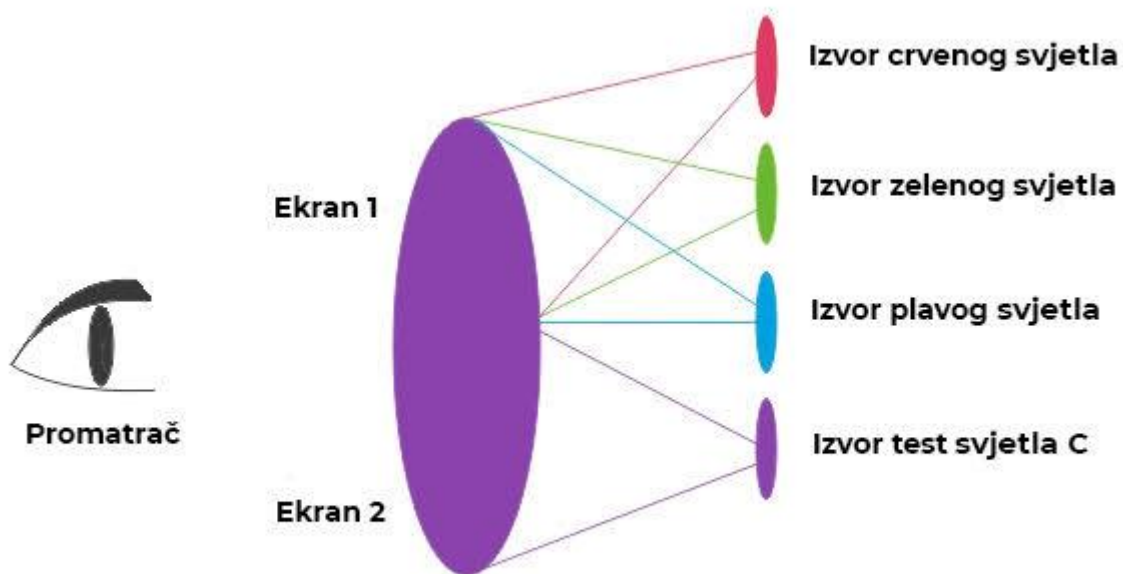
2.2. Izgled emulzije

Izgled emulzije ovisi o raspršivanju, apsorpciji, reflektiranju i propuštanju elektromagnetskih valova vidljive svjetlosti. Količina svjetlosti koja se raspršuje u emulziji uglavnom određuje svjetlinu emulzije koja se može percipirati kao zamućenost i neprozirnost. Nasuprot tome, udio i valna duljina svjetlosti koju sustav apsorbira pokazuje boju emulzije, poput plave, zelene, crvene ili žute. Kombinacija svjetline, zamućenosti i boje zajedno čine glavni dio izgleda emulzijskog proizvoda [5].

Veličina čestice utječe na sam izgled emulzije. Što je čestica veća, to će manje reflektirati jer ima manju površinu za refleksiju. Međutim, emulzije manjih čestica imat će veći stupanj refleksije te će zamućenost biti manja. Emulzije kojima su kapljice manje od $0,05\mu\text{m}$ su prozirne, kapljice od $0,05\text{-}0,1\mu\text{m}$ su sive i poluprozirne, a kapljice od $0,1\text{-}1\mu\text{m}$ su plavo-bijele boje. Emulzije sastavljene od kapljica veličine veće od $1\mu\text{m}$ su bijele boje. Kod emulzija s velikim kapljicama možemo razlikovati obje faze golim okom [1].

Spektorfotometri za određivanje u ultraljubičastom (UV) i (VIS) dijelu spektra najčešće se koriste za mjerenje apsorpcije i razine zamućenosti emulzije. Uzorak se stavlja u kvarcnu kivetu širine 1cm gdje se pomoću elektromagnetskog vala u vidljivom spektru (380-780nm) skenira uzorak. Što se tiče spektralne refleksije, uzorak se mjeri pomoću UV-VIS spektrofotometra s integriranom kuglicom, a dobivena vrijednost se korigira usporedbom na standardnu bijelu ploču od barijevog sulfata [5].

Kvantificiranje boje provodi se pomoću instrumenta koji pruža numeričke informacije procjenom „koordinata tristimulusa“ uzorka. Koordinate tristimulusa često se mjere instrumentalnim kolorimetrom koji koristi sustav boja L, a, b za prikaz informacija o boji. L aspekt predstavlja svjetlinu, dok a i b predstavljaju koordinate boje. Vrijednost L se kreće od 0 do 100, od najtamnije do najsvjetlije. Nadalje, os a proteže se od crvene (+a) do zelene (-a), dok se os b kreće od plave (-b) do žute (+b). Na boju utječu određeni čimbenici kao što su veličina kapljica, koncentracija, indeks loma dispergirane faze i vodene faze, te vrsta upotrijebljene boje i njezina koncentracija [5].



Slika 2. Tristimulus vrijednosti objekta. (Preuzeto i prilagođeno s <https://riverglennapts.com/hr/theory-of-light/847-tristimulus-values-and-chromaticity-coordinates.html>.)

2.3. Električna vodljivost

Električna vodljivost emulzija ovisi o njezinoj kontinuiranoj, odnosno dispergiranoj fazi. Emulzija ulje u vodi ima vodenu kontinuiranu fazu s visokom električnom vodljivošću. Međutim, kod U/V emulzije električna vodljivost je niska zbog uljne dispergirane faze. Povećanjem temperature emulzije raste disperzija sustava te se povećava vodljivost kontinuirane faze [1, 6].

3. METODE PRIPREME PREHRAMBENIH EMULZIJA

Metode visoke i niske energije koriste se u procesima emulgiranja. Ultrazvučno emulgiranje (UE), mikrofluidizacija (MF) i homogenizacija pod visokim tlakom (HPH) smatraju se metodama visoke energije, dok se homogenizacija velikom brzinom (HSH), temperaturna inverzija faza (PIT) i sastav inverzije faza (PIC) kategoriziraju kao niskoenergetski procesi emulgiranja [7]. Metode niske energije bile su prikladne za proizvodnju emulzija bez unosa velike energije, no pokazalo se da su ti sustavi nestabilni zbog velikih početnih veličina kapljica (od 502 ± 22 nm do 1050 ± 29 nm) [8].

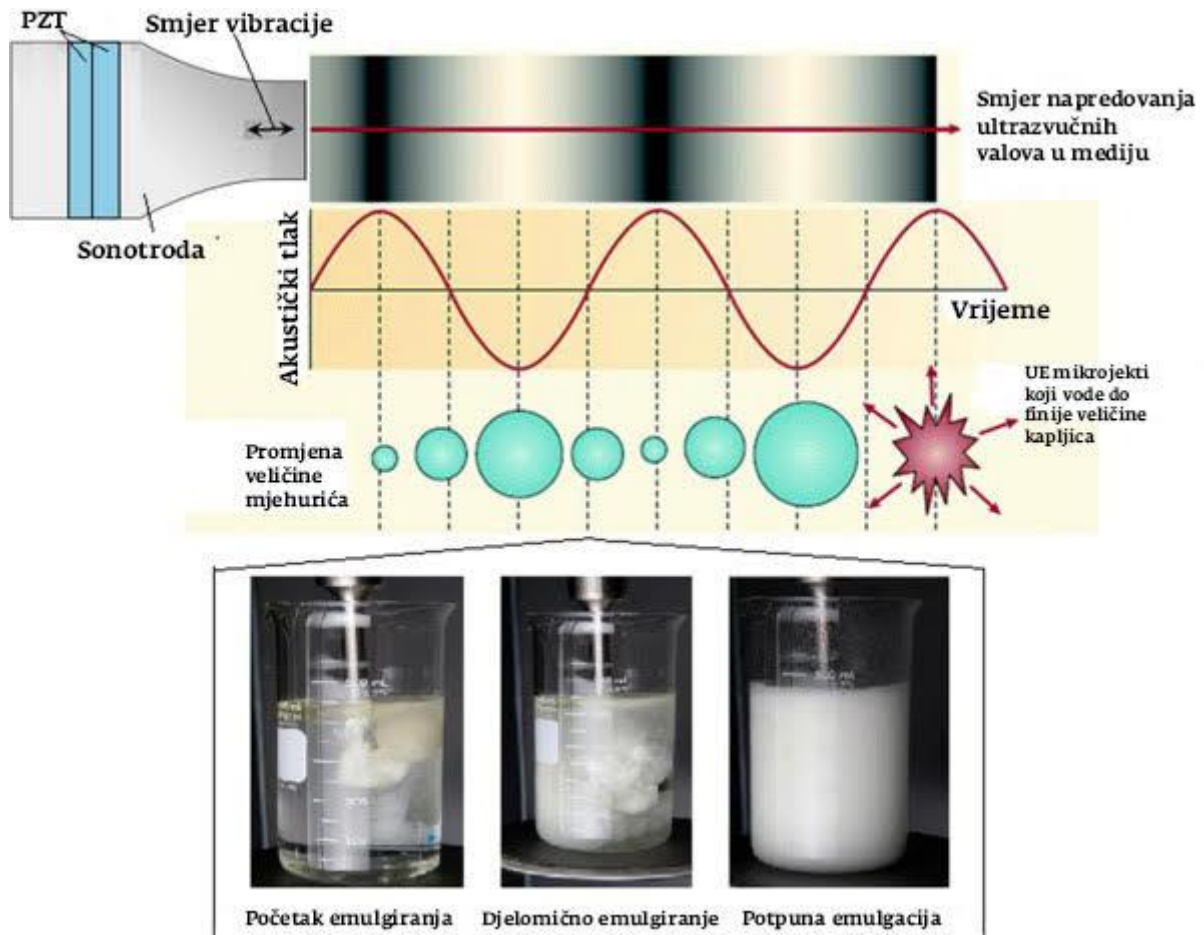
3.1. Metode visoke energije

3.1.1. Mikrofluidizacija

Mikrofluidizacija se smatra visokoenergetskom metodom u kojoj se visokotlačne crpke s tlakom do 13,79 MPa koriste za protjecanje pripremljene grube emulzije kroz interakcijsku komoru. Prolaskom tekućina kroz mikrokanale, dolazi do dijeljenja na dva ili više mikrovalova. Dolazi do međusobnih sudara pod brzinom od 400 m/s te nastaju emulzije finih čestica. Proizvod se učinkovito hladi i sakuplja u izlaznom spremniku. Na promjere emulzijskih kapljica utječu različiti parametri, kao što su broj mikrokanala, tlak i broj radnih ciklusa [9].

3.1.2. Ultrazvučno emulgiranje

Ultrazvučno emulgiranje učinkovita je metoda za smanjenje prosječnog promjera kapljica. Vrijeme ultrazvuka i snaga emulgiranja najvažniji su parametri UE-a. Ultrazvučni valovi u cijelom tekućem mediju stvaraju tlačna naprezanja koja dovode do skupljanja i širenja mjehurića. Iznenadno razrušavanje mjehurića rezultira povećanjem intenziteta snage valova, što se naziva akustična kavitacija.

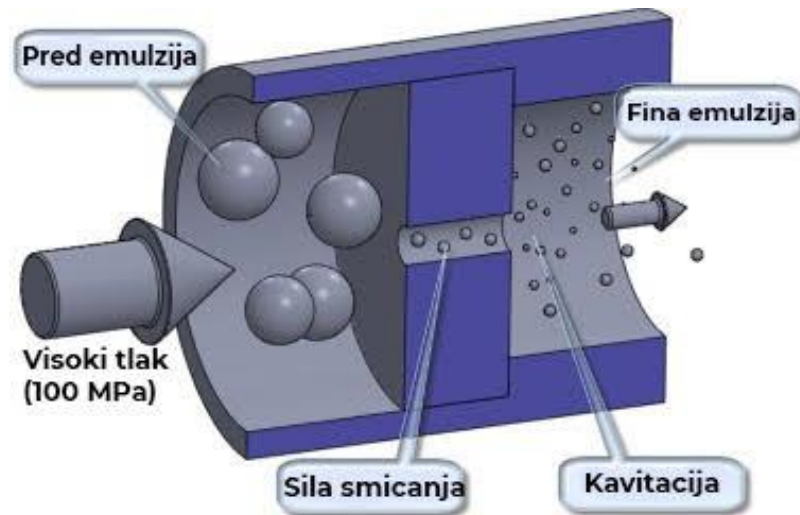


Slika 3 Razbijanje kapljica tijekom ultrazvučnog emulgiranja. (Preuzeto i prilagođeno iz [7])

U tekućinama, ultrazvučno zračenje uzrokuje pojave poput akustičkog tlaka, akustičkog strujanja, te kavitacije koja je oblak visokotlačnih mjehurića visoke temperature [7].

3.1.3. Homogenizacija pod visokim tlakom

U metodi homogenizacije pod visokim tlakom, visokotlačna pumpa (do 100MPa) koristi se za protjecanje emulzije kroz uski otvor. Kao rezultat visokog tlaka, jakih sila, poput smicanja i kavitacije, dolazi do jakih turbulentnih strujanja i pretvorbe grube emulzije u finu emulziju [7]. Homogenizacija pod visokim tlakom koristi se u prehrambenoj industriji zbog visoke učinkovitosti, a prikladna je za tekućine. Kada su tekućine izložene visokom tlaku kroz uski otvor, dolazi do molekuskog pročišćavanja [10].



Slika 4. Shematski prikaz homogenizacije pod viskom tlakom. (Preuzeto i prilagođeno iz [7])

3.2. Metode niske energije

3.2.1. Homogenizacija velikom brzinom

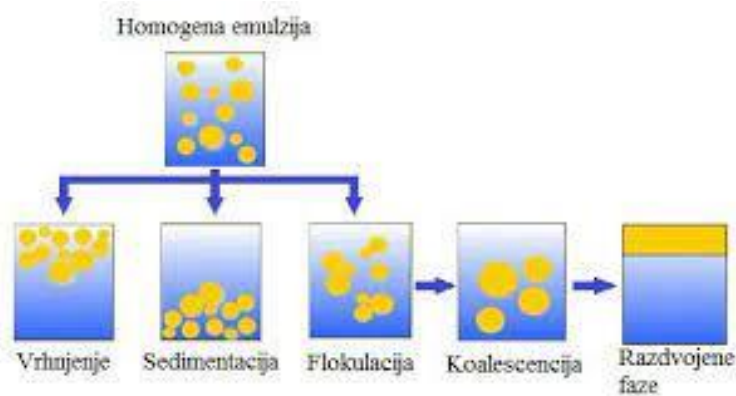
Homogenizacija velikom brzinom jedna je od niskoenergetskih metoda emulgiranja u kojoj se miješalice s rotorom/statorom ili miješalice velike brzine koriste pri brzinama oko 6000-24 000 o/min [7]. Rotor velikom brzinom vrtnje stvara snažne sile smicanja između unutarnjeg rotora i vanjskog statora koji miješa uzorak. No, visoka brzina rotacije također proizvodi intenzivne laminarne, turbulentne i kavitacijske učinke te miješa hranu brzo i jednolično [11].

3.2.2. Temperatura i sastav fazne inverzije

Metode temperature fazne inverzije i sastava fazne inverzije spontane su metode emulgiranja te se obje temelje na promjenama međufaznih svojstava. Ove se promjene mogu postići održavanjem sastava fiksnim dok se mijenja temperatura ili održavanjem temperature konstantnom dok se sastav mijenja. Ove se metode uobičajeno koriste u zdravstvenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji [7].

4. STABILNOST EMULZIJE

Stabilnost emulzije je sposobnost emulzije da se odupre fizikalno-kemijskim promjenama tijekom vremena. Na stabilnost utječu njezini sastojci i načini proizvodnje koji definiraju različite karakteristike kapljica. Pod karakteristikama kapljica podrazumijeva se koncentracija, veličina, naboj, interakcije i reološko ponašanje. Međutim, koalescencija, flokulacija, taloženje, Ostwaldovo zrenje i inverzija faza dovode do nestabilnosti emulzije [12].



Slika 5. Prikaz emulzija u različitim stanjima. (Preuzeto s <https://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A515/datastream/PDF/view>)

4.1. Mehanizmi nestabilnosti

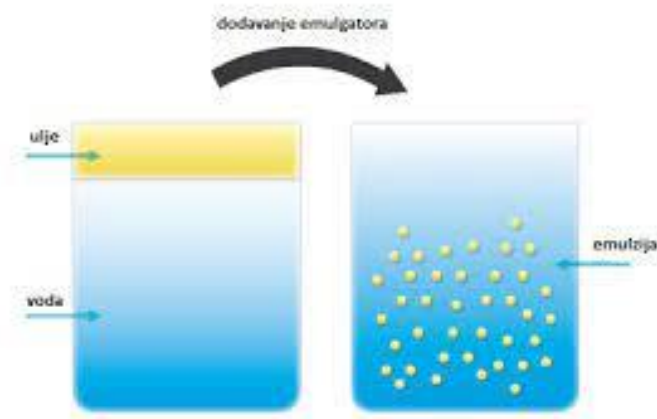
Relativno velike kapljice u emulzijama dovode do taloženja, odnosno vrhnjenja, velikom brzinom, pod uvjetom da se gustoća dispergirane i kontinuirane faze razlikuje. Mala brzina taloženja ili vrhnjenja održava se kada su čestice male, razlika u gustoći niska te viskoznost kontinuirane faze visoka. Viskoznost i gustoća faze ostvaruje se dodatkom aditiva u jednu ili obje faze [12].

Do Ostwaldovog zrenja dolazi kada je dispergirana faza slabo topljiva u kontinuiranoj fazi. Manje čestice imaju bolju topljivost od većih. Posljedica toga je da dispergirana faza difundira od malih prema velikim česticama te dolazi do rasta velikih čestica zbog malih. Emulzija postaje šira i sustav disproporcionalan, a disperzija se gubi. Brzinu disproporcionalnosti uvjetuje brzina difuzije molekula dispergirane faze u kontinuiranu. Dodatkom komponente koja je dobro topljiva u dispergiranoj fazi, ali netopljiva u kontinuiranoj, smanjuje se Ostwaldovo zrenje jer dolazi do sakupljanja kapljica i mjehurića i samim tim do veće koncentracije.

Koalescencija nastaje kada film između kapljica pukne, dolazi do nestanka disperzije, odnosno odvajanja dviju faza. Do toga dolazi kada je film između dviju faza tanak i kad je emulzija sedimentirana, agregirana itd. Surfaktanti smanjuju međufaznu napetost i to omogućava da film ostaje što deblji [12].

4.2. Surfaktanti

Surfaktanti ili emulgatori su površinski aktivne tvari koje stabiliziraju emulzije. Smanjenjem međufazne napetosti, snižava se ukupna slobodna energija sustava i emulzija se lakše formira. Drugo, surfaktanti imaju sposobnost brzog adsorbiranja na površinu kapljica tijekom homogenizacije. Stvaraju zaštitni film oko kapljica koji sprječava njihovo nakupljanje stvaranjem odbojnih sila. Emulgatori se dijele u četiri klase: anionske, kationske, neionske te zwitterionske [4, 13].



Slika 6. Shematski prikaz dodavanja emulgatora i nastanak emulzije. (Preuzeto s <https://zir.nsk.hr/islandora/object/ptfos:1064/preview>)

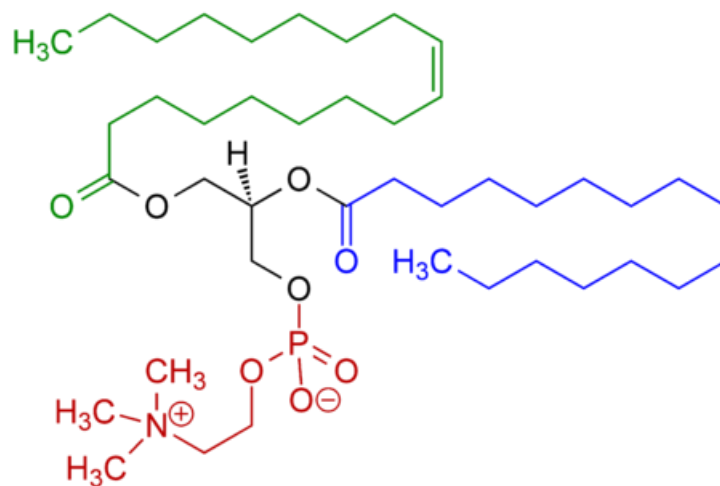
Također, formiranje emulzije može zahtijevati prisutnost kosurfaktanta. Alkoholi srednjeg lanca, amini i kiseline koriste se kao kosurfaktanti. Kosurfaktant ima učinak daljnjeg smanjenja površinske napetosti, dok povećava fluidnost sučelja čime se povećava entropija sustava. Alkoholi kratkog ili srednjeg lanca, kada se koriste kao kosurfaktanti, mogu biti toksični [4].

4.3. Vrste surfaktanata

4.3.1. Fosfolipidi

Fosfolipidi su amfifilne molekule koje se naširoko koristi u hrani. Sastoje se od dviju masnih kiselina (nepolarni „rep“) te fosforne kiseline pričvršćene za glicerol (polarna „glava“). Zbog svoje amfifilne prirode adsorbiraju na sučeljima i ulja i vode što ih čini dobrim emulgatorima. Mogu formirati jedan sloj oko kapljice ulja gdje „repovi“ masnih kiselina prodiru u ulje, a hidrofobna „glava“ strši prema vodi. Također, mogu stvarati više slojeva koji se sastoje od dva fosfolipida poredana od glave do glave i do repa do repa. Nastala struktura ovisi o vrsti i koncentraciji fosfolipida. Nadalje, fosfolipidi smanjuju agregaciju emulzije [13].

Fosfolipidni emulgatori koji se koriste u prehrambenoj industriji nazivaju se lecitini. Izvori lecitina su jaja, mlijeko, soja, sjemenke repice, suncokreta i pamuka. Lecitini se u hrani obično sastoje od smjese fosfolipida sa lipidima, glikolipidima, trigliceridima i sterolima. Najčešći fosfolipidi u lecitinima su fosfatidilkolin (PC), fosfatidiletanolamin (PE), fosfatidilinozitol (PI) i fosfatidna kiselina (PA). Neki lecitini se kombiniraju s drugima jer su previše lipofilni, tj. imaju relativno nisku ili srednje hidrofilnu-lipofilnu ravnotežu emulgatora (HLB). Najčešće se koriste u kombinaciji s kazeinom, proteinom sirutke i monoacilglicerolima [13].

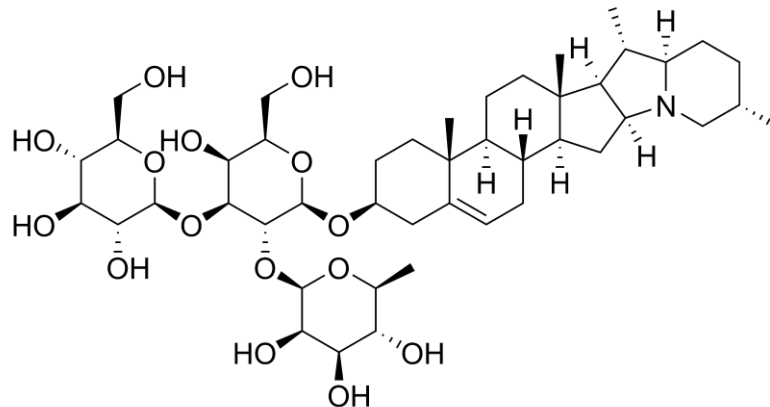


Slika 7. Prikaz kemijske strukture lecitina. (Preuzeto s Wikipedia. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Lecitin>)

4.3.2. Biosurfaktanti

Biosurfaktanti su tvari velike molekulske mase izolirani iz mikroorganizama. Oni, kao i fosfolipidi, su amfifilne molekule koje mogu emulgirati uljnu i vodenu fazu. Biosurfaktanti su biorazgradivi i imaju vrlo malu toksičnost. U bioemulgatore ubrajamo glikolipide i lipopeptide.

Saponini su površinski aktivne molekule koje se sastoje od hidrofilne regije (npr. šećer) i hidrofobne regije (npr. terpeni). Najčešće korišteni saponini u prehrambenoj industriji izvlače se iz kore drveta *Quillaja saponaria* te se prodaju pod trgovačkim imenom Q-NaturaleR za upotrebu u hrani. Saponini kvilaje su visoko učinkoviti emulgatori za proizvodnju emulzija ulja u vodi koji sadrže male kapljice (<200 nm) pri niskim omjerima emulgatora i ulja (<1:10).



Slika 8. Prikaz kemijske strukture saponina. (Preuzeto s Wikipedia.<https://bs.wikipedia.org/wiki/Saponin>)

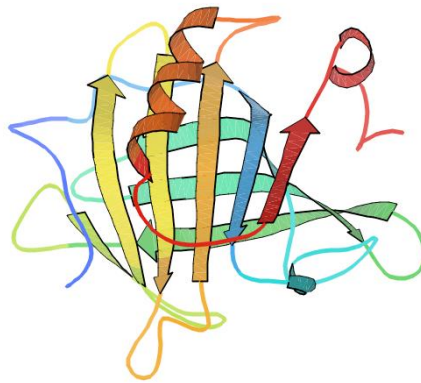
Soforolipidi su glikolipidi koje najviše proizvodi kvasac. Sastoje se od disaharida soforoze (hidrofilni rep) koji je vezan za hidrofobni rep ugljikovodika (lanac masnih kiselina). Dobivaju se industrijskom fermentacijom kvasca. Njihova priroda ovisi o soju kvasca i uvjetima fermentacije. No, ova vrsta emulgatora je vrlo skupa, stoga se koristi u vrlo malim količinama. Pogodni su za stvaranje stabilnih emulzija ulje u vodi [13].

Ramnolipdi su, također, glikolipidi koji se sastoje od jedne ili dvije polarne ramnozne jedinice vezane za nepolarni lanac β -hidroksidmasnih kiselina. Ramnolipidi imaju hidrofilnu karboksilnu skupinu stoga su anionski biosurfaktanti pod određenim pH uvjetima. Ramnolipdi imaju HLB brojeve niske ili srednje vrijednosti od 4 do 8 te su najprikladniji za emulzije voda u ulju [13].

Manoproteini su glikoproteini sastavljeni od šećera manoze kovalentno vezanog za protein. Također, dobivaju se fermentacijom kvasca. Manoproteini su dobri emulgatori zbog hidrofilnih lanaca manoze i hidrofobne proteinske okosnice. Emulgirajuće i stabilizacijske mogućnosti manoproteina ovise o sastavu aminokiselina i molekulskoj masi [13].

4.3.3. Proteini

Proteini su amfifilne molekule koje se mogu adsorbirati na sučeljima vode i ulja. Razlikuju se od drugih vrsta emulgatora po svojoj trodimenzionalnoj strukturi. Iako su većina proteina izvrsni emulgatori, ne mogu se svi snažno adsorbirati na sučelja emulzija U/V. Razlog toga je što mogu imati jako hidrofilne bočne lance ili posjeduju krute strukture [14]. Sposobnost proteina da formira male kapljice tijekom homogenizacije ovisi o molarnoj masi, polaritetu i naboju. Proteini sirutke, kazeina, soje, želatine, graška i proteini mahunarki tvore stabilne ulje u vodi emulzije relativno malih kapljica. Proteini životinjskog podrijetla iz mlijeka (proteini kazeina i surutke) i jaja (ovalbumin i lizocim), najviše se koriste kao emulgatori. Također, β -laktoglobulin i laktoferin mogu se koristiti za proizvodnju emulzija malih kapljica masti. Potrebna je mala količina β -laktoglobulina zbog njegove male molekulske mase jer se lakše adsorbiraju i oblikuju tanke slojeve [13, 15].



Slika 9. Prikaz molekularne strukture β -laktoglobulina. (Preuzeto s Wikipedija. <https://en.wikipedia.org/wiki/Beta-lactoglobulin>)

Biljni proteini često tvore deblje međufazne slojeve od onih životinjskih. Najčešće korišten biljni protein emulgator je soja. Soja se sastoji od dva glavna proteina glicina i β -konglicinina. Oba proteina vrlo su osjetljiva na toplinsku obradu zbog promjena konformacije, agregacijskog stanja i površinske reaktivnosti [13, 15].

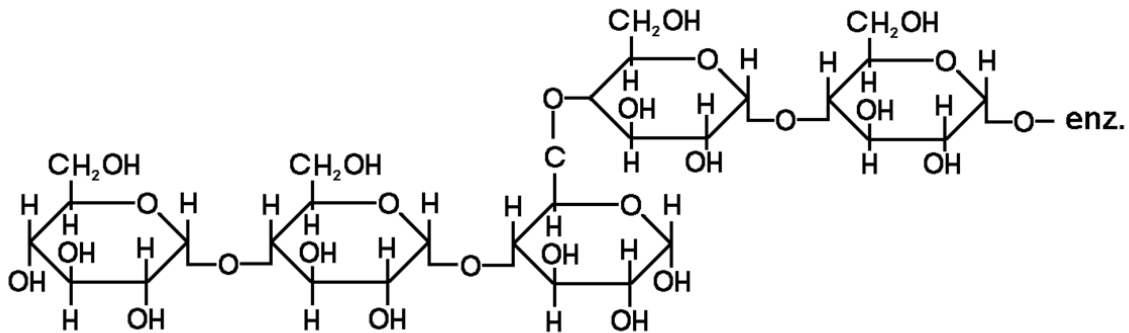
4.3.4. Polisaharidi

Polisaharidi su dobri emulgatori jer sadrže polarne i nepolarne dijelove. No, funkcionalnost polisaharida ovisi o molekulskoj masi, stupnju grananja, hidrofobnosti, naboju te polaritetu. Dosta polisaharida nisu dobri surfaktanti jer se većinom sastoje od polarnih monosaharida.

Arapska guma se najčešće koristi kao polisaharidni emulgator u hrani i piću. Dostupna je u prahu ili granulama te se mora otopiti prije homogenizacije. Arapska guma sastoji se od

hidrofobne polipeptidne okosnice kovalentno vezane za hidrofilne anionske polisaharidne lance [13].

Škrob je polisaharid velike molekulske mase sastavljen od monosaharida glukoze. Biorazgradiv je, ekonomičan i netoksičan. Granule škroba koriste se kao stabilizatori, ali imaju ograničenu upotrebu zbog svoje nestabilnosti, hidrofilnosti i veličine [15].



Slika 10. Molekulska struktura škroba. (Preuzeto s Wikipedia. <https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%A0krob>)

Celuloza je najrasprostranjeniji polisaharid u prirodi te je polimer glukoze. Netopljiva je u organskim otapalima i vodi. Celuloza i njezini hidroksilni derivati koriste se kao emulgatori kada im se hidroksilne skupine zamjene metilnom, metilmetilnom i karboksimetilnoj [15].

4.4. HLB broj

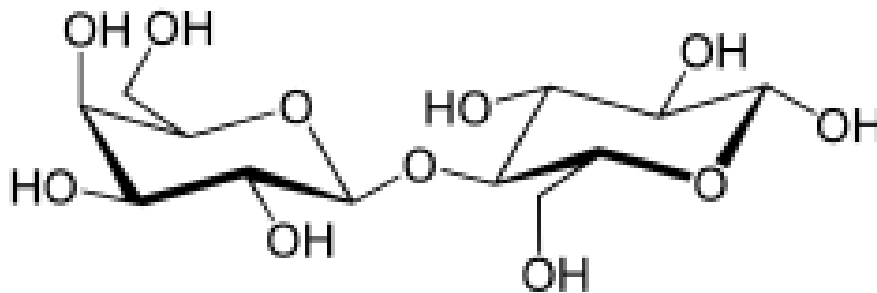
Hidrofilno-lipofilna ravnoteža emulgatora (HLB) opisuje površinski aktivne tvari. Vrijednosti HLB-a su u rasponu od 1 do 20. Vrijednost HLB-a emulgatora mora odgovarati HLB vrijednosti uljne faze. Surfaktanti sa HLB vrijednosti od 3 do 6 (većinom esteri glicerola) stabiliziraju emulzije V/U. Surfaktanti HLB vrijednosti od 8 do 16 (proteini, fosfolipidi) omogućuju stvaranje emulzija tipa U/V [16].

5. PRIMJENA EMULZIJA

5.1. Mlijeko

Mlijeko je prehrambeni proizvod koji prirodno postoji kao emulzija. Mlijeko je emulzija tipa U/V te se sastoji od mliječne masti dispergirane u vodi koja sadrži ugljikohidrate, proteine i minerale. Danas se mlijeko rijetko koristi u svom prirodnom stanju, već se obrađuje procesima homogenizacije, pasterizacije i sterilizacije. Pasterizirano ili sterilizirano mlijeko sadrži 4% mliječne masti (dispergirana faza) koja formira male kuglice i dobro se raspršuje u emulziji. Sadrži i proteine, od kojih je 80% kazein, a 12% protein sirutke. Kazein je otporan na toplinu i može se kombinirati s kalcijem i fosforom. Kazein i protein sirutke djeluju kao emulgatori. Mutna i bijela boja rezultat je raspršivanja svjetlosti kazeinskih micela [17, 15].

Dispergirana faza kravljeg mlijeka sadrži od 96% - 98% triacilglicerola, a ostatak su diacilgliceroli, steroli, fosfolipidi, monoacilgliceroli i slobodne masne kiseline. Mliječna mast se sastoji od zasićenih i mononezasićenih masnih kiselina te sadrži značajan udio kratkolančanih zasićenih masnih kiselina, a zbog toga ima široki raspon tališta od -40°C do +40°C. Također, dispergirana faza sadrži vitamine topive u masti poput vitamina A, D, E. Nadalje, kontinuirana faza je mješavina bjelančevina, šećera, minerala i vitamina topivih u vodi. Prevladavajući ugljikohidrat je laktoza. Laktoza je disaharid sastavljen od glukoze i galaktoze. Glavni doprinos okusu mlijeka daje laktoza, minerali te hlapljivi mirisi masnih kiselina [17].



Slika 11. Molekulska struktura laktoze. (Preuzeto s Wikipedia.

<https://hr.wikipedia.org/wiki/Laktoza>)

5.2. Mliječni proizvodi

5.2.1. Maslac

Maslac je emulzija voda u ulju te se većinom sastoji od 80% mliječne masti, 18% vode, 2% krutog mlijeka. Inverzijom kontrolirane faze vrhnja nastaje maslac. Vrhnje se dobiva

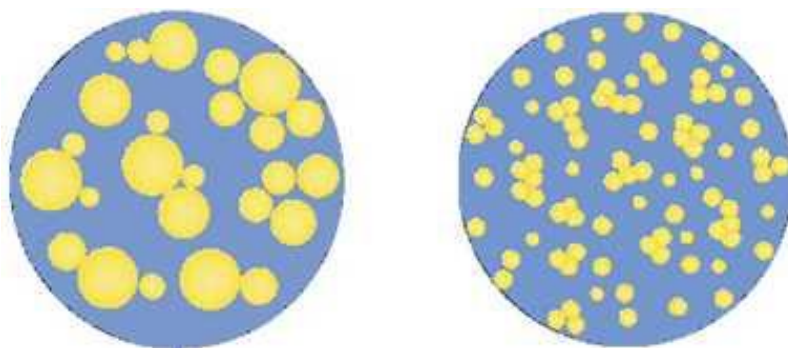
pasterizacijom punomasnog mlijeka nakon koje se hladi na temperaturi (12°C do 18°C), a potom miješa, odnosno usitnjava. Prilikom procesa usitnjavanja, masne kuglice se sudaraju te dolazi do njihovog nakupljanja. Mjehurići zraka, procesom mućkanja, omogućavaju da se masne kuglice rašire po površini. Postupnim povećanjem kuglica dolazi do fazne inverzije. Tekstura i stabilnost maslaca ovisi o sadržaju krute masti, morfologiji i veličini krute masti na određenoj temperaturi [17].

5.2.2. Šlag

Šlag nastaje miješanjem zraka i vrhnja na relativno niskim temperaturama. Fizikalne karakteristike šlaga su nestabilne što utječe na okus i izgled. Oblik kristala masti može se kontrolirati dodavanjem emulgatora koji su po prirodi ulja ili topljivi u uljima. Emulgatori niske molekulske mase uzrokuju desorbiranje proteina s površine masnih kuglica i stimuliraju nakupljanje masnih kuglica tijekom mućkanja. Nadalje, stabilnost masnih kuglica povećava se s koncentracijom proteina u kontinuiranoj fazi [18].

5.2.3. Jogurt

Jogurt je emulzija tipa ulje u vodi jer se sastoji od mliječne masti suspendirane u vodenoj fazi. Vodena faza sadrži protein sirutke i kazein koji utječu na teksturu jogurta. Jogurt nastaje od mlijeka ili vrhnja, ali mogu sadržavati zaslađivače, arome (vanilija, kava, jagoda) i druge sastojke (stabilizatore, voće, konzervanse). Nakon homogenizacije jogurta, dodaju se bakterije (*Lactobacillus bulgaricus* i *Streptococcus thermophilus*) koje proizvode mliječnu kiselinu [19].



Slika 12. Masne kuglice prije i poslije homogenizacije jogurta. (Preuzeto sa: <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnoloski-proces-proizvodnje-jogurta>)

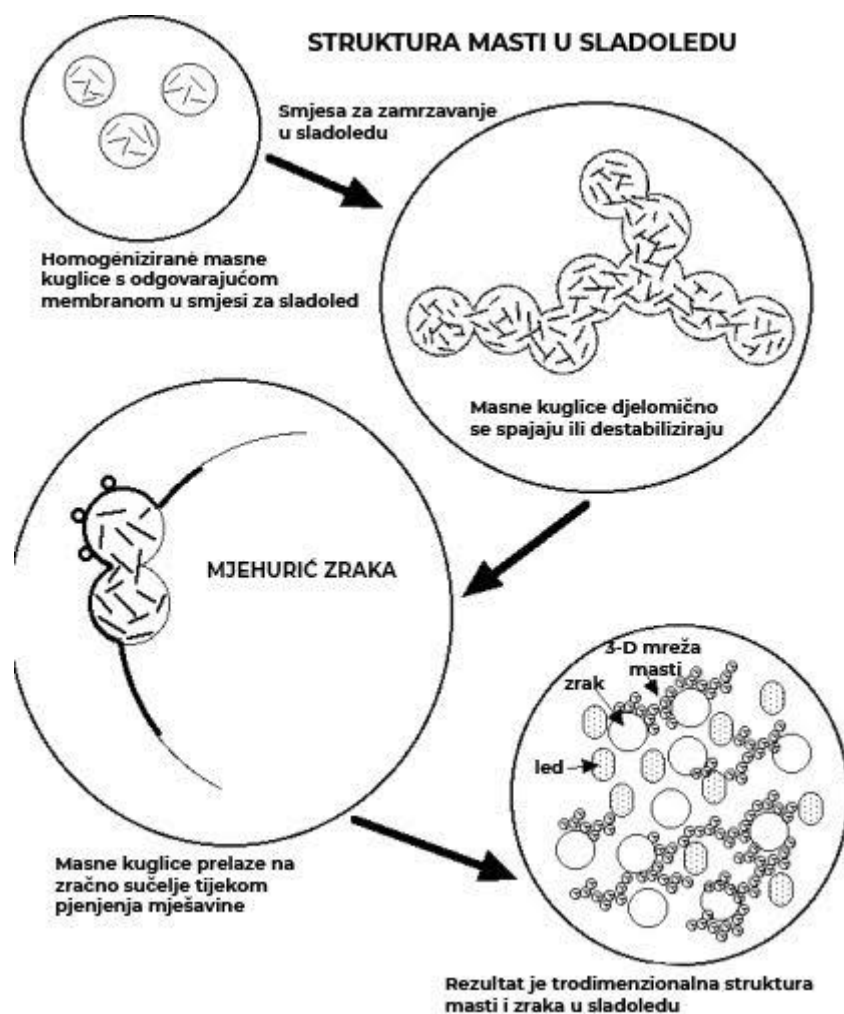
Jogurt sa niskim udjelom masti privlači pozornost potrošača u novije vrijeme. Međutim, mliječna mast ima važnu ulogu u emulgiranju te razvoju okusa i teksture. Protein sirutke, odgovarajuće starter kulture, povećanje krutina, zgušnjivači mogu poboljšati svojstva jogurta sa niskim udjelom masti. Dodatkom emulgatora β -laktoglobulina produžuje se vrijeme skladištenja [20].

5.2.4. Sir

Sir je, također, emulzija tipa ulje u vodi koja se sastoji od kuglica mliječnih masti disperziranih u polukrutoj vodenoj fazi. Postoje različite vrste sireva, ali se većina proizvodi sličnim metodama. Prilikom proizvodnje u mlijeko se dodaju bakterije koje laktozu pretvaraju u mliječnu kiselinu. Vrste sireva se razlikuju po vrsti korištenog mlijeka, dodanih bakterija ili plijesni te uvjetima skladištenja. Ako se za pripremu koristi nehomogenizirano mlijeko, masne kuglice nisu u interakciji sa proteinima, dok kod homogeniziranog mlijeka, masne kuglice stupaju u interakciju s proteinima [19].

5.2.5. Sladoled

Sladoled ima složenu strukturu jer se sastoji od mjehurića zraka, kristala leda i masnih kuglica dispergiranih u tekućoj vodenoj fazi. Kontinuirana vodena faza sadrži smrznute minerale, proteine i koncentrirane šećere. Prilikom proizvodnje je bitno dobiti veličinu kristala leda koja će omogućiti da sladoled ima glatku teksturu i da se produlji vrijeme skladištenja. Proces smrzavanja je dovršen kada temperatura stvrdnjavanja dosegne -18°C ili niže od -25°C do -30°C . Prema istraživanjima, emulgatori nemaju važnu ulogu prilikom smrzavanja sladoleda, već vrsta i koncentracija zaslađivača utječe na smanjenje točke zamrzavanja [21].



Slika 13. Shematski prikaz nastanka i mikrostrukture sladoleda. (Preuzeto i prilagođeno s <https://www.instructables.com/Delicious-Dry-ice-Ice-Cream-and-Underlying-Science/>)

Kod sladoleda sa niskim udjelom masti trebaju se dodati određeni emulgatori za stvaranje glatke teksture. Sladoled koji sadrži mješavinu polisorbata 80 i 70% monoglicerida ima najvišu temperaturu topljenja, a nešto nižu s lecitinom [22].

5.3. Preljevi

Veliki broj preljeva se koristi u salatama i uz jelo, a uloga im je poboljšanje okusa. Većina preljeva je emulzija tipa U/V, ali postoje i emulzije bez masti koje oponašaju fizikalno-kemijska svojstva ulje u vodi emulzija [19].

5.3.1. Majoneza

Najpoznatiji primjer preljeva je majoneza. Majoneza sadrži 70%-80% masti, a vodena, kontinuirana faza, obično se sastoji od jaja, šećera, octa, soli i začina. Žumanjak sadrži lecitin koji djeluje kao emulgator. Također, sol je važan sastojak jer utječe na raspršivanje žumanjka i stabilizira proteine. Majoneza ima niski pH te je zbog svoje kisele prirode otporna na mikrobiološko kvarenje [16].

5.4. Emulzije pića

Emulzije pića odnose se na emulzije ulje u vodi koje se mogu piti, a primjer su kava, čaj, mlijeko, sportska pića i voćna pića. Ove emulzije se većinom pripremaju u relativno koncentriranom obliku što im olakšava transport i skladištenje.

Uljna faza obično sadrži arome, boje, antioksidanse i vitamine, a razlikujemo ulja bez arome i ulja sa aromom (citrusna ulja). Ulja bez arome ne doprinose okusu emulzije, nego se koriste zbog sposobnosti stvaranja kapljica. Na cjelokupni okus utječu kiseline, zaslađivači, arome topljive u ulju i arome topljive u vodi [17].

6. ZAKLJUČAK

Emulzije su disperzijski sustavi koji su zbog uljne i vodene faze nestabilni. Prilikom emulgiranja važna je prisutnost surfaktanata. U novije vrijeme, prehrambena industrija pokušava zamijeniti mnoge sintetičke emulgatore s prirodnim alternativama. Poznati su mnogi emulgatori prirodnog podrijetla kao što su polisaharidi, fosfolipidi, glikolipidi, proteini koji se mogu izolirati iz proizvoda ili životinjskog ili biljnog izvora. Zbog svoje amfifilne prirode adsorbiraju na sučeljima i ulja i vode što ih čini dobrim emulgatorima. Neki prehrambeni proizvodi, prirodne su emulzije koji u svome sastavu sadrže emulgatore. Primjer je mlijeko koje u svome sastavu ima protein sirutke i kazein, prirodne emulgatore zaslužne za stabiliziranu emulziju. Većina emulzija u prehrani je emulzija tipa ulje u vodi, dok je maslac jedan od rijetkih proizvoda emulzijskog tipa voda u ulju.

LITERATURA

1. Đaković, Ljubomir. *Emulzije*, [ur.] Dr. Svetlana Radosavljević, *Koloidna hemija*, 4. Novi Sad: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 1984, str. 353-374.
2. Milostić, Ivo, *Emulzije i emulgatori*. *Mljekarstvo*. **12** (1962) 36-39
3. Chen Tan, David Julian McClements, *Application of Advanced Emulsion Technology in the Food Industry: A Review and Critical Evaluation*. *Foods*. **12** (2021) 812
4. John Flanagan, Harjinder Singh, *Microemulsions: A Potential Delivery System for Bioactives in Food*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **46** (2007) 221-237
5. Yin-Ting Hu, YuwenTing Jing-Yu Hu, Shu-ChenHsieh, *Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems*. *J Food Drug Anal*. **25** (2017) 16-26
6. Yung-Sheng Lin, Wei-Lung Chou, Chih-Hui Yang, Keng-Shiang Huang, Eng-Chi Wang, Cheng-You Chen, Yu-Hsin Lin, Haw-Ming Huang, *A real-time impedance-sensing chip for the detection of emulsion phase separation*. *Electrophoresis*. **34** (2013) 1743-1748
7. Seyed Mohammad MohsenModarres-Gheisari, Roghayeh Gavagsaz-Ghoachani, Massoud Malaki, Pedram Safarpoura, Majid Zandia, *Ultrasonic nano-emulsification – A review*. *Ultrason Sonochem*. **52** (2019) 88-105
8. Veronika Mikulcová, Věra Kašpárková, Petr Humpolíček, Leona Buňková, *Formulation, Characterization and Properties of Hemp Seed Oil and Its Emulsions*. *Molecules*. **22** (2017) 700
9. Mert, Ilkem Demirkesen, *The applications of microfluidization in cereals and cereal-based products: An overview*. *Crit Rev Food Sci Nutr*. **60** (2019) 1007-1024
10. Yujie Li, Dong Xiang, *Stability of oil-in-water emulsions performed*. *PLoS One*. **14**, (2019) 4
11. Lei Zhou, Xiao Feng, Yuling Yang, Yinji Chen, Xiaozhi Tang, Sumeng Wei, Shanshan Li, *Effects of high-speed shear homogenization on the emulsifying and structural properties of myofibrillar protein under low-fat conditions*. *J Sci Food Agric*. **6** (2016) 6500-6508

12. Norde, Willem, *Colloids and Interfaces in life Science and Bionanotechnology*, 2.izd., CRC PRESS, New York, 2011
13. David Julian McClements, Long Bai, Cheryl Chung, *Recent Advances in the Utilization of Natural Emulsifiers to Form and Stabilize Emulsions. Annu Rev Food Sci Technol.* **28** (2017), 205-236
14. Kare Larsson, Stig.E Friberg, Johan Sjoblom, *Food Emulsions*. 2.izd., Marcel Dekker, New York, 2004
15. LIJUAN CHEN, FEN AO, XUEMEI GE, WEN SHEN, *Food-Grade Pickering Emulsions: Preparation, Stabilization and Applications. Molecules.* **25** (2020) 3202
16. NatalieNg, Michael A.Rogers, *Surfactants*. [ur.] Peter Varelis Laurence Melton Fereidoon Shahidi. *Encyclopedia of Food Chemistry. Guelph: Elsevier*, 2018, str 276-282.
17. McClements, David Julian, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. 3.izd., CRC Press, New York, 2016.
18. K. Ihara, M.Hirota, T.Akitsu, K.Urakawa, T.Abe, M.Sumii, T.Okawa, T.Fuji, *Effects of emulsifying components in the continuous phase of cream on the stability of fat globules and the physical properties of whipped cream. Journal of dairy science.* **98**(2015) 2875-2883
19. McClements, David Julian. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. 2.izd., CRC Press, New York, 2004.
20. L.L. Zhao, X.L. Wang, Q.Tian, X.Y. Mao, *Effect of casein to whey protein ratios on the protein interactions and coagulation properties of low-fat yogurt. Journal of dairy science.* **99** (2016) 7768-7775
21. A. A. FLORES, H. D. GOFF, *Ice Crystal Size Distributions in Dynamically Frozen Model Solutions and Ice Cream as Affected by Stabilizers. Journal of dairy science.* **82** (1999) 1399-1407
22. R. J. BAER, M. D. WOLKOW, K. M. KASPERSON, *Effect of Emulsifiers on the Body and Texture of Low Fat Ice Cream. Journal of dairy science.* **80** (1997) 3123–3132