

Vliv procesních parametrů na přípravu emulzí

Bc. Tomáš Zatloukal

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav biochemie a analýzy potravin

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš ZATLOUKAL**

Osobní číslo: **T090222**

Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**

Téma práce: **Vliv procesních parametrů na přípravu emulzí**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerži na téma emulze, jejich příprava, klasifikace a stabilizace – obecně. Zaměřte se také na možnosti využití nejrůznějších homogenizačních zařízení pro přípravu emulzí. Získané poznatky kriticky zodnoťte.
2. V praktické části se věnujte nalezení optimálních podmínek pro přípravu emulzí typu olej ve vodě, přičemž měněny budou jednotlivé procesní parametry (např. rychlost otáček). U takto vyrobených emulzí provedte jejich základní

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- [1] McCLEMENTS, D., J.: Food emulsions: principles, practices, and techniques. CRC Press, 2005.
- [2] LINFIELD, W. N., et al.: Anionic Surfactants, Vol I., Vol. II. M. Dekker, NewYork, 1976.
- [3] JUNGEMANN, E.: Cationic Surfactants. M. Dekker, NewYork, 1994.
- [4] SCHICK, M. J.: Nonionic surfactants. M. Dekker, NewYork, 1967.
- [5] BLAŽEJ, A. A KOL.: Tenzidy. Bratislava, 1977.
- [6] TADROS, T.: Emulsion Science and Technology. Wiley-WCH, Weinheim, 2009.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavlína Vltavská, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

25. února 2011

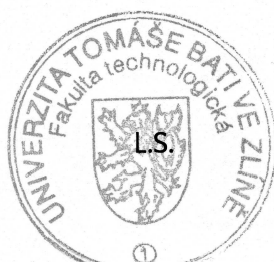
Termín odevzdání diplomové práce:

20. května 2011

Ve Zlíně dne 21. března 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ZATLOUKAL TOMAŠ

Obor: THEVP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 10.5.2011

Tomáš Zatloukal

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vlivem rychlosti otáček během přípravy emulzí, dále vlivem teploty skladování na jejich stabilitu a velikost částic. Emulze byly připraveny metodou emulgace pomocí systému dvou emulgátorů, zařízením Ultra-Turrax při rozdílné rychlosti otáček (3400, 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min). Emulze byly skladovány při teplotě 4 °C, 25 °C, 37 °C a 50 °C a pozorovány jak vizuálně, tak mikroskopicky a v pravidelných časových intervalech měřena jejich velikost částic pomocí přístroje Zeta Nano ZS.

Klíčová slova: emulze, Ultra-Turrax, rychlost otáček, stabilita, velikost částic

ABSTRACT

This thesis observes the influence of stirring speed and storage temperature on the corpuscle size and stability of emulsions. Emulsions were prepared by emulsification-based system using two emulsifiers with the Ultra-Turrax homogenizer. Five different rev speed of mixture were applied; 3400, 12,400, 13,400, 14,400 and 15,400 rpm. Emulsions were observed both visually and microscopically when stored at 4 °C, 25 °C, 37 °C, 50 °C. At regular intervals the samples were taken and corpuscle size in emulsion was measured with Zeta Nano ZS apparatus.

Keywords: emulsion, Ultra-Turrax, stirring speed, stability, particle size

PODĚKOVÁNÍ

Za odborné vedení, cenné rady a připomínky bych rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce Ing. Pavlíně Vltavské Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vliv procesních parametrů na přípravu emulzí, vypracoval samostatně pod vedením Ing. Pavlíny Vltavské Ph.D., a uvedl v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 EMULZE	12
1.1 KLASIFIKACE EMULZÍ	12
1.1.1 Velikost rozptýlených částic.....	13
1.1.2 Polárnost disperzního podílu a prostředí.....	13
1.1.3 Koncentrace disperzního podílu.....	14
1.2 PŘÍPRAVA EMULZÍ	15
1.2.1 Technologické operace během přípravy emulzí.....	15
1.2.1.1 Emulgace.....	16
1.2.1.2 Homogenizace.....	16
1.2.1.3 Stabilizace.....	17
1.2.2 Násobné emulze	17
1.3 ZPŮSOBY STABILIZACE EMULZÍ	18
1.3.1 Faktory ovlivňující stabilitu emulze.....	18
1.3.2 Metody stabilizace emulzí.....	19
1.3.2.1 Stabilizace elektrickou dvojvrstvou.....	19
1.3.2.2 Stabilizace pomocí emulgátoru.....	20
1.3.3 Rozpad emulzí.....	22
1.3.3.1 Krémování a sedimentace	23
1.3.3.2 Flokulace.....	24
1.3.3.3 Ostwaldovo zrání	24
1.3.3.4 Koalescence	25
1.3.3.5 Fázová inverze	25
2 HOMOGENIZAČNÍ ZAŘÍZENÍ	26
2.1 VYSOKORYCHLOSTNÍ MIXERY	26
2.2 KOLOIDNÍ MLÝNY	28
2.3 VYSOKOTLAKÉ HOMOGENIZÉRY	29
2.4 ULTRAZVUKOVÉ HOMOGENIZÉRY	31
2.5 MIKROFLUIDIZÉR.....	33
2.6 MEMBRÁNOVÉ A MIKROKANÁLOVÉ HOMOGENIZÉRY	34
2.7 ULTRA – TURRAX.....	36
3 DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA	38
3.1 TEORIE ROZPTYLU SVĚTLA	39
3.1.1 Funkce dynamického rozptylu světla	39
3.1.2 Nástroj k optické konfiguraci dynamického rozptylu světla.....	41
4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	43
II PRAKTICKÁ ČÁST	44
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45

5.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ.....	45
5.2	SLOŽENÍ EMULZÍ.....	46
5.2.1	Vypočet jednotlivých složek emulze.....	46
5.3	PŘÍPRAVA EMULZÍ A JEJICH STABILITA.....	47
5.4	VIZUÁLNÍ POZOROVÁNÍ.....	48
5.5	MIKROSKOPIE.....	48
5.6	MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC PŘÍSTROJEM ZETASIZER NANO SZ	49
5.6.1	Kontrola přístroje Zetasizer Nano SZ	49
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	50
6.1	VLIV RYCHLOSTI OTÁČEK NA VELIKOST ČÁSTIC EMULZE	50
6.2	VLIV TEPLoty NA VELIKOST ČÁSTIC A NA STABILITU EMULZÍ.....	61
6.3	VIZUÁLNÍ POZOROVÁNÍ.....	63
6.4	MIKROSKOPICKÉ POZOROVÁNÍ.....	69
	ZÁVĚR	77
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	79
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	83
	SEZNAM OBRÁZKŮ	84
	SEZNAM TABULEK.....	86
	SEZNAM PŘÍLOH.....	87

ÚVOD

Slovo emulze pochází z latinského *emulgere*, což v překladu znamená vydojit. Proto i nejtípcičtějším příkladem emulze je kravské mléko, které je však málo stabilní a po určité době dojde k vyloučení tuku na povrchu. A právě stabilita je jednou ze základních vlastností emulze, kterými se v současnosti zabývají mnohé studie po celém světě, v různých průmyslových odvětvích jako je např. potravinářství, zemědělství, kosmetika a farmacie. Je to způsobeno především velkou konkurencí produktů na trhu ve všech těchto oblastech průmyslu. Lidé si nebudou kupovat dresinky, které budou obsahovat dvě vrstvy odlišné barvy nebo krémy, které se špatně roztírají po pokožce, a proto je výzkum pro zkvalitnění všech vlastností emulze tak důležitý.

Osobně jsem se setkal s touto problematikou již při psaní své bakalářské práce, kde jsem mapoval výrobu emulzních likérů. Mohl jsem se tedy přesvědčit, jak náročné je vyrábět dokonalé emulzní výrobky a jak je receptura a přesný způsob jejich emulgace dokonale chráněn a daným podnikem nesmírně ceněn.

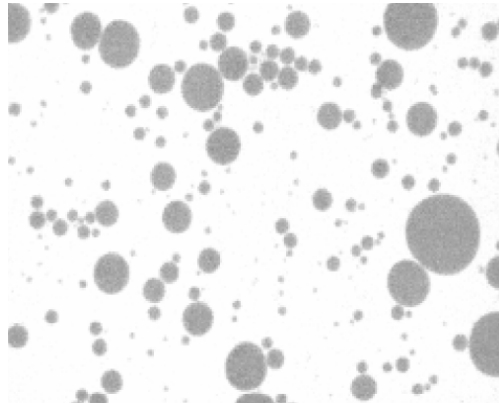
Vlastnosti emulzí ovlivňuje celá řada parametrů – mechanické vlivy, hodnoty HBL, zastoupení emulgátorů, teplota, průměrná velikost částic, podíl olejové nebo vodné složky atd.

Proto i cílem této diplomové práce je sledovat vliv procesních parametrů na vlastní přípravu emulzí, velikost jejich částic a stabilitu při různých podmínkách skladování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 EMULZE

Emulze jsou heterogenní disperzní soustavy (hydrofobní koloidy) podobné lyofobním solům [1]. Je to soustava dvou nesmíselných kapalin (obvykle oleje a vody), z nichž jedna je rozptýlena ve druhé (Obr. 1) [2].



Obr. 1: Emulze uhlovodíkových olejů ve vodě (tmavé oblasti jsou emulze kapiček a světlá oblast je vodní fáze) [3]

Kapaliny, které spolu vytvářejí emulze, musí být navzájem nemíselné nebo jen omezeně míselné. V soustavě bývají přítomny látky, schopné zabránit slévání dispergovaných kapiček, tzv. koalescenci (shlukování drobných kapek ve větší, případně až ve spojitou fázi) [4].

V praxi se setkáváme s přirozenými i uměle připravenými emulzemi jak v potravinářském průmyslu, v průmyslu plastických hmot, ve farmacii, kosmetice, v zemědělství tak i v mnoha dalších oblastech [4].

V případech, kdy je vznik emulzí nežádoucím jevem, lze jejich destrukci vyvolat mechanicky nebo chemicky (např. přidávkem elektrolytů) [1].

1.1 Klasifikace emulzí

Emulze můžeme rozdělit podle:

- velikosti rozptýlených částic [1];
- polárnosti disperzního podílu a prostředí [4];
- koncentrace disperzního podílu [4].

1.1.1 Velikost rozptýlených částic

Podle velikosti rozptýlených částic se emulze rozdělují na:

- **makroemulze** – s velikostí částic > 100 nm, zpravidla v rozsahu 100 – 1000 nm (jsou kalné, mléčně zbarvené a termodynamicky nestabilní) [1];

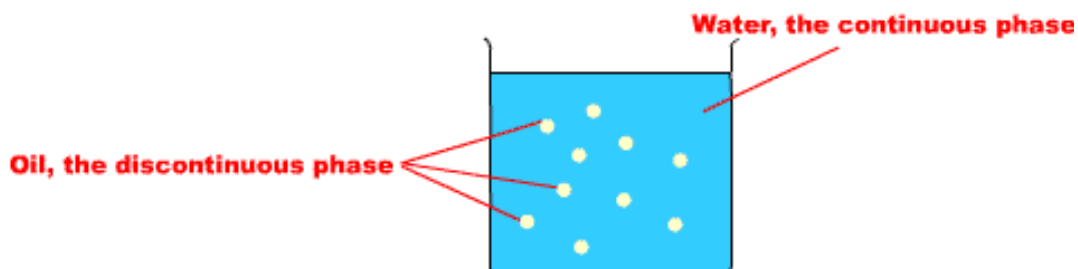
Makroemulze patří mezi potravinářsky významné emulze. Méně polární fáze (o nižší relativní permitivitě) se označuje jako olej, druhou fází bývá voda. Jako všechny hydrofobní koloidy jsou makroemulze nestálé proto, že disperzní podíl má tendenci ke koalescenci (shlukování drobných kapek ve větší, případně až ve spojitou fázi). Emulze se rozdělí na dvě fáze, zpravidla ireverzibilně. Podle hustoty disperzního prostředí se disperzní podíl může soustředit na povrchu nebo sedimentovat na dno nádoby [1].

- **mikroemulze** – s velikostí částic 10 – 100 nm (jsou čiré a termodynamicky stabilní) [1];
- **nanoemulze** - s velikostí částic 50 – 220 nm. Jsou průhledné nebo průsvitné a kineticky stabilní, čímž se odlišují od mikroemulzí [5]. Nanoemulze mohou být také nazývány jako sub-mikronové emulze nebo mini-emulze [6].

1.1.2 Polárnost disperzního podílu a prostředí

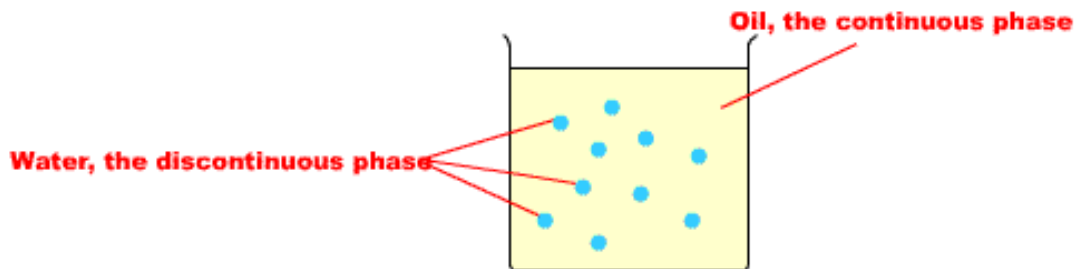
Podle polárnosti disperzního podílu a prostředí se rozdělují emulze na [4]:

- **přímé** (prvního druhu) – označované jako olej ve vodě (O/V) (Obr. 2), ve kterých je disperzním prostředím polárnější kapalina



Obr. 2: Emulze typu O/V [8]

- **obrácené** (druhého druhu), jejichž disperzním prostředím je nepolární kapalina, ty jsou označovány jako emulze voda v oleji (V/O) (Obr. 3).



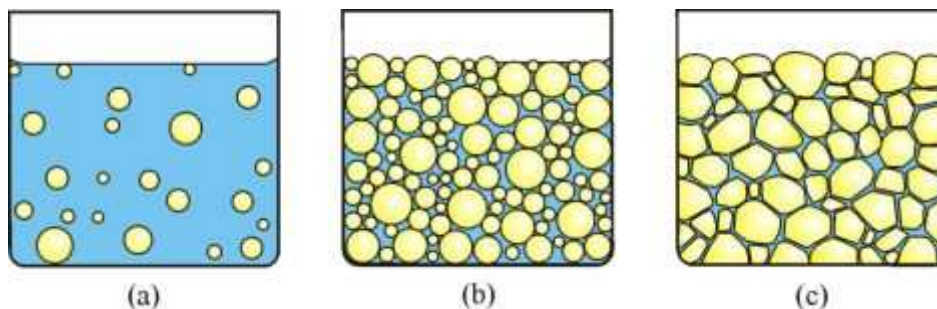
Obr. 3: Emulze typu V/O [8]

Příkladem emulze prvního druhu je mléko (disperzním podílem je mléčný tuk a disperzním prostředím voda). Příkladem emulze druhého druhu je máslo (disperzním podílem je voda a disperzním prostředím olej) [1].

1.1.3 Koncentrace disperzního podílu

Podle koncentrace disperzního podílu rozdělujeme emulze na [4]:

- **zředěné** - v nichž dispergovaná fáze zaujímá max. 2 % celkového objemu. Průměr kapiček je zpravidla řádově 100 nm, tedy blízký rozměru koloidních částic (Obr. 4).
- **koncentrované** – s nedeformovanými sférickými kapkami, tyto v monodisperzních systémech mohou dosáhnout koncentrace disperzního podílu až 74 % celkového objemu, což odpovídá nejtěsnějšímu geometrickému uspořádání kulovitých částic. U polydisperzních emulzí, mohou malé kapénky vyplnit prostory mezi velkými a díky tomu lze připravit i koncentrovanější emulze (Obr. 4).
- **vysoce koncentrované (gelovité)** – s kapkami disperzního podílu uloženými tak těsně, že se vzájemně deformují a nabývají tvaru mnohostěnů, oddělených od sebe tenkými filmy koloidních rozměrů - vrstvičkami disperzního prostředí a emulgátoru (Obr. 4).



Obr. 4: Různé typy emulzí (a) zředěné, (b) koncentrované, (c) vysoce koncentrované [14]

Zvláštním druhem emulzí jsou tzv. kritické emulze, což jsou soustavy tvořící se obvykle ze dvou omezeně mísitelných kapalin při teplotě blízké kritické teplotě rozpouštěcí, kdy mezifázové napětí na rozhraní fází je velmi malé (10^{-5} Nm^{-1}) a k dispergování jedné kapaliny druhou stačí jen tepelný pohyb molekul. Kritická emulze může existovat jen ve velmi úzkém teplotním intervalu a vyznačuje se nestálostí disperzního podílu tak, že se kapičky kritické emulze v soustavě neustále tvoří a zanikají [4].

1.2 Příprava emulzí

U mnohých potravin se požaduje, aby byla připravena emulze ze složek, které se za normálních podmínek nesměšují. Emulze se většinou připravují mechanickou dispergací disperzního podílu v disperzním prostředí, za přítomnosti příslušného emulgátoru tzv. emulgací [4]. Provádí se často dvoustupňově. Při primární emulgaci se vytvoří hrubá emulze s relativně velkými částicemi dispergované fáze, na kterou navazuje emulgace sekundární, při které dochází k úpravě velikosti částic. Druhý krok neboli úprava původní hrubé emulze se označuje též jako homogenizace. Účinnost emulgace, resp. homogenizace, je důležitým faktorem určujícím vzhled, texturu i chuť výrobku [9]. Homogenizace značně ovlivňuje stálost emulze [4].

1.2.1 Technologické operace během přípravy emulzí

Při přípravě emulzí probíhají většinou 3 technologické operace:

1. emulgace – počáteční smíchání vodné a olejové fáze za vyšší teploty [10];
2. homogenizace – proces zmenšování původně vytvořených částic [10];
3. stabilizace – proces zajišťující dostatečnou životnost emulze [4].

1.2.1.1 Emulgace

Důležitým faktorem ovlivňujícím účinnost emulgace je teplota. Minimální teplota je dána bodem tání olejové fáze, při emulgaci musí být olejová fáze v tekutém stavu. Při vyšší teplotě se snižuje mezifázové napětí a snižuje se i viskozita obou fází, emulgace se tedy usnadňuje. Maximální teplota je dána vlastnostmi emulgátoru, např. při použití bílkovin jejich tepelnou stabilitou [9, 18].

Emulgace je velmi snadná, poklesne-li mezifázové napětí pod 10 mN/m. Některé emulgátory s rozvětveným řetězcem dokonce snižují mezifázovou energii pod 1 mN/m. Pak stačí k dispergování velmi malé turbulence a dochází k tzv. spontánní emulzifikaci. Samovolné emulgování má významnou úlohu v procesech spojených s trávením a vstřebáváním potravy v organizmech (dispergování tuků účinkem cholových kyselin obsažených ve žluči) [4].

1.2.1.2 Homogenizace

Homogenizace v dnešní době pokrývá velmi rozsáhlou oblast. Pod pojmem homogenizace si můžeme představit jednu nebo více následujících operací směšování, mixování, dispergaci, míchání atd. Stávající postupy nebo metody homogenizace je možné rozdělit do tří hlavních kategorií, a to na ultrazvukové, tlakové a mechanické [24].

Výsledná velikost částic je závislá na homogenizačním tlaku p_h podle vztahu (1):

$$\log r_{23} = K + b \log p_h \quad (1)$$

kde: r_{23} - je poloměr částice se středním poměrem plochy k objemu,

K - konstanta zařízení a emulze,

b - konstanta závislá na typu toku, resp. zařízení [9, 18].

Pro některé výrobky je pro získání dostatečně jemné disperze potřebná dvojestupňová homogenizace. V mléčných výrobcích, dresincích a jiných emulzích (typu O/V), ve kterých působí jako emulgátor bílkoviny, mají malé částice vytvořené průchodem homogenizačním ventilem při vysokém tlaku sklon spojovat se do shluků. Je to způsobeno současnou adsorpcí bílkovin na fázová rozhraní dvou dispergovaných částic. Jejich odstranění se může dosáhnout průchodem emulze druhým homogenizačním ventilem při nižším tlaku (např. 3 – 8 MPa) [9, 18].

Velikost tukových kapiček je v řadě mléčných a jiných výrobků zásadním parametrem pro dosažení požadovaného chuťového vjemu, pocitu v ústech a stability emulzí. Velké kapičky mají za následek nepřiměřenou chuť, mazlavý pocit v ústech a zhoršení stability vzhledem ke sklonu k oddělování fází. Naopak homogenizace vedoucí k vytvoření menších částic vede sice ke zlepšení stability a chuti, ale i ke zvýšení povrchu částic, v důsledku čehož může dojít při nesprávné koncentraci emulgátoru k jeho uvolnění [19].

Jednou z metod pro měření velikosti částic je laserová difrakce. Při aplikaci laserového paprsku částice rozptýlí světlo nepřímo úměrně své velikosti. Měřením intenzity rozptýleného světla fotosenzitivními detektory v různých úhlech lze stanovit velikost částic. Tato technika je v potravinářství zčásti využívána k charakterizaci emulzí, ale stává se klíčovým nástrojem pro kontrolu procesu kvality [19].

1.2.1.3 Stabilizace

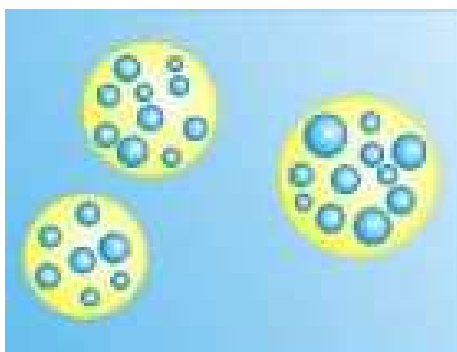
Když vezmeme v úvahu stabilitu emulze, je velmi důležité rozlišovat mezi termodynamickou a kinetickou stabilitou. Termodynamická stabilita nám říká, zda daný proces nastane anebo ne, zatímco kinetická jak rychle daný proces proběhne, pokud k němu dojde. Všechny potravinové emulze jsou termodynamicky nestabilní systémy a stáří se nakonec úplně rozpadají. Termodynamická nestabilita emulze se dá snadno prokázat a to tak, že se rozhybe uzavřená nádoba, která obsahuje jak čistý olej, tak i čistou vodu. Poté se po určitou dobu pozorují změny, které se týkají především vzhledu emulze. Zpočátku se tvoří opticky neprůhledná emulze, která se mícháním rozpadá. Po určité době můžeme pozorovat jak vrstvu vody, tak i vrstvu oleje, která se nachází nad ní [7, 12, 29].

Aby se dosáhlo kinetické stability emulze, musí být přítomné povrchově aktivní látky, které se adsorbují na fázovém rozhraní a vytvářejí na povrchu dispergovaných částic ochrannou vrstvu, která zabraňuje jejich opětovnému spojování. Současně snižují mezipovrchové napětí (snižují tedy volnou energii) a usnadňují tak emulgaci. Tyto látky jsou často přirozenou složkou potravin (např. bílkoviny) nebo se jedná o látky aditivní, tzv. emulgátory [9, 18].

1.2.2 Násobné emulze

V potravinářství se často uplatňují tzv. dvojité neboli násobné emulze – O/V/O (olej/voda/olej) popř. V/O/V (voda/olej/voda) (Obr. 5). Postup přípravy těchto emulzí

je odlišný a mnohem náročnější než příprava jednoduchých emulzí. Tyto emulze jsou obvykle připravovány disperzací ve dvou krocích za použití dvou typů emulgátorů (hydrofilního a hydrofobního), popřípadě mohou vznikat v důsledku nerovnoměrného rozdělení emulgátoru v různých mikroskopických oblastech soustavy při inverzi fází [4]. Například emulzi O/V/O můžeme připravit tak, že se nejdříve připraví emulze O/V za použití vhodného emulgátoru dle Bancroftova pravidla a poté se tato emulze znovu smíchá, ale nyní již s jinou olejovou fází. V této fázi přípravy se přidává druhý emulgátor, který je jiný než již emulgátor přidávaný a nově vzniklá vnější (olejová) fáze bývá ve většině případů odlišná od první olejové fáze. Získanou emulzi můžeme popsat tak, že ve vnitřní fázi se nacházejí kapky vodné fáze, v jejichž středu jsou drobné kapičky první olejové fáze [7]. Vzhledem k velké ploše fázového rozhraní je stabilita těchto systémů ještě menší než u jednoduchých emulzí [4]. Proto je třeba zvolit vhodnou metodu stabilizace [7].



Obr. 5: Schéma násobné emulze [16]

1.3 Způsoby stabilizace emulzí

Emulze jsou termodynamicky nestabilní systémy (viz. výše). Ke zvětšení povrchu plochy mezi olejovou a vodní fází je potřebná volná energie, protože olej a voda mají rozdílné hustoty. Z toho důvodu mají emulze tendenci se rozdělovat [12, 13].

Aby byla zajištěná dostatečná životnost emulze, je zapotřebí vhodným způsobem systém stabilizovat. Způsob stabilizace závisí na koncentraci emulze [4].

1.3.1 Faktory ovlivňující stabilitu emulze

Stálost emulze ovlivňuje např [1]:

- velikost částic disperzního podílu (čím menší jsou částice, tím stabilnější je emulze);

- množství disperzního podílu (stabilnější emulze vznikají s malým množstvím disperzního podílu);
- hustota obou fází (emulze jsou stabilnější, jsou-li rozdíly hustot obou kapalin minimální);
- viskozita disperzního prostředí (emulze s viskóznějším disperzním prostředím jsou stabilnější);
- teplota (extrémně vysoká nebo nízká teplota je nežádoucí);
- elektrický náboj disperzního podílu (stabilita je podmíněna přítomností souhlasných elektrických nábojů na dispergovaných částicích, které brání jejich shlukování);
- přítomnost elektrolytů (stabilita je nižší v přítomnosti elektrolytů), mezifázové napětí (malé mezifázové napětí zvyšuje stabilitu) aj. faktory.

Stabilita emulze závisí i na vnějších podmínkách – může být různá podle toho, je-li emulze ponechána v klidu nebo vystavena otřesům, odstředování, změnám teploty nebo jiným vlivům, které mohou vést k jejímu zániku [4].

1.3.2 Metody stabilizace emulzí

Emulze stejně jako jiné hydrofóbní koloidy (např. pěny) lze stabilizovat mechanicky nebo přidávkem přírodních nebo syntetických povrchově aktivních látek snižujících povrchové napětí na rozhraní dvou fází, tzv. emulgátory [1].

1.3.2.1 Stabilizace elektrickou dvojrstvou

Stabilizace elektrickou dvojrstvou přichází v úvahu pouze u zředěných emulzí, kde srážky částic nejsou příliš časté. Rozpustnost kationtů a aniontů je různá ve vodné a olejové fázi; obvykle jsou anionty více rozpustné v olejové, kationy zase více ve vodné fázi (proto např. kapičky u emulzí typu O/V mívají záporný náboj). Odpudivé síly mezi kapičkami brání koalescenci tím účinněji, čím větší je tloušťka dvojrstvy a čím větší je náboj kapky. Vliv koncentrace elektrolytů na tyto dvě veličiny je však opačný - náboj kapky roste s koncentrací elektrolytu, kdežto tloušťka dvojrstvy se vzrůstající koncentrací elektrolytu klesá [4].

Tento způsob stabilizace připadá v úvahu především u hydrosolů. Jádru micely bývá krystalické povahy, je tvořené krystalkem nebo agregátem vzniklým koagulací primárních krystalků. Povrch jádra může získat elektrický náboj (např. ionizací povrchu, přednostním rozpouštěním některého z iontů mřížky nebo naopak preferenční adsorpcí iontů, které tvoří s některým z iontů mřížky nerozpustnou sloučeninu). K nabitému povrchu jsou pak přitahovány protionty a vytvoří se elektrická dvojvrstva [15].

1.3.2.2 Stabilizace pomocí emulgátoru

V koncentrovaných emulzích, kde stabilizace kapek pouhým elektrickým nábojem nepostačuje, je třeba stabilitu emulzí zajistit přidáním vhodné třetí složky, tj. emulgátoru. Emulgátor vytváří na povrchu kapek ochrannou vrstvu, která při tepelné nebo sedimentační srážce dvou kapiček zabrání jejich koalescenci [4].

Emulgátor proto musí splňovat tyto požadavky [4]:

- hromadit se na rozhraní obou fází;
- vytvářet na rozhraní soudržný, elastický film, který však nejeví adhezi k filmům vytvořeným okolo jiných kapiček.

Povaha emulgátoru určuje nejen stabilitu, ale i typ emulze. Pro všechny kategorie emulgátorů platí obecné, tzv. Bancrofftovo pravidlo, které říká, že ve stabilizované emulzi je spojitě disperzní prostředí tvořeno tou fází, k níž má použitý emulgátor za daných podmínek větší afinitu [4].

Většina používaných emulgátorů může být zařazena do jedné ze tří skupin [4]:

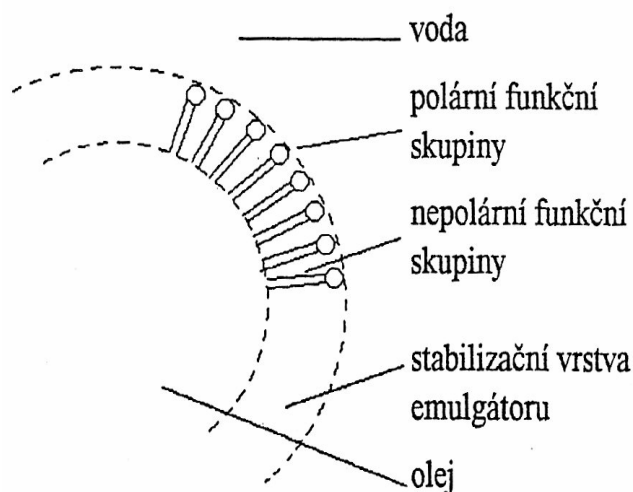
- *asociativní (micelární) koloidy*, tj. mýdla a smáčedla (soli vyšších mastných kyselin - alkalické, rozpustné ve vodě, soli vícemocných kovů a stříbra, ve vodě nerozpustné, ale rozpustné v nepolárních kapalinách, alifatické sulfonové kyseliny);
- *makromolekulární koloidy* - hydrofilní (proteiny, polysacharidy) i rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (kaučuk, asfalt);
- *jemné nerozpustné prášky*, částečně smáčené oběma fázemi; hydrofilní, více smáčené vodou (alkalické sírany železa, mědi, niklu, síran olovnatý, oxid železitý, hlinitokřemičitany) a hydrofobní (saze, uhelný prach, PbS, HgS, AgI, HgI₂);

Spektrum emulgátorů je široké a jejich funkční vlastnosti jsou definovány hodnotou HLB (hydrofilně lipofilní rovnováha) a to v rozmezí od 1 do 14. Nízkou hodnotu HLB mají emulgátory pro vytváření emulzí typu voda v oleji (např. lecitin do majonéz nebo margarínů), vysokou hodnotu HLB mají zase emulgátory pro vytváření emulzí typu olej ve vodě (např. stearoyl-laktylát sodný). Široké použití mají emulgátory se střední hodnotou HLB, mezi které patří např. estery kyseliny diacetylvinné a monoglyceridů nebo-li DATEM (diacetyltartaric acid esters of monoglycerides), který se uplatňuje v mléčných emulzích, emulzích bohatých na bílkoviny a také v pekárenství. Vzhledem ke střední hodnotě HLB působí na fázovém rozhraní (vzduch/voda) společně s lepkem a s lipidy z mouky na zvýšení objemu těsta [17].

Tab. 1 Přehled rozpustnosti emulgátorů ve vodě podle hodnoty HLB [10]

<i>Vztah mezi hodnotou HLB a rozpustnosti emulgátorů ve vodě</i>	
Hodnota HLB	Rozpustnost emulgátorů ve vodě
1 - 4	<i>velmi obtížně dispergovatelné</i>
4 - 6	<i>obtížně dispergovatelné</i>
6 - 8	<i>mléčná disperze po míchání</i>
8 – 10	<i>stabilní mléčná disperze</i>
10 – 13	<i>poločirá disperze</i>
13 a výše	<i>čirý roztok</i>

Emulgátory jsou molekuly složené z hydrofilní a hydrofobní části. Tvoří ochranou bariéru bránící koalescenci kapek olejové fáze, spojuj9 obě složky (olej a vodu) a emulzi tak stabilizují (Obr. 6) [1].



Obr. 6: Schématické znázornění kapky oleje v emulzi typu olej ve vodě [1]

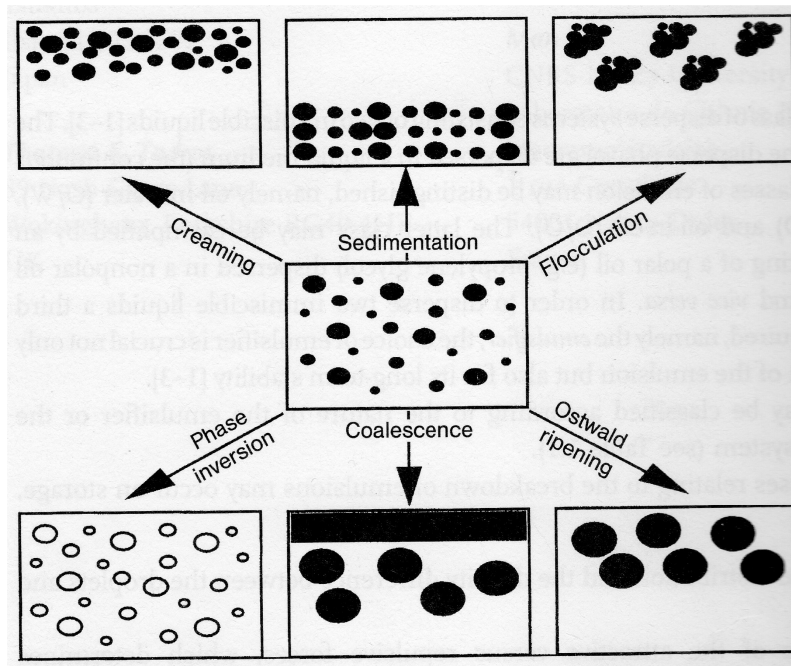
Emulgátory mají také užitečné vlastnosti, které zlepšují nejen výrobu, ale i samotné výrobky, zejména pekárenských komodit [23]. V pekařství jsou emulgátory navíc důležité pro vytváření síly těsta a pro zpomalení tvrdnutí pečiva. Použití emulgátorů je také vhodné pro snížení obsahu tuku a obsahu energie v potravinách, a to bez snížení jejich kvality [17].

Přirozeným zdrojem emulgátorů jsou např. slunečnicová semena a hnědá rýže. Pokud se použijí extrakty z těchto surovin, může být ve výrobku dosaženo požadovaného účinku, aniž by se přidal samotný emulgátor. Emulgátory se v potravinářství, označují písmenem E, patří mezi aditiva (např. fosfatidy amonné E 442 nebo estery mono- a di-glyceridů s kyselinou citronovou) nebo třeba sójový lecitin, u něhož musí být upozorněno na možný alergický účinek [21].

1.3.3 Rozpad emulzí

Procesů týkajících se rozpadu emulzí je hned několik (Obr. 7). Rozpad emulzí může nastat např. při skladování a závisí na [11]:

- rozdílné hustotě, velikosti částic mezi kapičkami a prostředím;
- velikosti přitažlivých sil působící proti silám odpudivým;
- rozpustnosti rozptýlených kapiček;
- stabilitě tenkých tekutých vrstev mezi kapkami, které určují srůstání;
- fázové inverzi.

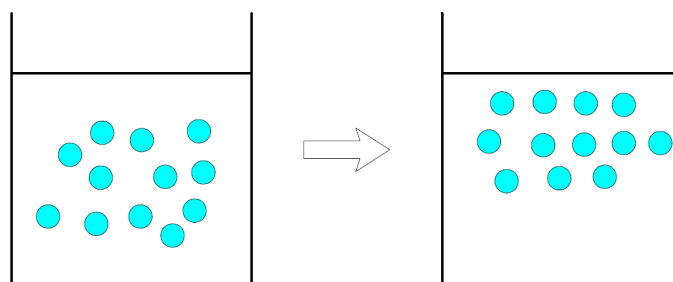


Obr. 7: Schéma znázorňující procesy rozpadu emulzí [11]

Zánik emulze, tj. separace na mikroskopické fáze je proces spontánní, spojený s poklesem Gibbsovy energie. Souběžně i zde může probíhat několik různých pochodů např. koagulace, opalescence, sedimentace apod. [4].

1.3.3.1 Krémování a sedimentace

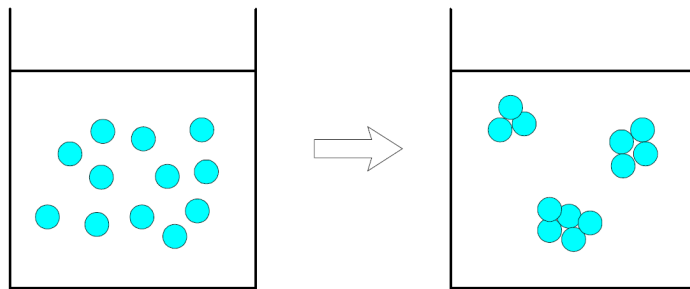
Tento proces vychází z působení vnějších sil, což jsou obvykle síly gravitační a odstředivé. Může dojít k tomu, že se tyto síly převyšují. V tom případě se tepelný pohyb kapiček (Brownův pohyb) a koncentrační gradient hromadí v systému a to má za následek, že se větší kapičky začnou pohybovat rychleji a to směrem buď k vrcholu, nebo na dno nádoby. Krémování (Obr. 8) lze charakterizovat jako shromažďování dispergovaných částic v horní části systému z důvodu jejich nižší hustoty, zatímco sedimentace je opačný děj zapříčiněný vyšší hustotou částic, než je hustota spojité fáze [11, 25].



Obr. 8: Rozpad emulze - krémování (vpravo)

1.3.3.2 Flokulace

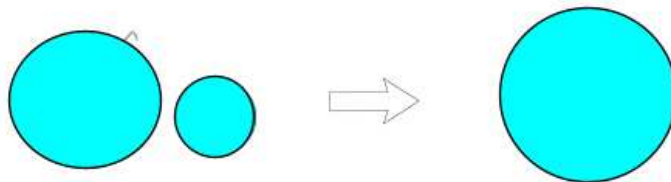
Podstatou tohoto procesu je shlukování kapiček do větších celků, přičemž jednotlivé kapky neztrácejí svou integritu (svůj individuální charakter). Je to výsledek působení van der Waalových sil. Velikost těchto sil nám určuje charakter flokulace, která může být buď pevná, nebo křehká. K flokulaci může dojít tehdy, je-li odpor mezi kapkami malý a není tudíž schopen je udržet v takové vzdálenosti, ve které je van der Waalova přitažlivost slabá (Obr. 9) [11].



Obr. 9: Rozpad emulze- flokulace (vpravo)

1.3.3.3 Ostwaldovo zrání

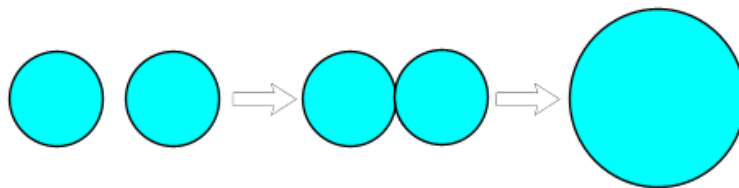
Tento efekt spočívá na konečné rozpustnosti kapalné fáze. Rychlost celého procesu závisí na těkavosti, popř. rozpustnosti disperzního podílu v disperzním prostředí, na difúzním koeficientu a na mezifázovém napětí. Kapaliny, které jsou označovány jako nemísitelné bývají často vzájemně rozpustné. Emulze bývají obvykle polydisperzní a obsahují menší kapičky, které jsou daleko více rozpustné než kapičky větší. Časem menší kapičky zanikají a jejich molekuly jsou rozptýlené do objemu, kde se stanou součástí větších kapek (Obr. 10) [20, 11].



Obr. 10: Ostwaldovo zrání

1.3.3.4 Koalescence

Souvisí s tzv. řídnutím a narušením tekutého filmu mezi kapkami, až dojde k přímému kontaktu částic. Výsledkem je fúze dvou či více kapek, čímž dojde k vytvoření velké kapky a to má za následek rychlejší sedimentaci nebo krémování emulze. Ve výjimečných případech tzv. srůstání dojde k úplnému rozdělení emulze na dvě oddělené kapalné fáze. Závisí spíše na silách kratšího dosahu a dochází buď k srůstání povrchu, nebo kolísání tenké vrstvy, což má za následek přiblížení kapek. Van der Waalsovy síly jsou silné a zabraňují rozdělování kapek (Obr. 11) [11].



Obr. 11: Koalescence

1.3.3.5 Fázová inverze

Je proces, v němž dochází k výměně mezi disperzní fází a disperzním prostředím. Například se může emulze typu O/V časem nebo změnou podmínek přeměnit na emulzi typu V/O. V mnoha případech je fázová inverze přechodný stav při výrobě násobných emulzí [11].

2 HOMOGENIZAČNÍ ZAŘÍZENÍ

Existuje velké množství různých typů homogenizačních zařízení, které byly vyvinuty nejen pro výrobu potravinářských emulzí. Každé z těchto zařízení má své výhody a nevýhody a závisí na povaze vyráběné emulze. Při výběru homogenizačního zařízení je důležité znát nejenom množství homogenizovaného materiálu ale i povahu výchozích materiálů a požadované fyzikálně-chemické vlastnosti konečného výrobku. Obecné charakteristiky těchto různých druhů homogenizačních uvádí Obr. 12 [7].

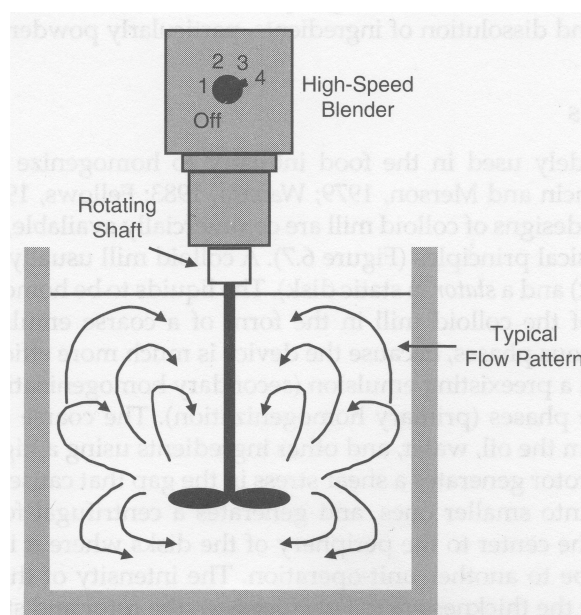
Homogenizer Type	Throughput	Dominant Flow Regime	Energy Density (Jm^{-3})	Relative Energy Efficiency	Minimum Droplet Size	Sample Viscosity
High-speed mixer	Batch or continuous	TI, TV, LV	Low-high	Low	2 μm	Low to medium
Colloid mill	Continuous	LV (TV)	Low-high 10^3 to 10^8	Intermediate	1 μm	Medium to high
High-pressure homogenizer	Continuous	TI, TV (CI) LV'	Medium-high 10^6 to 10^8	High	0.1 μm	Low to medium
Ultrasonic probe	Batch or continuous	CI	Medium-high 10^6 to 10^8	Low	0.1 μm	Low to medium
Ultrasonic jet homogenizer	Continuous	CI	Medium-high 10^6 to 10^8	High	1 μm	Low to medium
Microfluidization	Continuous	TI, TV	Medium-high 10^6 to 2×10^8	High	<0.1 μm	Low to medium
Membrane processing	Batch or continuous	Injection	Low-medium < 10^3 to 10^8	Very high	0.3 μm	Low to medium

Obr. 12: Srovnání vlastností různých typů homogenizátorů, které se používají k přípravě potravinových emulzí [7].

2.1 Vysokorychlostní mixery

Využití vysokorychlostních mixerů patří mezi nepoužívanější metody přímé homogenizace vodné a olejové fáze v potravinářském průmyslu. V diskontinuálním procesu výroby jsou olejová i vodná fáze a ostatní složky emulze umístěny do vhodné nádoby o objemu od několika málo cm^3 (pro laboratorní použití) až po několik m^3 (pro průmyslové použití). Všechny komponenty emulze jsou pak míchány mixovací hlavou, která se otáčí vysokou rychlostí (často více než 3600 ot./min). Přísady mohou být buď smíchány hned na začátku procesu, nebo mohou být přidávány postupně, aby se zlepšila dispergace částic a zkrátila doba homogenizace [30]. Vysoká rychlost mixovací hlavy způsobuje kombinaci axiálních, rotačních a radiálních gradientů rychlostí pohybu kapaliny, při kterém dochází k porušení styčných ploch mezi olejem a vodou, což způsobí požadované smíchání kapalin a rozbíjení větších kapek na menší. Účinné homogenizace je dosaženo, když horizontální a vertikální tokové profily roznáší kapaliny rovnoměrně po celé nádobě, což může být usnadněno pou-

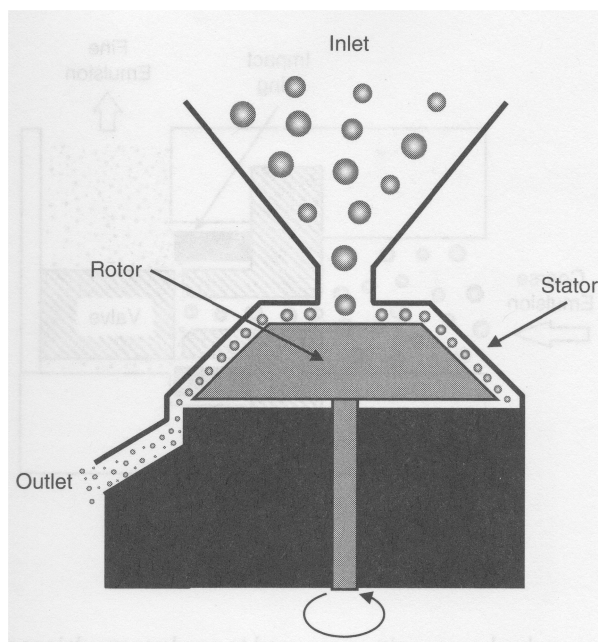
žitím nádoby s přepážkami upevněnými ke stěnám. Účinnost homogenizačního procesu může také ovlivňovat tvar mixovací hlavy. Pro různé účely jsou dostupné různé druhy mixovacích hlav, např. ve tvaru lopatek, vrtulí nebo turbín. Díky speciálně tvarované mixovací hlavě je možné dosáhnout větších, rovnoměrně rozložených rozrušujících sil a lze tak získat menší částice, redukovat čas homogenizace a dosáhnout stejnoměrného promíchání. Účinnost homogenizace může být také zlepšena použitím protiproudého mixovacího zařízení, u kterého nádoba rotuje v jednom směru a mixovací hlava se otáčí ve směru opačném [31]. Pro průmyslové účely je možné využít velké množství různých typů vysokorychlostních mixerů, které jsou schopny pracovat v kontinuálním provozu, takže výstupní produkty mohou být vyráběny nepřetržitě. Výrobní kapacita kontinuálních výrobních linek se obvykle pohybuje od několika litrů do několika stovek litrů za hodinu. Míchání obecně vede k mírnému zvýšení teploty emulze, protože se část mechanické energie přeměňuje na teplo. Pokud jsou některé složky emulze citlivé na teplo, je nutné řídit teplotu uvnitř nádoby během homogenizace. Vysokorychlostní mixery (Obr. 13) jsou využitelné zvláště pro přípravu emulzí s nízkou nebo střední viskozitou. Velikost kapek se obvykle zmenšuje s dobou trvání homogenizace nebo se zvyšující se rychlostí rotace mixovací hlavy. Nejčastěji jsou vysokorychlostními mixery produkovány emulze o velikosti částic od 2 do 10 μm . Průmyslové mixery jsou často navrženy tak, aby zabránily nadměrné tvorbě vzduchových bublin v průběhu homogenizace, protože by mohly mít nepříznivý vliv na proces výroby a vlastnosti emulzních produktů [7].



Obr. 13: Vysokorychlostní mixer [7]

2.2 Koloidní mlýny

Koloidní mlýny (Obr. 14) jsou v potravinářství hojně využívány k homogenizaci středně nebo vysoko viskózních kapalin. Vyrábí se několik druhů koloidních mlýnů, ale všechny pracují na stejném fyzikálním principu. Koloidní mlýny obvykle obsahují dva disky – rotující a statický. Homogenizované kapaliny jsou přiváděny do středu koloidního mlýnu ve formě hrubé emulze, protože zařízení je mnohem výhodnější pro redukci velikosti částic v již existující emulzi (sekundární homogenizace) než pro emulgaci dvou separátních fází (primární homogenizace). Hrubá emulze je obvykle připravena přímo z vody, olejové složky a dalších složek pomocí vysokorychlostního mixeru [7, 32].



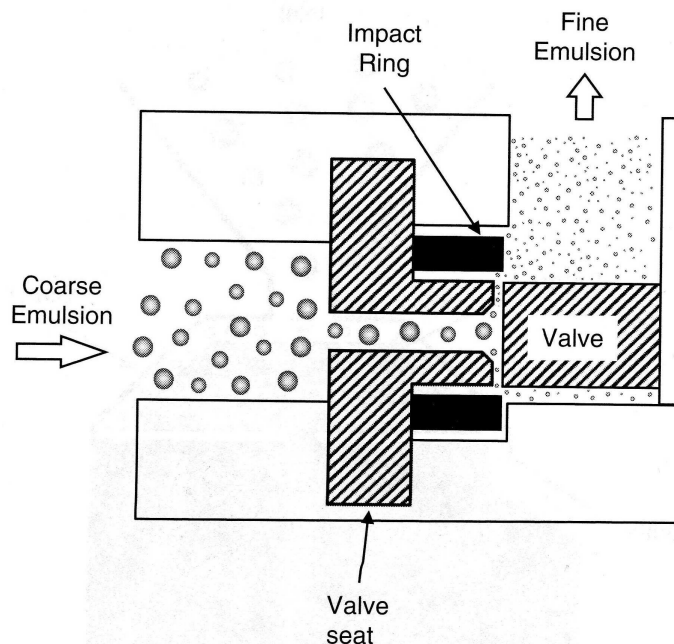
Obr. 14: Koloidní mlýn [7]

Vysoká rychlost rotujícího disku vyvolává stříhové namáhání ve štěrbině mezi disky, které způsobuje, že jsou větší částice rozmělněny na menší. Také generuje odstředivou sílu, což způsobuje přesun kapaliny ze středu na okraj disků, kde je buď sbírána, nebo potrubím dopravována k dalšímu zpracovatelskému zařízení. Velikost stříhového namáhání může být regulována změnou šířky štěrbiny mezi disky (nejčastěji v intervalu 50 – 1000 μm), změnou rychlosti rotace disku (nejčastěji v intervalu 1000 – 20 000 ot./min), použitím disků se zdrsňeným povrchem nebo s do sebe zapadajícími zuby. Pokud je povrch disků hladký, je hlavní mechanismus narušování částic laminární stříhový tok, ale pokud je jejich povrch zdrsňený nebo ozubený, hraje velkou roli turbulence [33]. Lepší redukce velikosti částic může být také dosaženo nárůstem času, po který je emulze v mlýnu, dále pak snížením

průtokové rychlosti nebo vícenásobným průchodem emulze přes koloidní mlýn. Nejčastěji se průtoková rychlost pohybuje v rozmezí od 4 – 20 000 l/h. Je nutné podotknout, že mnohé z těchto opatření pro lepší efektivitu rozrušování částic také zvyšuje výrobní náklady (zvýšená spotřeba energie nebo menší produktivita). Aby se zabránilo nárůstu teploty způsobené disipací energie vlivem viskozity, je obvykle součástí koloidních mlýnů také chladičí zařízení. Koloidní mlýny jsou vhodnější pro homogenizaci středně a vysoko viskózních kapalin (burákové máslo, rybí nebo masové pasty atd.) než např. vysokotlaké homogenizéry nebo ultrazvukové homogenizéry. Nejčastěji jsou využívány pro přípravu emulzí o velikosti částic 1 – 5 μm [7].

2.3 Vysokotlaké homogenizéry

Vysokotlaké homogenizéry (Obr. 15) jsou v potravinářském průmyslu pravděpodobně nejčastěji využívaná zařízení pro výrobu jemných emulzí. Stejně jako koloidní mlýny, jsou tyto homogenizéry účinnější v redukování velikosti částic v předem již existujících emulzích, než ve tvorbě emulze přímo ze dvou samostatných kapalin. Hrubé emulze jsou obvykle připravovány ve vysokorychlostních mixerech a jsou pak přímo přiváděny do vysokotlakého homogenizéru [7, 34].



Obr. 15: Vysokotlaký homogenizér [7]

Součástí homogenizéru je také čerpadlo, které při svém zpětném chodu vhání hrubou emulzi do přední části komory přístroje a pak při běžném chodu vtlačuje emulzi přes úzký ventil do druhé části komory. Jak hrubá emulze prochází ventilem, je vystavena kombinaci intenzivních sil, což způsobuje rozpad velkých částic na menší. Skutečný tokový režim, který je odpovědný za rozbíjení částic ve vysokotlakém homogenizéru závisí na homogenizovaném materiálu (jejich viskozita), na velikosti homogenizéru a na profilu homogenizační hubice. Pro zvýšení efektivity rozbíjení částic se používají pro různé materiály různé typy hubic, např. standardní, mikrofluizer, proudový disperzér, nebo vstřikovací ventil. Hlavním mechanismem pro rozbití částic, při použití standardní nebo mikrofluidní hubice jsou vnitřní síly v turbulentním proudění a při použití tryskové hubice nebo vstřikovacího ventilu jsou to smykové síly v laminárním podélném proudění. Většina komerčních homogenizátorů je vybavena standardním pružinovým ventilem, takže štěrbina, přes kterou protéká emulze je variabilní (nejčastěji 15 – 300 μm). Zmenšení štěrbiny zvyšuje průtokový tlak, což způsobuje účinnější dispergaci částic a jsou tvořeny menší částice. Na druhou stranu, zmenšení štěrbiny zvyšuje energetické nároky na vytvoření emulze. Produktivita průmyslových homogenizérů bývá většinou 100 – 20 000 l/h, homogenizační tlak se pohybuje v rozpětí 3 – 20 MPa [7, 35].

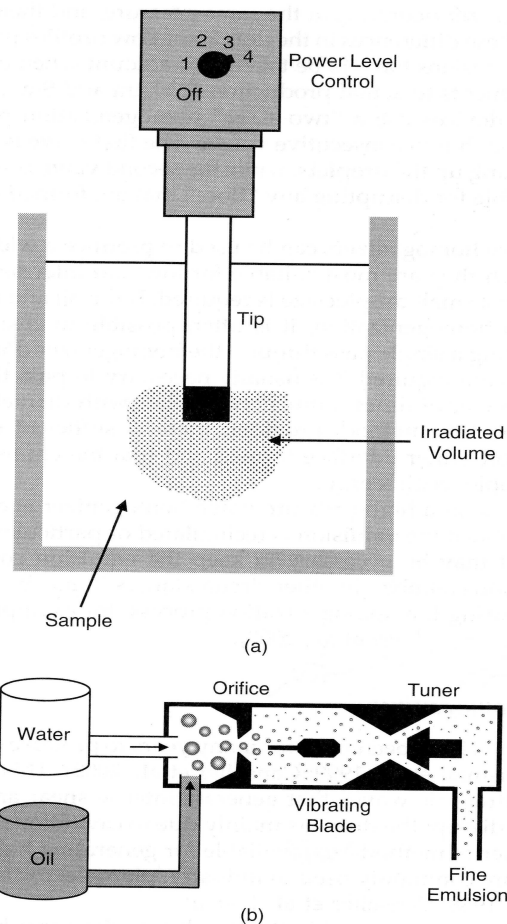
Některá komerční zařízení jsou vybavena dvoustupňovým homogenizačním systémem, ve kterém je emulze protlačována přes dva po sobě jdoucí ventily. První ventil je pod vysokým tlakem a probíhá zde rozbíjení částic, zatímco přes druhý ventil prochází emulze pod nízkým tlakem a eliminuje se zde tvorba tzv. agregátů, které se mohou vytvářet v průběhu první fáze. Vysokotlaké homogenizéry mohou být použity při výrobě mnoha typů produktů, ale nejvhodnější jsou pro výrobu nízko a středně viskózních emulzí, obzvláště jsou-li požadovány malé částice. Pokud jsou olejové a vodné fáze smíchány před homogenizací, je možné získat až submikronové částice při jednom průchodu přes homogenizér. Pokud jsou požadovány emulze s velmi jemnými částicemi, je obvykle nutné nechat projít emulzi přes homogenizér několikrát. Touto metodou mohou být vytvořeny i částice s průměrem menším než 0,1 μm za předpokladu, že bude zvolen vhodný emulgátor, který bude schopen pokrýt kompletně fázové rozhraní, a který bude dostatečně rychle adsorbovat, aby zabránil koalescenci částic. Růst teploty ve vysokotlakých homogenizérech je většinou jen malý, ale pokud je použito zvláště vysokého tlaku nebo pokud emulze opakovaně cirkuluje přes ventil, může být zvýšení teploty významnější. V tom případě je nutné

použít homogenizační komoru s chlazením (pomocí vodního pláště). Za jiných okolností je naopak žádoucí udržovat v homogenizéru v průběhu homogenizačního procesu vyšší teplotu, např. jako prevenci proti krystalizaci tukové fáze [7].

2.4 Ultrazvukové homogenizéry

Ultrazvukové homogenizéry (Obr. 16) se používají k výrobě emulzí již po mnoho let. Tento typ homogenizérů používá ultrazvukové vlny o vysoké intenzitě, které v materiálu způsobují intenzivní smykové napětí a gradient tlaku, což vede k rozkladu částic, jednak díky kavitaci a jednak účinkem turbulence. Existuje mnoho metod na generování ultrazvukových vln o silné intenzitě, ale běžně jsou průmyslově využívány jen dvě: piezoelektrický měnič a kapalinový tryskový generátor [7].

Piezoelektrický měnič se používá u stolních ultrazvukových homogenizérů. Jsou ideální pro přípravu malého množství emulze (od několika cm^3 do několika stovek cm^3). Ultrazvukový generátor sestává z piezoelektrického krystalu uloženého v ochranném kovovém obalu, který je na konci zúžený. Na krystal je přivedeno střídavé elektrické napětí, což způsobí rozkmitání krystalu a tak se generují ultrazvukové vlny. Ultrazvukové vlny jsou nasměrovány k hrotu měniče, odkud jsou rozšířeny do okolní kapaliny a vyvolávají intenzivní tlakový a smykový gradient (většinou díky kavitaci), který způsobuje rozbití kapalin do menších kapek a jejich vzájemné promíchání. Vzhledem k tomu, že energie ultrazvukových vln je soustředěná do malého objemu vzorku v okolí hrotu měniče, musí být v homogenizační nádobě zajištěno účinné míchání. V malých nádobách je dostatečného promíchávání dosaženo pohybem kapaliny, vyvolaného působením samotného ultrazvukového pole, ale u větších nádob je často nutné pro zajištění efektivního promíchání a homogenizaci celého objemu přidat míchání. K vytvoření stabilní emulze je obvykle nutné vystavit vzorek ultrazvukovému vlnění opakovaně na dobu od několika sekund po několik minut. Kontinuální aplikace ultrazvuku na vzorek může způsobit výraznější zahřívání, proto je výhodnější aplikovat ultrazvuk ve formě několika krátkých impulzů. Pro ultrazvukové homogenizéry je typické jeho využití v diskontinuální přípravě emulzí, ale existují i verze pro kontinuální procesy. Je nutné poznamenat, že u některých potravinových složek může delší působení intenzivního ultrazvuku vyvolat jejich degradaci, např. oxidaci lipidů, štěpení polysacharidů nebo denaturaci bílkovin [7, 36].



Obr. 16: Ultrazvukové homogenizéry [7]

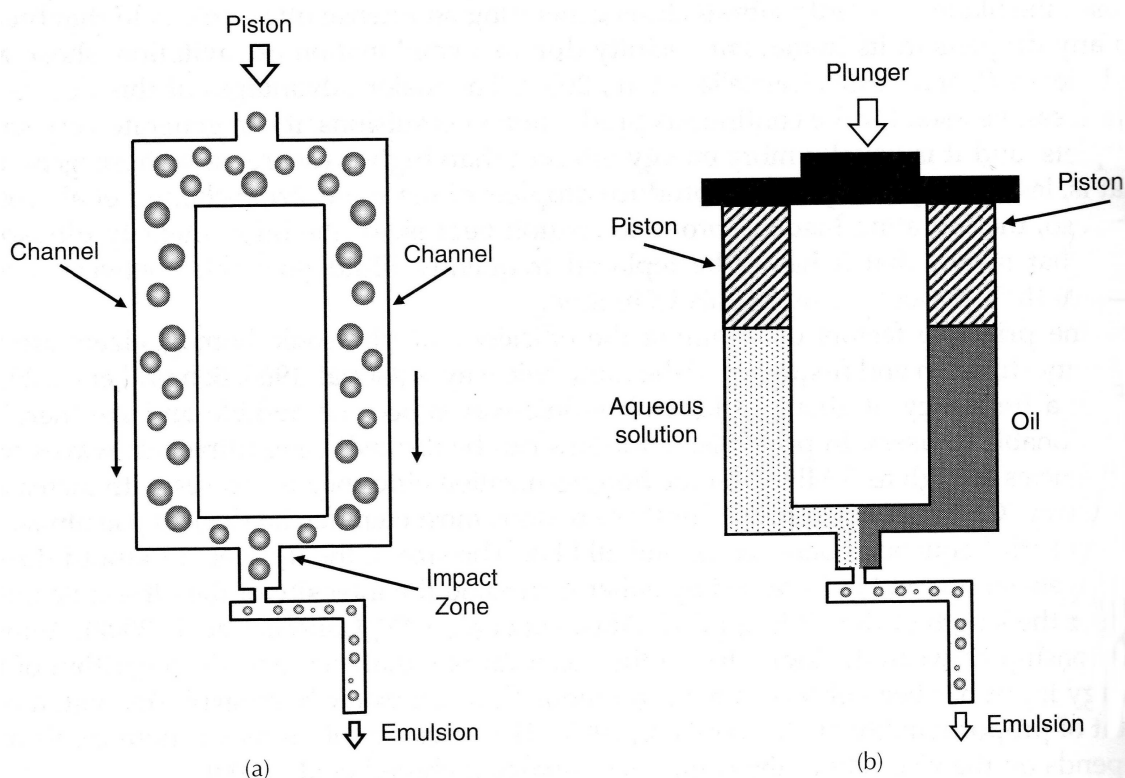
Ultrazvukový tryskový homogenizér bývá nejčastěji používán při průmyslové výrobě potravinářských emulzí. Proud kapaliny je hnán na ostře nabroušenou čepel, což způsobí, že čepel začne rychle vibrovat a tím generovat ultrazvukové pole, které rozbíjí částice v její bezprostřední blízkosti současným působením kavitace, smykového namáhání a turbulence. Velkou výhodou tohoto zařízení je možnost jeho využití v kontinuálních výrobních procesech. Dále toto zařízení poskytuje velmi malé částice a je energeticky efektivnější než vysokotlaký homogenizér, což znamená menší spotřebu energie při stejné velikosti částic. Samozřejmě, vibrující čepel je kvůli intenzivnímu ultrazvukovému poli náchylná ke korozi, což znamená, že musí být často měněna. Rychlost průtoku kapaliny se může pohybovat mezi 1 a 500 000 l/h [7].

Mezi faktory ovlivňující efektivitu ultrazvukových homogenizérů patří intenzita, délka a frekvence ultrazvukových vln. Při frekvenci nižší než 18 kHz se ultrazvukové vlny stávají slyšitelné a jsou proto škodlivé pro uživatele. V principu je možné vyrobit emulzi pomocí ultrazvukových vln o frekvenci až 5 MHz, ale efektivita klesá s rostoucí frekvencí.

Z tohoto důvodu většina komerčních zařízení používá vlny o frekvenci mezi 20 a 50 kHz. Velikost částic v průběhu homogenizace klesá se zvyšováním intenzity ultrazvukového vlnění nebo délkou doby jeho aplikace. Efektivita ultrazvukové homogenizace závisí na viskozitě obsažených fází [7].

2.5 Mikrofluidizér

Mikrofluidizace je technika, kterou je možné připravit emulze s extrémně malými částicemi, je použitelná buď jako primární nebo jako sekundární homogenizace. Mikrofluidizér (Obr. 17) se nejčastěji skládá z nějakého druhu čerpacího zařízení a směšovací komory, která obsahuje dva průchozí kanály, jež umožňují přivádění kapalin. Kapaliny jsou přiváděny do homogenizéru, akcelerovány do vysoké rychlosti pomocí čerpadla a společně vrženy proti pevnému povrchu. V okamžiku, kdy se kapaliny srazí, vznikají intenzivní rozrušující síly, které způsobí smíšení kapalin a rozpad částic. Mikrofluidizér je možné použít pro redukci velikosti částic u již existující emulze; v tom případě je jedna část objemu hrubé emulze přiváděna jedním kanálem a druhá část druhým [37]. Případně může být tato metoda využita i pro přímou přípravu emulze z vodné a olejové fáze. V tom případě je vodná fáze přiváděna jedním kanálem a olejová fáze druhým. Pro získání velmi malých částic je třeba provést celý proces opakovaně nebo zvýšit tlak, který urychluje průtok kapalin přívodními kanály. Také je možné zefektivnit rozbíjení částic výběrem vhodného tvaru přívodních kanálů, např. rovného nebo klikatého. Mikrofluidizéry jsou vhodné jak pro maloobjemové laboratorní aplikace, tak pro velkoobjemovou výrobu. Minimální objem, který je možný microfluidizérem připravit je asi 10 ml, což je vhodné pro přípravu emulzí z drahých nebo vzácných surovin. V průmyslových microfluidizérech může být dosaženo provozního tlaku až 275 MPa a výrobní kapacita může být až 12 000 l/h. Podobného maximálního tlaku může být však použito i v laboratorních modelech a to v případech, kdy jsou požadovány částice menší než 0,1 μm [7].



Obr. 17: Mikrofluidizéry, které se používají ke zmenšení velikosti kapiček ve stávající emulzi (a) nebo k výrobě nové emulze z oddělených fází (b) [7].

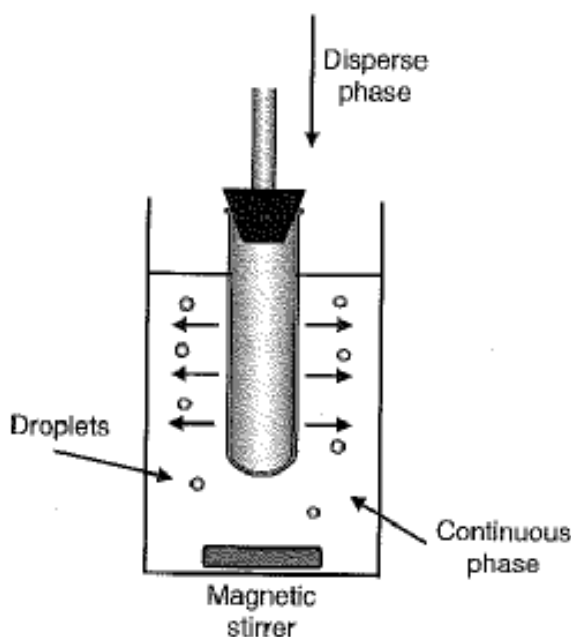
2.6 Membránové a mikrokanálové homogenizéry

V membránovém homogenizéru (Obr. 18) je emulze tvořena tak, že jedna kapalina (disperzní podíl) je protlačována přes porézní membránu do druhé kapaliny (disperzního prostředí). Velikost vytvořených částic závisí na průměru pórů v membráně, na dynamickém povrchovém napětí mezi vodní a olejovou fází, na transmembránovém tlaku a na průtoku disperzního prostředí skrz membránu. Membrány mohou mít různý průměr pórů, z čehož vyplývá, že touto metodou je možné připravit emulze různých jemností. Ideálně by měla membrána obsahovat jen póry o stejné velikosti, a tak by vznikla jemná monodisperzní emulze, ale v praxi obvykle membrána obsahuje póry s určitou distribucí velikosti, a tak vzniká více či méně polydisperzní emulze. Membrána musí být dostatečně silná, aby se neprotrhla vlivem tlaku působícího na kapalinu v průběhu homogenizace [38]. Dalším důležitým faktorem je polarita membrány, protože ta určuje druh emulze, který při homogenizaci vznikne. Použitím hydrofobní membrány je možné připravit emulzi typu voda v oleji (V/O), zatímco hydrofilní membrána je používána pro získání emulze olej ve vodě (O/V). Membránové homogenizéry je možné použít jak v kontinuálním,

tak v diskontinuálním procesu výroby. V diskontinuálním procesu jsou částice tvořeny protlačováním disperzního podílu přes válcovou membránu, která je ponořena do nádoby s disperzním prostředím. V kontinuálním procesu obsahuje homogenizér válcovou membránu, přes kterou proudí disperzní prostředí, a ta je umístěna v trubce s proudícím disperzním podílem. Disperzní podíl je pod tlakem protlačován přes membránu a vytváří malé částice v disperzním prostředí. V poslední době se membránové homogenizéry používají také k efektivní redukci velikosti částic v již existující hrubé emulzi, připravené například vysokorychlostním homogenizérem. Největší výhodou tohoto postupu je vyšší transmembránový tok a tím možnost získání emulze s vyšší koncentrací částic [7, 39].

Mikrokanálové homogenizéry pracují na podobném principu jako membránové, až na to, že disperzní podíl je protlačován přes mikrokanály s dobře definovanou geometrií a částice jsou oddělovány na základě Laplaceova mechanismu nestability. Tato technika se obzvláště osvědčila pro přípravu emulzí s velmi úzkou distribucí velikosti částic [7].

V poslední době je zaznamenán vzrůstající počet aplikací membránových a mikrokanálových homogenizérů. Tyto přístroje je možné použít jak pro výrobu emulzí typu olej ve vodě, tak voda v oleji a složených emulzí, a to výběrem materiálu s vhodnou polaritou na výrobu membrán a mikrokanálů. Hlavními výhodami těchto typů homogenizérů je možnost přípravy emulzí s úzkou distribucí velikosti částic a velká energetická efektivnost. Touto metodou je možné získat emulze s průměrnou hodnotou velikostí částic až $0,3 \mu\text{m}$ [7].



Obr. 18: Membránový homogenizér (tzv. vanová verze) [7]

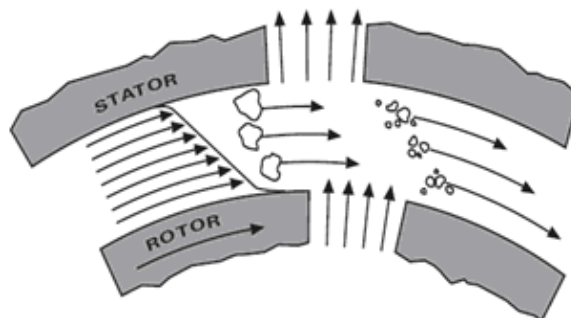
2.7 Ultra – Turrax

Ultra-Turrax neboli High shear disperser (Obr. 19) je vysoce výkonné homogenizační zařízení, které je určeno pro přípravu emulzí, případně i dispersí [26].



Obr. 19: IKA® Digital Ultra-Turrax® T-25 Homogenizer [27]

Toto zařízení pracuje na principu rotor-stator (Obr. 20). Díky vysokým otáčkám rotoru je zpracovávané medium samostatně axiálně nasáváno do dispergační hlavy a vytlačí se výhradně radiálně přes štěrbiny v konfiguraci stator-rotor. Vlivem velkého zrychlení je materiál velmi silně namáhán a působí na něj stříhové a smykové síly. V mezeře mezi rotorem a státorem dochází k dodatečně velké turbulenci, která vede k optimálnímu promíchání suspenze. Rozhodující pro stupeň účinnosti dispergace je součin stříhového gradientu a doby setrvání částic ve stříhovém poli. Optimální rozmezí pro obvodovou rychlost konfigurace rotor-stator leží mezi 6 až 24 m/s.



Obr. 20: Schématické znázornění principu rotor-stator

Většinou stačí jen pár minut k tomu, aby byla dosažena požadovaná konečná jemnost výchozí látky. Dlouhá doba zpracování zlepší požadovanou jemnost jen nepatrně, zvýší se pouze spotřebovaná energie a teplota média [40].

3 DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA

Dynamický rozptyl světla (DLS) neboli fotonová korelační spektroskopie nebo také kvazi-elastický rozptyl světla je technika pro měření velikosti částic, která je typická pro měření v submikronové oblasti [28].

S dynamickým rozptylem světla souvislí i Brownův pohyb, který je závislý na velikosti částic. Brownův pohyb je náhodný pohyb částic, který je způsoben ozářením molekul rozpouštědla obklopující dané částice. Dynamický rozptyl světla se zabývá měřením velikosti částic suspendovaných v kapalině. Čím větší částice jsou, tím pomalejší je Brownův pohyb. Menší částice se mohou působením molekul rozpouštědla pohybovat rychleji. Pro dynamický rozptyl světla je nezbytné znát přesnou teplotu, protože se požaduje znalost viskozity. Teplota musí být vyrovnaná, jinak konvekční proudy ve vzorku způsobí nenáhodné pohyby, které tak znemožní správnou interpretaci velikosti částic. Rychlost Brownova pohybu je definována jako translační difúzní koeficient (D) [28].

Velikost částic se vypočítá na základě translačního difúzního koeficientu pomocí Stokes-Einsteinovy rovnice (2):

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (2)$$

kde: $d(H)$ - hydrodynamický průměr částice;

D - translační difúzní koeficient;

k - Boltzmannova konstanta;

T - absolutní teplota;

η - viskozita disperzního prostředí [28].

Průměr, který je měřen v dynamickém rozptylu světla je hodnota, která nám ukazuje, jak se částice šíří do kapaliny. Průměr získaný touto technikou je průměr koule a má stejný translační difúzní koeficient jako částice. Translační difúzní koeficient závisí nejen na velikosti částic, ale také na jakékoli povrchové struktuře, koncentraci a druhu iontů v médiu [28].

Na změně rychlosti šíření částic způsobené změnou tloušťky elektronové dvojvrstvy, která se nazývá Debye délka (K^{-1}), mohou mít vliv jak ionty ve střední, tak i v celkové koncentraci. Nízkou vodivost média způsobuje rozšířená dvojvrstva iontů v okolí částic [28].

Výkon přístroje na měření dynamického rozptylu světla se obvykle ověřuje měřením vhodného standardu, což může být např. polystyrenový latex. Pokud se standard musí před měřením ředit, pak je důležité ředit vhodným médiem. Mezinárodní standard pro dynamický rozptyl světla říká, že ředění všech standardů polystyrenu by mělo být provedeno 10mM roztokem NaCl. Tato koncentrace soli potlačí elektronovou dvojvrstvu a zajistí to, že nahlášený hydrodynamický průměr bude stejný jako výsledný hydrodynamický průměr anebo stejný jako očekávaný průměr [28].

Každá změna na povrchu částic, která má vliv na rychlost šíření odpovídajícím způsobem, změní velikosti částic. Polymerní vrstva zasahující do média sníží difúzní rychlost více nežli polymer, který leží rovně na povrchu. Charakter povrchu polymeru, může mít stejně jako iontová koncentrace média vliv na strukturu polymeru, což může změnit velikost i o několik nanometrů [28].

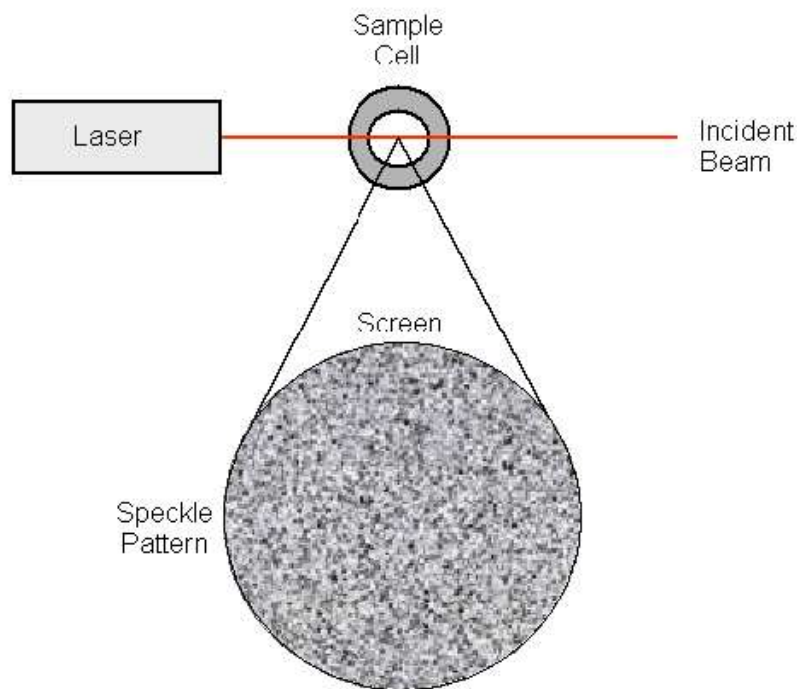
Všechny techniky, které se zabývají měřením velikosti částic, mívají problém popsat velikost nekulatých částic. Koule je jediný objekt, u něhož může být velikost jednoznačně popsána pouze jedním údajem [28].

3.1 Teorie rozptylu světla

3.1.1 Funkce dynamického rozptylu světla

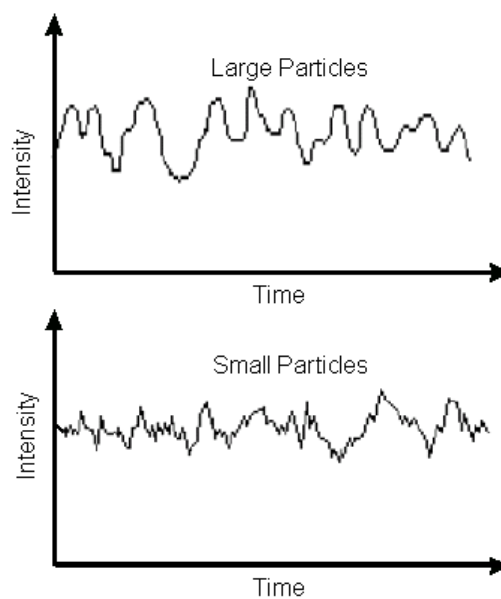
Pomocí dynamického rozptylu světla se měří rychlost difuze částic způsobených Brownovým pohybem. To se provádí měřením rychlosti, při které se intenzita rozptýleného světla mění, než dosáhne vhodného optického uspořádání.

Nehybné částice, které jsou obsaženy v kyvetě, jsou osvětleny laserem a pozorovány přes matné sklo. Pak je možno pozorovat klasický skvrnitý obraz, který je stálý jak z hlediska velikosti, tak z hlediska umístění, protože celý systém je statický (Obr. 21). Tmavá místa jsou tam, kde se vlny rozptýleného světla součtem fází navzájem vyruší. Světlé skvrny světla na vzoru zase tam, kde světlo rozptýlené na částicích dorazí ve stejné fázi a konstruktivně interferuje ve formě světlých skvrn [28].



Obr. 21: Schematické znázornění skvrnitého obrazu [28]

Pro systém částic podrobených Brownovu pohybu je pozorován skvrnitý vzor takový, že pozice každé skvrny se jeví být v konstantním pohybu. To proto, že sčítání fází kvůli pohybu částic se konstantně vyvíjí a tvoří nové vzory. Rychlost, jakou tato fluktuace intenzity probíhá, závisí na velikosti částic. Obr. 22 schematicky ukazuje typické fluktuace intenzity vznikající u disperzí s velkými částicemi a u disperzí s malými částicemi. Malé částice způsobují, že se intenzita mění mnohem rychleji než u velkých částic [28].

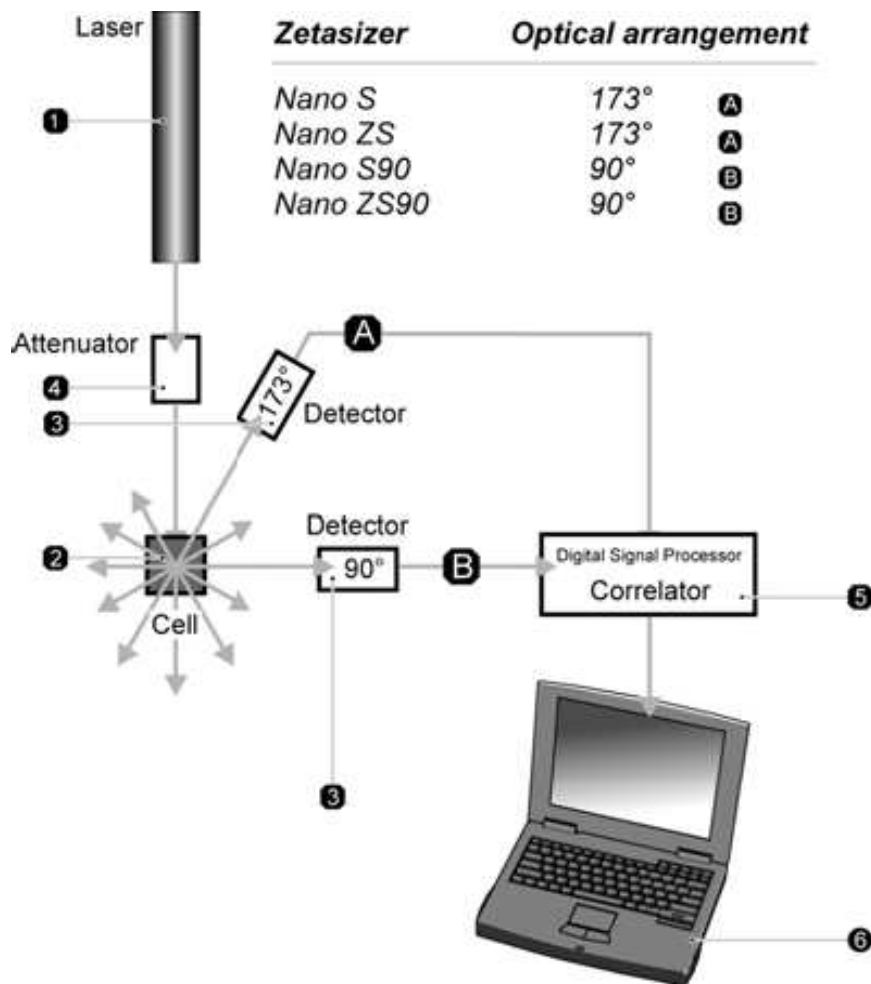


Obr. 22: Typická fluktuace intenzity pro velké a malé částice [28]

Je možné přímo měřit spektrum frekvencí obsažených v intenzitě proudění vytvořeného Brownovým pohybem částic, ale je to neefektivní. Lepší cestou je použití zařízení, které se nazývá digitální auto korelátor [28].

3.1.2 Nástroj k optické konfiguraci dynamického rozptylu světla

Přístroj pro dynamický rozptyl světla se skládá z šesti hlavních částí (Obr. 23). Především se používá laser (1), který poskytuje zdroj světla k osvětlení vzorku obsaženého v cele (2). U zředěných vzorků prochází většina laserových paprsků přímo skrz vzorek, ale některé paprsky jsou rozptýleny částicemi ve vzorku pod určitými úhly. Detektor (3) se používá pro měření intenzity rozptýleného světla. U systému Zetasizer Nano je detektor v úhlu buď 173° nebo v úhlu 90° což je závislé na konkrétním modelu [28].



Obr. 23: Optická konfigurace systému Zetasizer Nano pro měření dynamického rozptylu světla [28]

Intenzita rozptýleného světla musí ležet v určitém rozmezí, aby mohla být detektorem úspěšně změřena. Pokud je detekováno příliš mnoho světla dojde k zahlcení detektoru. Pokud se má tomuto jevu předejít použije se tzv. tlumič (4), který se používá ke snížení intenzity laserového zdroje a tím dojde i ke snížení intenzity rozptylu. U vzorků, které nemají schopnost rozptylovat tolik světla, jako jsou velmi malé částice nebo vzorky o nízké koncentraci, se musí množství rozptýleného světla zvýšit. V této situaci tlumič umožní pronikání více laserového světla do vzorku [28].

Naopak u vzorků, které mají schopnost rozptýlit více světla, jako jsou velké částice nebo vzorky o vyšší koncentraci, se musí intenzita rozptýleného světla snížit. Software Nano automaticky určí vhodnou polohu tlumiče, který pracuje v rozsahu 100 % - 0,0003 %.

Signál intenzity rozptylu pro detektor je přenesen k digitálnímu zpracování do zařízení zvané korelátor (5), který porovnává intenzitu rozptýleného světla a to v po sobě jdoucích časových intervalech. Tento korelátor předává informace počítači (6), ve kterém Nano Software provede analýzu dat a získá tak informace o velikosti částic [28].

4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo provést literární rešerši na téma emulze, jejich příprava, klasifikace a stabilizace, resp. možné způsoby jejich rozpadu. Dále pak zmapovat možnost využití nejrůznějších homogenizačních zařízení pro přípravu emulzí a jejich charakterizaci pomocí měření velikosti částic.

Cílem diplomové práce je tedy najít optimální procesní parametry pro výrobu emulzí připravovaných pomocí systému dvou emulgátorů, s ohledem na velikost částic a jejich stabilitu. Současně bude provedena jejich základní charakterizace, která zahrnuje jak vizuální pozorování, tak pozorování mikroskopické a měření velikosti částic přístrojem Zeta Nano SZ.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemikálie a zařízení

- Igepal CA 520 (Sigma-Aldrich)
- Igepal CA 720 (Sigma-Aldrich)
- n-undekan p.a. (Reachim)
- destilovaná voda
- imerzní olej (MERCİ)
- digitální váhy - KERN (Německo)
- Ultra-Turrax T-25 Homogenizer - IKA (Německo)
- mikroskop – OLYMPUS CX41 (Japonsko)
- fotoaparát – OLYMPUS (Japonsko)
- počítač s programem Quick PHOTO PRO 2.0
- chladnička – Zanussi (Itálie)
- termostat (Laboratorní přístroje Praha)
- Zetasizer nano SZ - Malvern Instruments, Ltd. (Velká Británie)
- kovový stojan
- běžné laboratorní sklo
- podložní sklíčka
- krycí sklíčka (22 x 22 mm)
- plastové pasteuerovy pipety

5.2 Složení emulzí

Připravené emulze byly typu olej ve vodě (O/V). Olejovou fází tvořil n-undekan a vodnou fází destilovaná voda v poměru, $O/V = 5/95$. Byly použity emulgátory Igepal CA 520 a Igepal CA 720, jejichž celkové množství v emulzi činilo 5 hm % při HLB hodnotě systému 11,5. Jako emulgátor pro olejovou fází byl použit Igepal CA 520, jehož uváděná hodnota HLB činí 10. Pro vodnou fází byl použit emulgátor Igepal CA 720 s HLB hodnotou 14,2. K vlastní přípravě emulzí byl použit homogenizér Ultra-Turrax.

Výpočet potřebného množství jednotlivých emulgátorů pro systém dvou emulgátorů je dán rovnicí (3):

$$HLB = x_1 \cdot HLB_1 + x_2 \cdot HLB_2 \quad (3)$$

kde: x_1 - hmotnostní zlomek olejové složky;

x_2 - hmotnostní zlomek vodné složky;

HLB_1 - HLB hodnota Igepalu CA 520 v olejové fází;

HLB_2 - HLB hodnota Igepalu CA 720 ve vodné fází.

5.2.1 Výpočet jednotlivých složek emulze

Příklad výpočtu množství jednotlivých emulgátorů pro HLB systému 11,5 o celkové množství emulgátorů 5 hm % ve 100 g emulze.

$$HLB = x_1 \cdot HLB_1 + x_2 \cdot HLB_2$$

$$11,5 = \frac{m_1}{m_s} \cdot 10 + \frac{m_2}{m_s} \cdot 14,2$$

$$11,5 = \frac{m_1}{5} \cdot 10 + \frac{(5 - m_1)}{5} \cdot 14,2$$

$$11,5 = 2m_1 + \left(1 - \frac{m_1}{5}\right) \cdot 14,2$$

$$11,5 = 2m_1 + 14,2 - 2,84m_1$$

$$0,84m_1 = 2,7$$

$$m_1 = 3,214g$$

$$m = m_1 + m_2$$

$$m_2 = 5 - 3,2143$$

$$m_2 = 1,786g$$

kde: m_1 - hmotnost emulgátoru rozpustného v olejové fázi;

m_2 - hmotnost emulgátoru rozpustného ve vodné fázi.

Výpočet množství olejové a vodné fáze.

Množství emulgátoru – 5 hm % → 5 g

$$\text{Poměr (O/V)} - 5/95 \rightarrow \begin{array}{l} O : 95 \cdot 0,05 = 4,75g \\ V : 95 \cdot 0,95 = 90,25g \end{array}$$

Množství jednotlivých složek uvádí Tab. 2.:

Tab. 2. Vypočtené množství jednotlivých emulgátorů s olejovou a vodnou fází, při koncentraci emulgátorů 5 hm % a HLB systému 11,5

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 11,5			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	5	4,750	90,250	3,214	1,786

5.3 Příprava emulzí a jejich stabilita

Vypočtená množství jednotlivých složek emulze (viz. Tab. 3.) byla s přesností na 0,001g navážena do 250 ml kádinky. Emulgace probíhala pomocí homogenizéru Ultra-Turrax. Všechny emulze byly připravovány při laboratorní teplotě (25 °C) po dobu 30 minut. Procentuální zastoupení emulgátorů a HLB hodnoty systému se stejně jako poměry mezi olejovou a vodnou fází neměnily. Proměnná byla rychlost míchání. Tato rychlost byla pro každou emulzi odlišná a její hodnoty činily 3400, 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min. Během každého míchání (vyjma rychlosti 3400 ot./min) byly odebírány v časových intervalech 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30 min. vzorky, které sloužily k měření velikosti částic.

Vyrobené emulze byly rozděleny a uchovávány při různých teplotních podmínkách: chladničková (4 °C) a laboratorní (25 °C). Emulze namíchané rychlostí 3400 a 12400 ot./min byly dále uchovávány ještě v termostatu při teplotě 37 °C. Emulze, u kterých byla rychlost míchání 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min, byly skladovány rovněž v termostatu, ale při teplotě vyšší (50 °C). Stabilita těchto emulzí byla opět pozorována v čase, a to jak vizuálně, tak pomocí mikroskopu. Vizuální a mikroskopické pozorování probíhalo po dobu 28 dnů. Dále bylo prováděno měření velikosti částic pomocí přístroje Zetasizer nano SZ.

5.4 Vizuální pozorování

U každé z emulzí byla od druhého dne po její přípravě posuzována nejenom její stabilita, ale i její vzhled. Emulze byly uchovávány v transparentních plastových zkumavkách při teplotách 4 °C, 25 °C, 37 °C a 50 °C. Vizuálním pozorování byla sledována především barva, celkový vzhled a stabilita emulze.

5.5 Mikroskopie

K mikroskopickému pozorování byl použit laboratorní mikroskop OLYMPUS CX41, který byl propojen s fotoaparátem stejné značky a počítačem.

Z připravené emulze bylo vždy odebráno plastovou pasteurovou pipetou malé množství vzorku, které bylo dále přeneseno na podložní sklo a opatrně překryto krycím sklíčkem, na kterém byl nanesen imerzní olej. Mikroskopování vzorku probíhalo za použití imerzního objektivu (zvětšení 10 x 100 a clona Ph 3).

Během mikroskopování emulzí byly pořizovány fotografické záznamy pozorovaných emulzí a měřena velikost částic pomocí počítačového programu Quick PHOTO PRO 2.0, a to tak, že bylo náhodným způsobem vybráno 5 molekul, u kterých bylo provedeno měření velikosti. Získaný průměr byl uváděn jako přibližná velikost molekul pozorované emulze. Dále byla u takto změřených velikostí částic vypočítána směrodatná odchylka podle rovnice (4):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (4)$$

kde: SD – směrodatná odchylka

x – hodnota

\bar{x} – střední hodnota průměru

n – počet hodnot

Σ – součet hodnot

Mikroskopické pozorování mělo za úkol mapovat velikost a chování částic, případně Brownův pohyb. Tímto způsobem byly emulze pozorovány a byly pořizovány fotografie.

5.6 Měření velikosti částic přístrojem Zetasizer Nano SZ

Je to velmi citlivá metoda sloužící k měření velikosti částic, která je založena na rozptylu světla. K měření velikosti částic byly použity vzorky odebírané během míchání emulze v časech 1, 3, 5, 10, 15, 20 a 30 minut. Tyto vzorky byly dále skladovány při teplotě (25 °C) a byly stanoveny tyto dny měření 1., 6., 8., 13., 15., 20. a 22. den nebo 9., 13., a 20. den při teplotě (25 °C a 37 °C)

Měření na přístroji Zetasizer Nano SZ bylo následující: do čisté standardní polystyrenové kyvety byl napipetován 1 ml neředěného vzorku příslušné emulze. Kyveta byla z důvodu zajištění teplotní stability vzorku zakryta víčkem. Při vkládání vzorku do přístroje byla kyveta dále ještě čištěna, a to z důvodu případných nečistot či vlhkostí, jenž mají za následek chyby v měření. Přístroj Zetasizer Nano SZ ihned po zapnutí automaticky zpracoval a vyhodnotil data velikosti částic.

5.6.1 Kontrola přístroje Zetasizer Nano SZ

U přístroje Zetasizer Nano SZ byla provedena kontrola přesnosti měření velikosti částic pomocí analýzy suspenze monodisperzního standardu polystyrénového latexu o nominálním průměru částic 60 nm. Jako dispersní médium byl použit roztok NaCl o koncentraci 9 mg/ml, který byl filtrován přes 0,22 μm filtr, aby se vyloučila přítomnost prachových částic. Pro měření bylo použito roztoku, který obsahoval 1 ml NaCl a 5 μl standardu. Výsledky analýzy prokázaly, že získané hodnoty velikosti částic polystyrénového latexu ležely v intervalu $59 \pm 2,5$ nm, udávaném pro tuto nominální velikost standardu dodavatelem.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

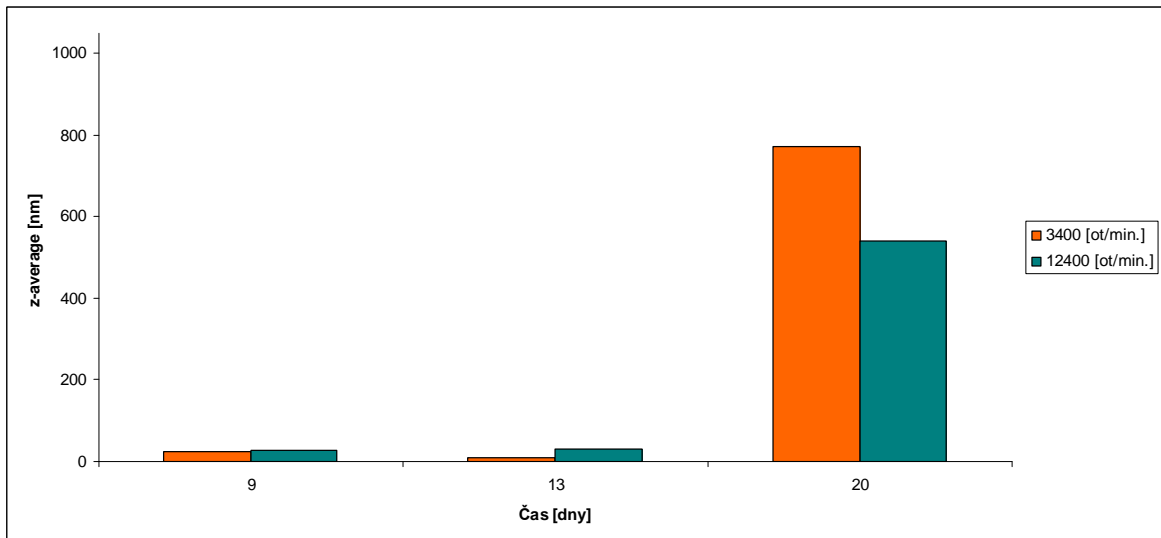
Na základě předchozích experimentů a zkušeností na pracovišti byla zvolena příprava všech emulzí pomocí systému dvou emulgátorů. Procentuální zastoupení emulgátoru bylo 5 hm % a HLB hodnota systému byla nastavena na hodnotu 11,5. Poměry mezi olejovou a vodnou fází zůstávaly také u všech emulzí neměnné, a to v poměru 5/95 (O/V). Jako olejová složka byl zvolen n-undekan a jako emulgátory byly použity Igepal CA 520 a Igepal CA 720. Každá takto připravená emulze byla připravována při různé rychlosti otáček (3400, 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min), což byl jediný proměnný parametr. Během míchání byly odebírány vzorky, které sloužily k měření velikosti částic. Dále byly všechny vzorky pozorovány, jak vizuálně, tak mikroskopicky.

6.1 Vliv rychlosti otáček na velikost částic emulze

Mezi hlavní parametry ovlivňující stabilitu emulzí se mohou zařadit mechanické vlivy působící během míchání. Mezi tyto vlivy patří i rychlost otáček. Proto byla každá emulze připravována jinou rychlostí.

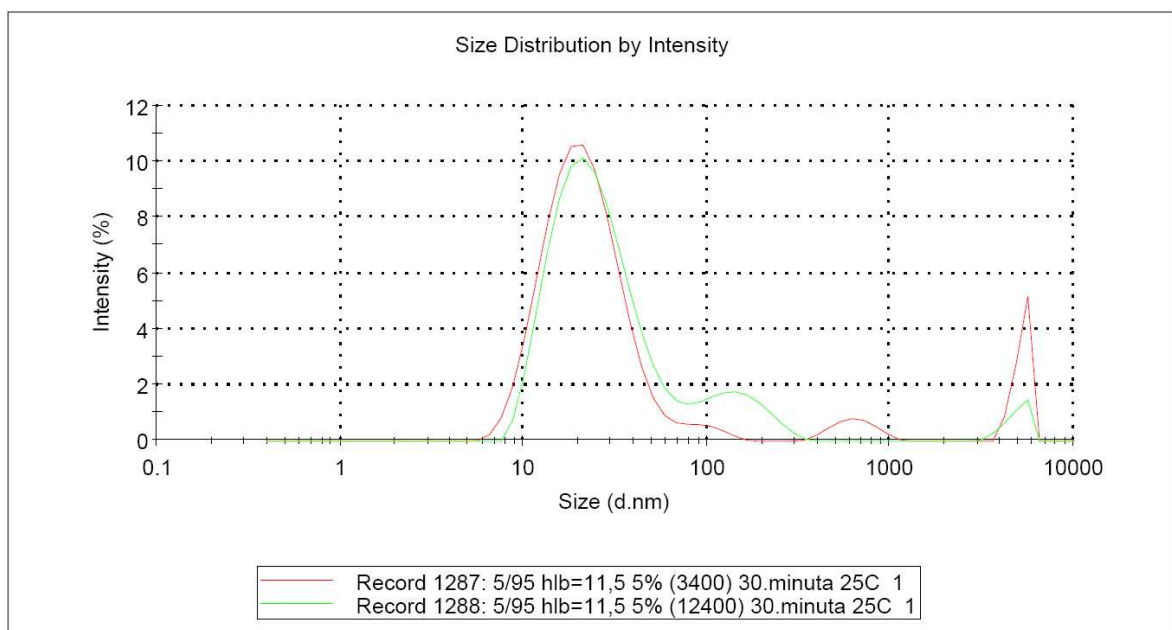
V první fázi experimentu bylo nutno zjistit, jaká by měla být rychlost otáček homogenizéru Ultra-Turrax, proto byly připraveny dvě emulze. Pro první emulzi byla zvolena rychlost 3400 ot./min, což byla nejnižší možná rychlost, při které je schopen homogenizér Ultra-Turrax pracovat. Předpokladem bylo, že čím bude vyšší rychlost otáček, tím se vytvoří menší částice a tudíž ve výsledku i stabilnější emulze. Tento předpoklad vedl k tomu, že byla zvýšena rychlost míchání druhé emulze na 12400 ot./min. Doba míchání obou emulzí byla 30 min. Po ukončení míchání byly vzorky jednotlivých emulzí uloženy v různých teplotních podmínkách – teplotě chladničkové (4 °C), laboratorní (25 °C) a termostatu (37 °C). Takto skladované emulze byly pozorovány vizuálně a mikroskopicky. U teplot 25 °C a 37 °C bylo prováděno měření velikosti částic 9., 13. a 20. den od jejich přípravy.

Při měření velikosti částic 9. a 13. den byl rozdíl ve velikostech částic mezi emulzemi připravenými rychlostí 3400 a 12400 ot./min minimální. Rozdíl ve velikosti částic mezi oběma emulzemi byl patrný až 20. den po jejich přípravě, kdy se velikost částic u obou emulzí značně zvýšila, jak je patrné z Obr. 24. Z výsledku také vyplývá, že emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min měla k 20. dni pozorování menší částice, než tomu bylo u emulze míchané rychlostí 3400 ot./min.



Obr. 24: Vliv rozdílných rychlostí otáček na velikost částic v emulzích skladovaných při 25 °C

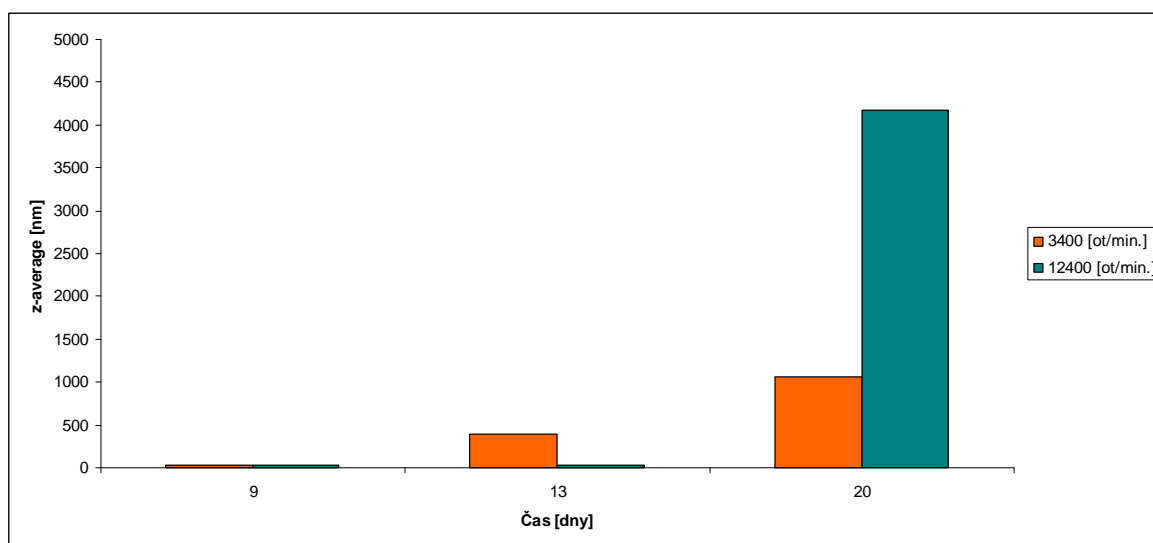
Na Obr. 25 lze porovnat velikosti částic, které se v dané emulzi připravené rychlostí 3400 a 12400 ot./min vyskytovaly 9. den pozorování, kdy zde byly zastoupeny tři populace velikosti částic, které se od sebe lišily řádově. Největší procentuální zastoupení tvořily v obou případech částice o velikosti cca 25 nm. Obě emulze také obsahovaly částice o velikosti cca 5000 nm. U emulze míchané rychlostí 3400 ot./min bylo množství částic této velikosti vyšší.



Obr. 25: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 3400 a 12400 ot./min, 9. den pozorování skladované při 25 °C

Emulze byly současně skladovány také při teplotě 37 °C. Jak můžeme vidět na Obr. 26, tak se velikost částic v emulzi míchané rychlostí 3400 ot./min v 9., 13. a 20. dnu rovnoměrně zvyšuje a to vždy o cca 450 nm, tzn. že dochází k postupnému rozpadu emulze. Bylo zjištěno, že nejmenší částice měla emulze 9. den pozorování. U emulze připravené rychlostí 12400 ot./min byla velikost částic 9. a 13. den pozorování přibližně stejná (cca 30 nm).

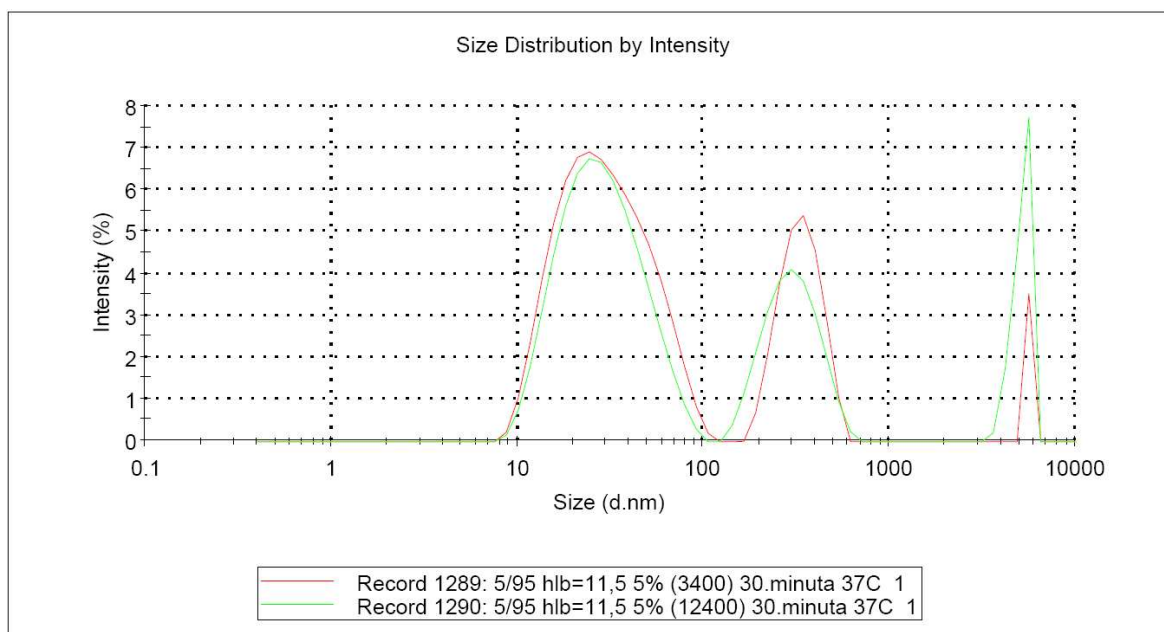
Je také patrné, že emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min obsahovala do 13. dne pozorování částice o menší hodnotě, než emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min. Zlom nastal 20. den pozorování, kdy došlo ke skokovému nárůstu velikosti částic u emulze míchané rychlostí 12400 ot./min, kdy velikost částic byla zhruba čtyřnásobně větší než tomu bylo u emulze míchané rychlostí 3400 ot./min. Výsledky měření velikosti částic ukázaly, že emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min měla 20. den pozorování velikost částic cca 1000 nm, kdežto emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min několika násobně vyšší (cca 4200 nm).



Obr. 26: Vliv rozdílných rychlostí otáček na velikost částic v emulzích skladovaných při 37 °C

Jak je patrné z Obr. 27, obsahovaly emulze připravené rychlostí 3400 a 12400 ot./min v 9. den měření přibližně stejně velké částice. Nejmenší částice obsažené v emulzi, míchané rychlostí 12400 ot./min měly velikost 31 nm a byly o 2 nm menší než nejmenší částice obsažené v emulzi připravené rychlostí 3400 ot./min, takto velké částice v obou emulzích převládaly. Další částice, které byly zastoupeny v emulzích, měly velikosti cca 310 nm

a 5200 nm. Obsah částic o velikosti 5200 nm byl u emulze připravené rychlostí 12400 ot./min o něco vyšší.

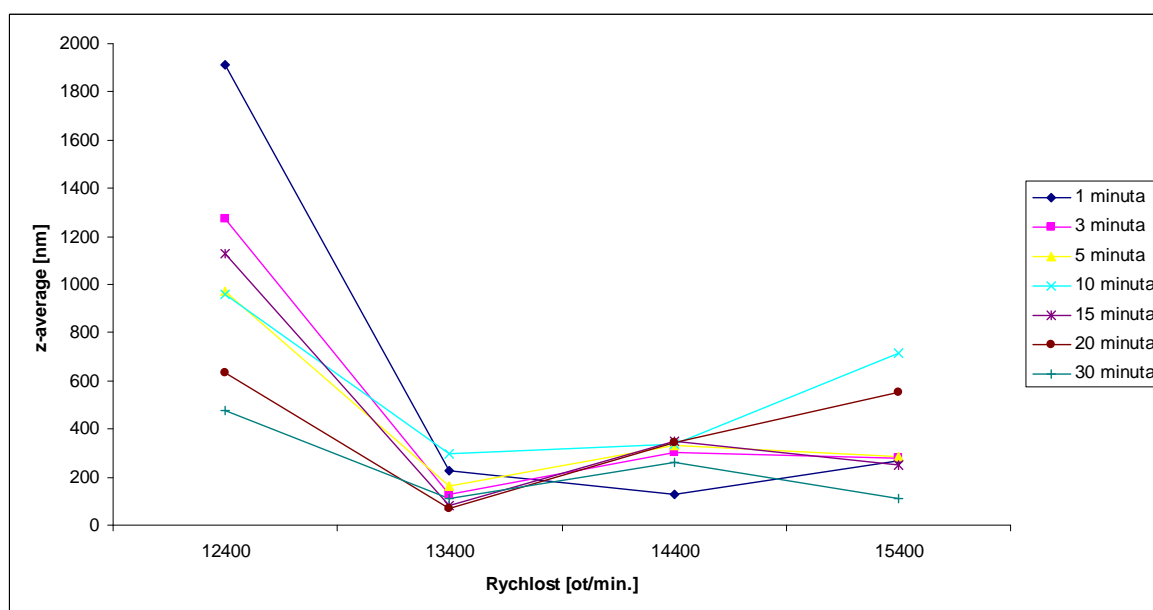


Obr. 27: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 3400 a 12400 ot./min, 9. den pozorování skladované při 37 °C.

U emulzí připravovaných rychlostí 3400 a 12400 ot./min nebyl první dny měření patrný příliš markantní rozdíl ve velikosti částic. Při rychlosti 3400 ot./min se však velikost částic s časem pozorování zvyšovala razantněji než tomu bylo u emulze míchané rychlostí 12400 ot./min. Na základě zkušeností z první části experimentu byly stanoveny podmínky a postupy pro další experimenty. Znamenalo to především stanovení rychlosti míchání na 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min.

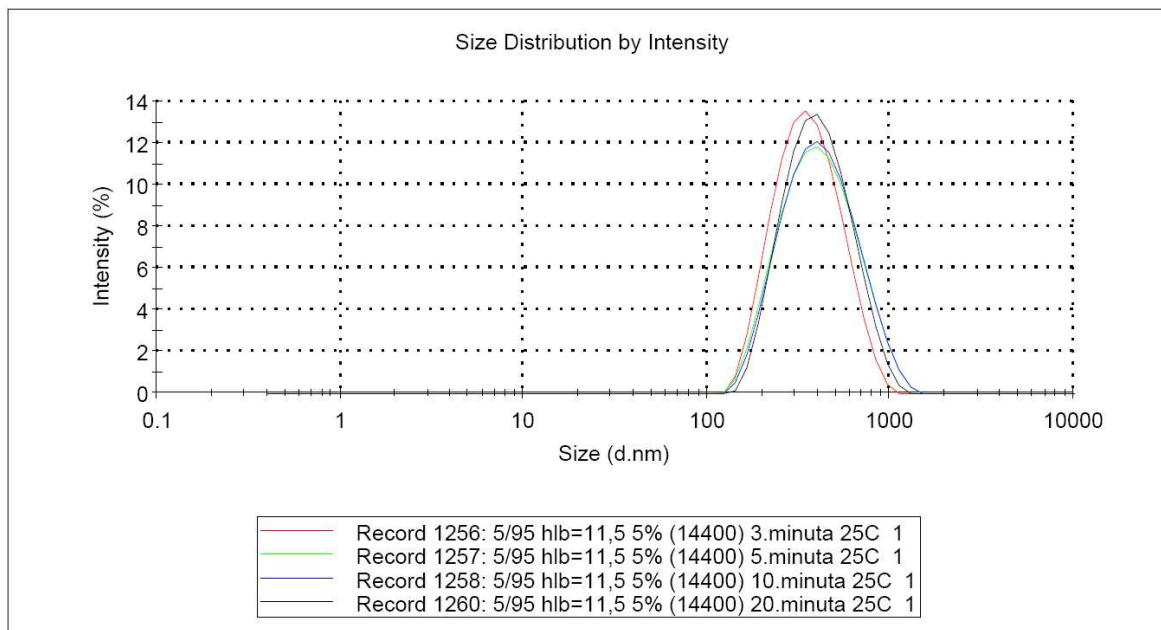
Emulze míchané rychlostí 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min byly připravovány stejným způsobem jako emulze předchozí a měření velikosti částic probíhalo u vzorků skladovaných při teplotě 25 °C ihned 1. den po přípravě. Pro optimalizaci emulgace byly během vlastního míchání odebírány vzorky, u kterých byla měřena velikost částic přístrojem Zetasizer Nano SZ. Podstatou bylo zjistit, jak se emulze chovají při nastavených otáčkách míchání a následně jak jsou stabilní.

Bylo zjištěno, že rychlost 13400 ot./min je ideální k tomu, aby se získala emulze s co nejmenší velikostí částic (měřeno 1. den po přípravě), a to ve všech časových intervalech odběru vzorku emulze, vyjma 1. minuty. Z Obr. 28 také vyplývá, že k tomu, aby bylo dosaženo co nejmenších částic, stačí touto rychlostí míchat emulzi 20 minut. U emulze připravené rychlostí 12400 ot./min můžeme také pozorovat značný pokles velikosti částic, který jasně souvisí s dobou míchání. Zatímco na začátku míchání (v 1. min) je velikost částic cca 2000 nm, tak po 30 minutách je velikost částic jen cca 500 nm, což je 4 x méně.



Obr. 28: Emulze 1. den po namíchání, 25 °C

Měření velikosti ukázalo (Obr. 29), že emulze míchaná rychlostí 14400 ot./min obsahuje ve 3., 5., 10. a 20. min 100 %-ní zastoupení částic dané velikosti (monodisperzní systém). Každá z těchto emulzí obsahovala částice, jejichž velikost se pohybovala okolo cca 400 nm. Nejmenší velikost částic byla ve 3. min. míchání, a to 377,6 nm. Zbylé hodnoty si byly velikostí velmi blízké, ale nejvyšší hodnota byla v 10. min míchání, a to 445,4 nm.

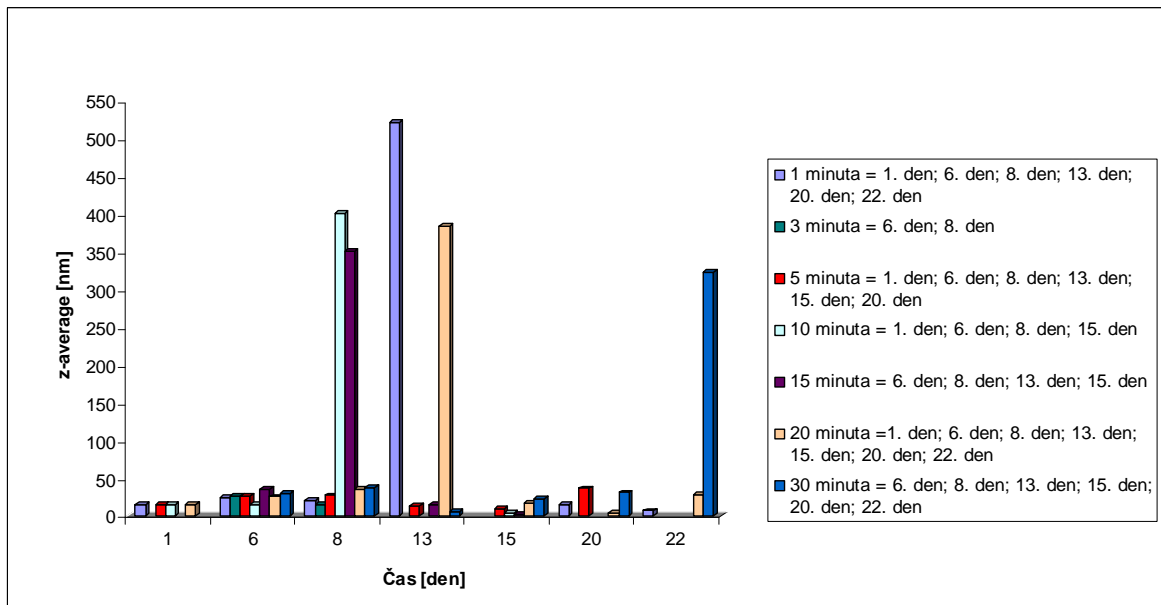


Obr. 29: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 14400 ot./min po dobu 3., 5., 10. a 20. min, 25 °C

Velikosti částic v emulzích připravených rychlostí 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min, jsou uvedeny na Obr. 30 – 33, kde na nich můžeme vidět změny ve velikosti částic u vzorků odebíraných v 1., 3., 5., 10., 15., 20. a 30. min, které byly měřeny 1., 6., 8., 13., 15., 20., 22. den pozorování.

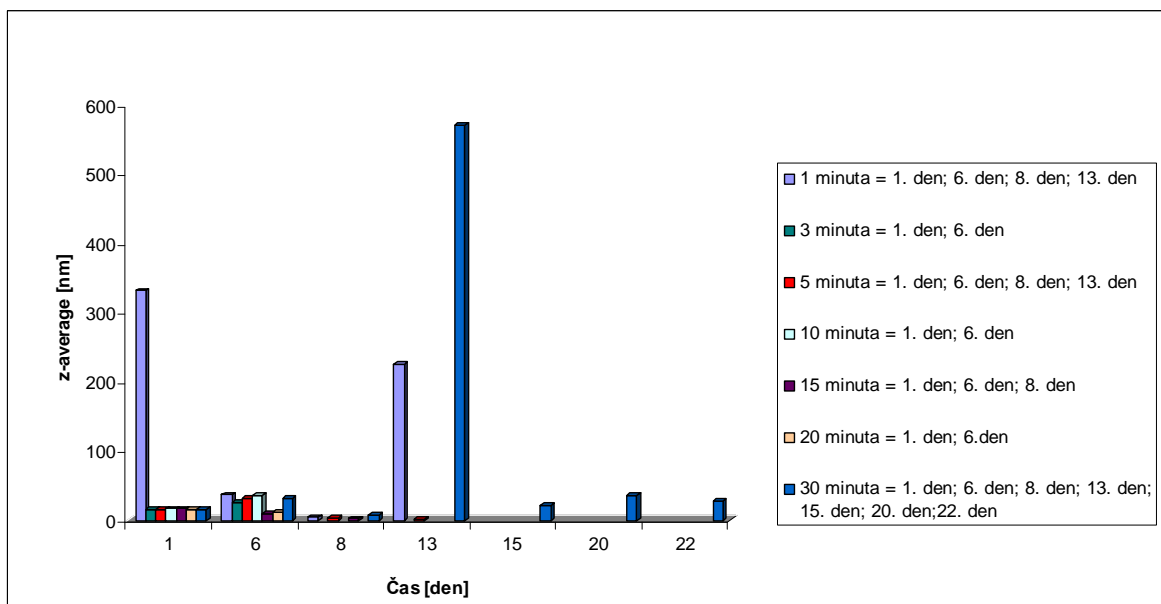
Z důvodu přehlednosti nejsou v grafech znázorněny velikosti částic o hodnotě vyšší jak 1000 nm. Tyto hodnoty by zkreslovaly výsledky a rozdíly ve velikostech menších částic by nebyly dostatečně zřetelné. Velikost těchto částic byla značná, což naznačuje, že emulze byla pravděpodobně již během měření rozpadlá, i když to nebylo možno vizuálním pozorováním zjistit. Chybějící hodnoty velikostí částic nebyly naměřeny z důvodu rozpadu vzorku emulze, zjištěného již při vizuálním pozorování.

Velikost částic u emulze připravené rychlostí 12400 ot./min je znázorněna na Obr. 30. V grafu nebyly uvedeny u 1. dne měření hodnoty pro 3. (2595 nm), 15. (1712 nm) a 30. min (2083 nm) a hodnota 1. min (4911 nm) v 15. dnu pozorování, jelikož by rozdíly ve velikosti menších částic nebyly dostatečně zřetelné. Zbylé chybějící hodnoty velikostí částic nebyly naměřeny z důvodu rozpadu vzorku emulze, zjištěného již při vizuálním pozorování.



Obr. 30: Emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min, 25 °C

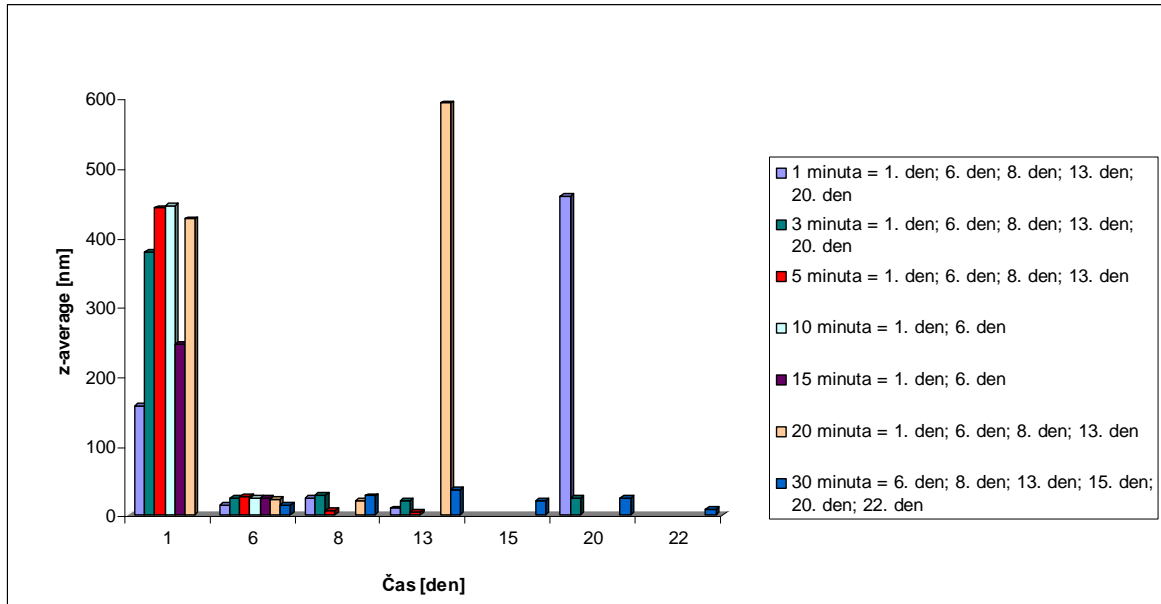
Velikost částic u emulze připravené rychlostí 13400 ot./min je uvedena na Obr. 31. Z grafu byly vyjmuty hodnoty měření pro 10 min (4548 nm, 5389 nm) u 8. a 10. dne pozorování, protože jejich velikost byla dosti značná a zkreslovala ostatní výsledky zanesené v grafu. Zbylé chybějící hodnoty velikostí částic nebyly naměřeny z důvodu rozpadu vzorku emulze, zjištěného již při vizuálním pozorování.



Obr. 31: Emulze míchaná rychlostí 13400 ot./min, 25 °C

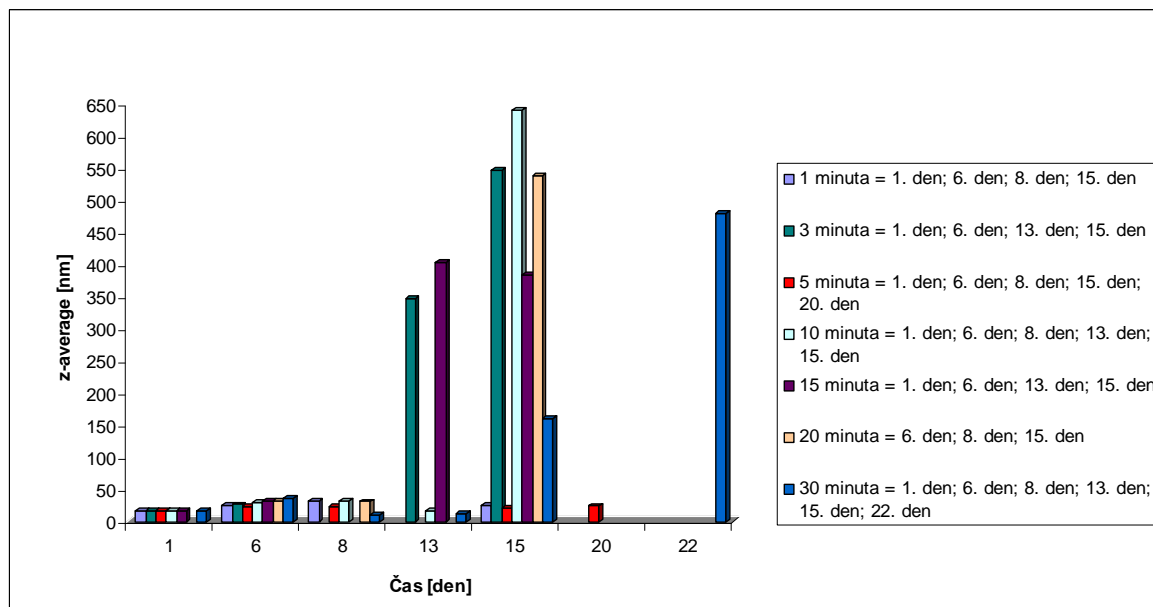
U emulze míchané rychlostí 14400 ot./min je velikost částic zobrazena na Obr. 32. Opět byly vyjmuty hodnoty měření, kde velikost částic přesáhla 1000 nm (15. den pozorování u

vzorků odebraných v 1. a 5. min 1456 nm, 1001 nm). Zbylé chybějící hodnoty velikostí částic nebyly naměřeny z důvodu rozpadu vzorku emulze, zjištěného již při vizuálním pozorování.



Obr. 32: Emulze míchaná rychlostí 14400 ot./min, 25 °C

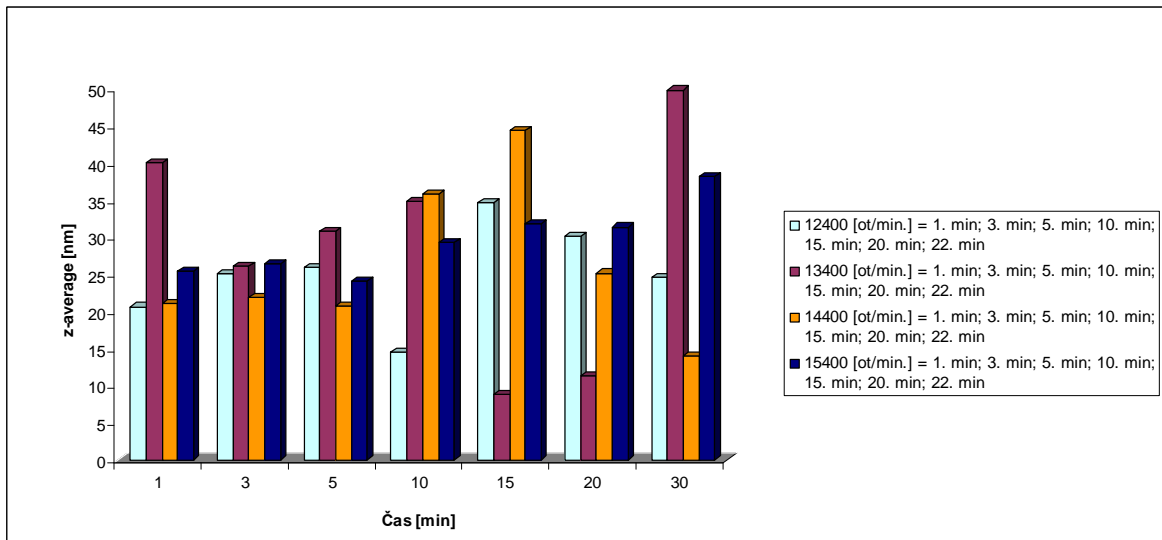
Rychlost 15400 ot./min měla na velikost částic vliv, který můžeme vidět na Obr. 33. Hodnoty, které nebyly na tomto obrázku uvedeny byly měřeny 1. den pro 20. min (1566 nm) a 8. den pro minutu 3. a 15. (4683 nm, 3694 nm) ze stejného důvodu jako je uvedeno výše. Zbylé chybějící hodnoty velikostí částic nebyly naměřeny z důvodu rozpadu vzorku emulze, zjištěného již při vizuálním pozorování.



Obr. 33: Emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, 25 °C

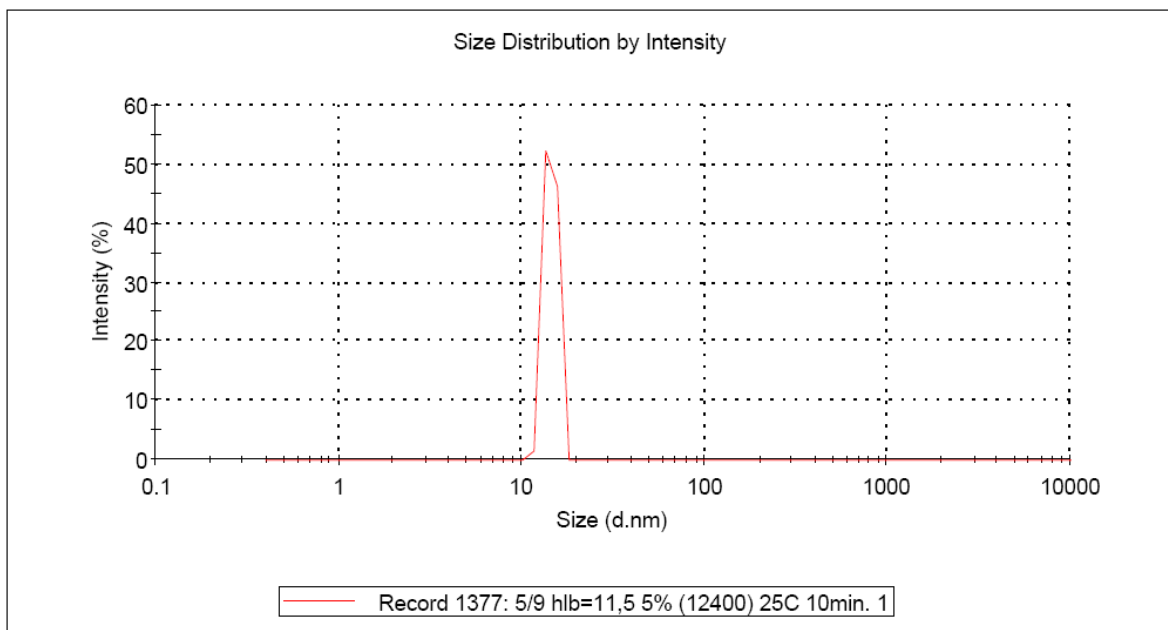
Z výsledků je patrné, že všechny emulze, které byly míchány rychlostí 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min, po dobu 30 minut obsahují i 22. den pozorování částice o malé velikosti. Emulze míchané rychlostí 13400 a 14400 ot./min, obsahovaly nejmenší částice jejichž velikost byla do cca 30 nm. Větší částice (cca 350 nm) obsahovala emulze připravená rychlostí 12400 ot./min a největší částice obsahovala emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, která měla částice ještě o cca 100 nm větší.

Dále je patrné, že všechny emulze měly jeden společný znak a to, že 6. den pozorování byla velikost částic ve všech časových intervalech velmi malá a zhruba stejná (Obr. 34). U všech emulzí míchaných při různých otáčkách byla velikost částic tento den pozorování do 50 nm. U rychlosti 15400 ot./min je paradoxní, že čím delší dobu byla emulze míchána, tím větší byly částice. U rychlosti 14400 ot./min velikost částic do 15. min míchání rostla, ale tam dosáhla maxima a začala se pozvolna zmenšovat. Nejmenší velikosti částic bylo dosaženo při rychlosti 13400 ot./min v 15. a 20. min. míchání. Po 10. min míchání emulze touto rychlostí došlo ke skokovému snížení velikosti částic z cca 35 nm na pouhých 9 nm v 15. minutě a na 11 nm ve 20. minutě. Měření ukázalo, že ve 30. min došlo opět ke skokové změně velikosti částic, ale v tomto případě se velikost částic zvýšila až na hodnotu kolem 50 nm.



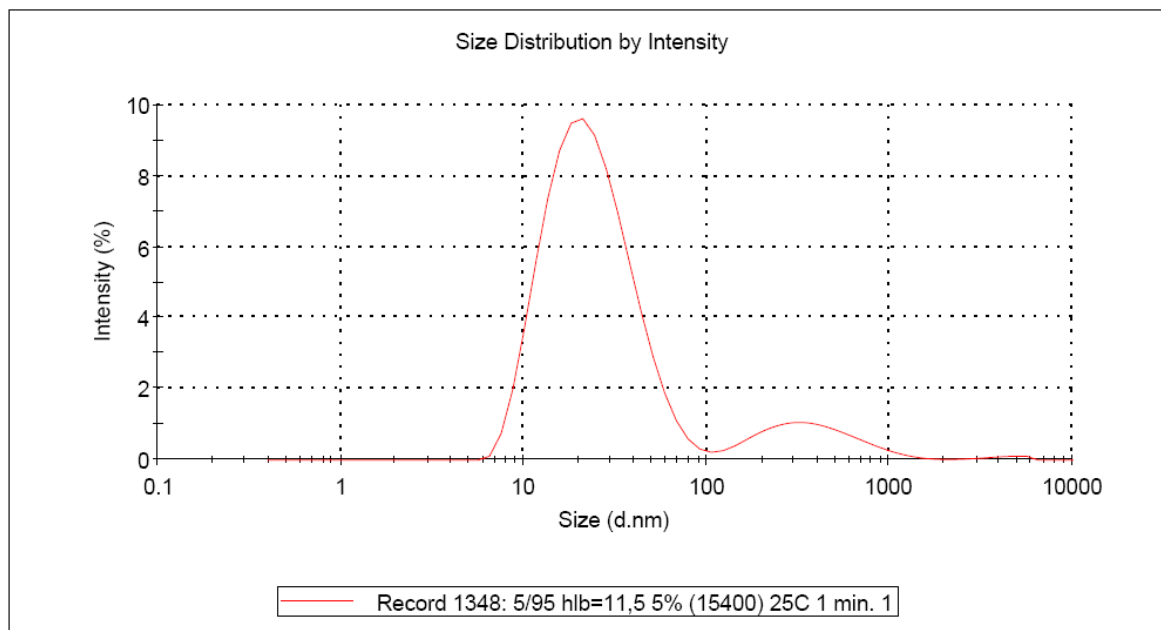
Obr. 34: Emulze 6. den po namíchání při různých rychlostech, 25 °C

Částice o velikosti 14,51 nm byly 6. den pozorování v emulzi míchané rychlostí 12400 ot./min po dobu 10 min. obsaženy dokonce ve 100 % obsahu (viz. Obr. 35).



Obr. 35: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 12400 ot./min po dobu 10 min, 25 °C

V emulzi míchané rychlostí 15400 ot./min po dobu 1 min. byly v 6. den měření zastoupeny částice o velikosti 25,41 nm. Obsah takto velkých částic byl 99,9 % (viz. Obr. 36).



Obr. 36: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 15400 ot./min po dobu 1 min, 25 °C

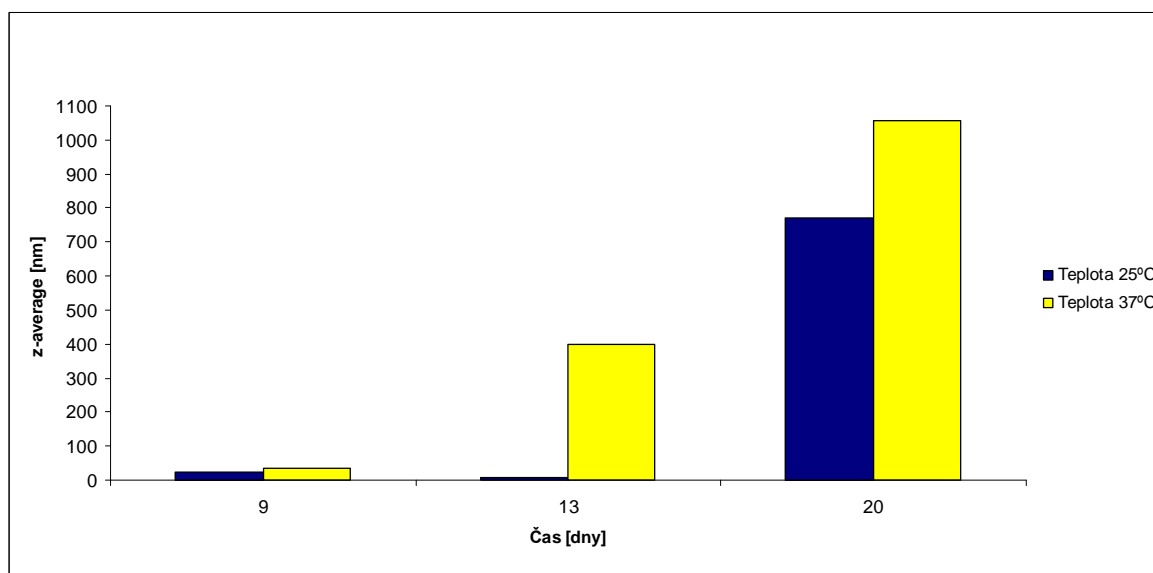
Měřením velikosti částic bylo zjištěno, že i další dny po přípravě obsahovaly nejmenší části emulze, které byly míchané rychlostí 13400 a 14400 ot./min.

6.2 Vliv teploty na velikost částic a na stabilitu emulzí

Kromě rychlosti otáček během přípravy emulzí měla na stabilitu vliv i teplota, při které byly emulze skladovány. Emulze byly míchány při laboratorní teplotě (25 °C) a poté byly skladovány při třech různých teplotních podmínkách - teplota laboratoře (25 °C), chladničky (4 °C) a termostatu (37 °C).

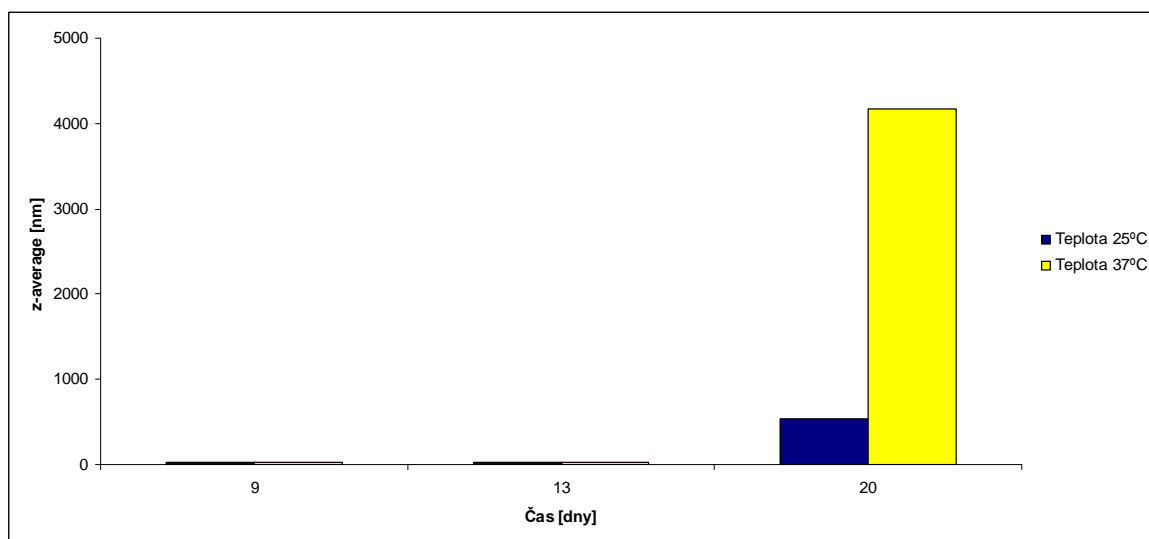
U emulzí míchaných při rychlosti 3400 a 12400 ot./min, byla kromě laboratorní a chladničkové teploty zvolena na základě předchozích experimentů teplota termostatu 37 °C.

Prostřednictvím měření velikosti částic bylo možno porovnat, jaký byl rozdíl ve stabilitě emulzí připravených rychlostí 3400 ot./min, ale skladovaných při různých teplotách (25 °C a 37 °C). Jak můžeme vidět na Obr. 37, velikost částic emulze skladované při 37 °C 9., 13. a 20. den skladování byla větší než u stejné emulze skladované při teplotě 25 °C. Zvláště patrné je to 13. den, kde je rozdíl ve velikosti částic cca 300 nm. Emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min byla při teplotě 25 °C 13. den pozorování v oblasti nanoemulzí. U téže emulze skladované při 37 °C je patrné, že 13. den nastal rozpad emulze. Lze tedy říci, že emulze skladovaná při teplotě 25 °C byla i 20. den měření stabilnější než emulze skladovaná při teplotě 37 °C.



Obr. 37: Rozdíl ve velikosti částic v emulzi míchané rychlostí 3400 ot./min a skladované při 25 °C a 37 °C

Stejně tak lze porovnat rozdíl ve stabilitě u emulze míchané rychlostí 12400 ot./min a skladované při teplotách 25 °C a 37 °C. Naměřené hodnoty (Obr. 38) ukazují, že rozdílné teploty skladování neměly v 9. ani 13. den skladování na velikost částic podstatný vliv. Vliv teploty se projevil až 20. den, kdy byl rozdíl ve velikosti částic již markantní. Tento rozdíl ve velikosti částic emulzí skladovaných při teplotě 25 °C a 37 °C byl 20. den pozorování cca 3700 nm. Zatímco u emulze skladované při teplotě 25 °C byla 20. den pozorování velikost částic cca 550 nm, tak emulze skladované při teplotě 37 °C obsahovaly ve stejný den pozorování částice o velikosti cca 4200 nm.



Obr. 38: Rozdíl ve velikosti částic v emulzi míchané rychlostí 12400 ot./min a skladované při 25 °C a 37 °C

Díky měření velikosti částic bylo zjištěno, že všechny emulze skladované při teplotě 25 °C měly ve všech případech menší velikost částic, než tomu bylo u emulzí připravovaných sice při stejných rychlostech, ale skladovaných při vyšší teplotě (37 °C).

6.3 Vizuální pozorování

Vizuálně byly pozorovány emulze míchaná rychlostí 3400, 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min po dobu 30 min, skladovány v rozdílných teplotách (4, 25, 37 a 50 °C). Samotné pozorování bylo prováděno od 2. dne po jejich přípravě z toho důvodu, že čerstvě připravené emulze byly dosti napěněny, v důsledku velké rychlosti otáček během míchání. Byla sledována barva emulze, celkový vzhled a případné známky rozpadu jako např. krémování, atd. Dále byla také pozorována přítomnost či absence jednotlivých fází.

Vizuálním pozorováním bylo zjištěno, že emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min a skladovaná při 37 °C byla hned 1. den pozorování transparentní. Zatímco emulze připravená rychlostí 3400 ot./min byla transparentní o den později. Transparentnost obou emulzí trvala do 3. dne pozorování, poté pozvolna začalo docházet k rozpadu emulze. Pro emulze míchané rychlostí 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min byla na zkoušku zvolena teplota 50 °C. U těchto emulzí došlo hned 2. den po namíchání k rozpadu a tyto emulze nebyly tudíž dále hodnoceny. Z toho vyplývá, že tyto teploty byly příliš vysoké a emulze byly při těchto teplotách nejméně stabilní.

Emulze uchovávané při laboratorní teplotě měly lepší stabilitu, než tomu bylo u teplot termostatových. Všechny emulze byly zpočátku mléčně bílé a s postupem času se každá z emulzí stala minimálně na 3 dny transparentní. Výjimkou byla emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min, která se nestala nikdy úplně transparentní. Tato emulze byla stabilní do 12. dne pozorování. Jako první se stala transparentní emulze míchaná rychlostí 13400 ot./min a to už 8. den po její přípravě. Transparentnost této emulze trvala nejdelší dobu a vydržela až do 15. dne pozorování, což je 8. dnů. Ostatní emulze míchané rychlostmi 12400, 14400 a 15400 ot./min se staly transparentní až po 13. dni od přípravy a jejich transparentnost trvala pouze 3 dny. Dále bylo zjištěno, že se všechny emulze (kromě emulze míchané rychlostí 3400 ot./min) při této teplotě začaly zhruba po 17. dnu pozorování pozvolna rozpadat.

Nejstabilnější byly emulze uchovávané v chladničce, a to při všech rychlostech míchání (3400, 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min). Níže jsou uvedeny tabulky vizuálního pozorování emulzí skladovaných při teplotě 4 °C.

Zbývající tabulky popisující chování emulzí v čase při různých teplotách skladování jsou uvedeny v příloze.

V Tab. 3 můžeme vidět, že emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min byla do 8 dne pozorování mléčně bílá a až poté se začala postupně stávat ve spodní části emulze transparentní. Již 5. den bylo u takto připravené emulze pozorováno krémování.

Tab. 3. Vizuelní pozorování emulze míchané rychlostí 3400 ot./min a skladované při teplotě 4 °C

Doba pozorování [den]	Počet fází	Krémování	Vzhled (barva)
2	1	ne	bílá
3	1	ne	bílá
4	1	ne	bílá
5	2	ano	bílá
8	2	ano	bílá
10	3	ano	bílá/polotransparentní
12	3	ano	bílá/polotransparentní
14	3	ano	bílá/polotransparentní
17	3	ano	bílá/polotransparentní

Z Tab. 4 je patrné, že emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min byla do 8. dne pozorování mléčně bílá. Od 10. do 17. dne pozorování se emulze postupně začala stávat ve spodní části transparentní. Krémování bylo u této emulze pozorováno po 14. dnech skladování.

Tab. 4. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 12400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C

Doba pozorování [den]	Počet fází	Krémování	Vzhled (barva)
2	1	ne	bílá
3	1	ne	bílá
4	1	ne	bílá
5	1	ne	bílá
8	1	ne	bílá
10	2	ne	bílá/polotransparentní
12	2	ne	bílá/polotransparentní
14	3	ano	bílá/polotransparentní
17	3	ano	bílá/polotransparentní

Zbývající Tab. 5. – 7. nám ukazují, jak se emulze míchané rychlostí 13400, 14400 a 15400 ot./min chovaly po dobu 28. dnů, od jejich přípravy. Všechny tři emulze byly do 8. dne pozorování mléčně bílé. Od dalších dnů pozorování se staly emulze ve spodní části transparentní, což bylo až do konce pozorování neměnné. Jediné v čem se emulze od sebe lišily byl den, kdy u nich bylo pozorováno krémování. U emulze připravené rychlostí 15400 ot./min bylo krémování pozorováno nejdříve, a to 17. den skladování. Nejlépe dopadla emulze připravená rychlostí 13400 ot./min, u které bylo pozorováno krémování nejpozději, a to až 28. den po namíchání.

Tab. 5. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 13400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C

Doba pozorování [den]	Počet fází	Krémování	Vzhled (barva)
2	1	ne	bílá
3	1	ne	bílá
6	1	ne	bílá
7	1	ne	bílá
8	1	ne	bílá
10	2	ne	bílá/polotransparentní
13	2	ne	bílá/polotransparentní
14	2	ne	bílá/polotransparentní
15	2	ne	bílá/polotransparentní
17	2	ne	bílá/polotransparentní
20	2	ne	bílá/polotransparentní
21	2	ne	bílá/polotransparentní
22	2	ne	bílá/polotransparentní
24	2	ne	bílá/polotransparentní
28	3	ano	bílá/polotransparentní

Tab. 6. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 14400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C

Doba pozorování [den]	Počet fází	Krémování	Vzhled (barva)
2	1	ne	bílá
3	1	ne	bílá
6	1	ne	bílá
7	1	ne	bílá
8	1	ne	bílá
10	2	ne	bílá/polotransparentní
13	2	ne	bílá/polotransparentní
14	2	ne	bílá/polotransparentní
15	2	ne	bílá/polotransparentní
17	2	ne	bílá/polotransparentní
20	2	ne	bílá/polotransparentní
21	3	ano	bílá/polotransparentní
22	3	ano	bílá/polotransparentní
24	3	ano	bílá/polotransparentní
28	3	ano	bílá/polotransparentní

Tab. 7. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 15400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C

Doba pozorování [den]	Počet vrstev	Krémování	Vzhled (barva)
2	1	ne	bílá
3	1	ne	bílá
6	1	ne	bílá
7	1	ne	bílá
8	1	ne	bílá
10	2	ne	bílá/polotransparentní
13	2	ne	bílá/polotransparentní
14	2	ne	bílá/polotransparentní
15	2	ne	bílá/polotransparentní
17	3	ano	bílá/polotransparentní
20	3	ano	bílá/polotransparentní
21	3	ano	bílá/polotransparentní
22	3	ano	bílá/polotransparentní
24	3	ano	bílá/polotransparentní
28	3	ano	bílá/polotransparentní

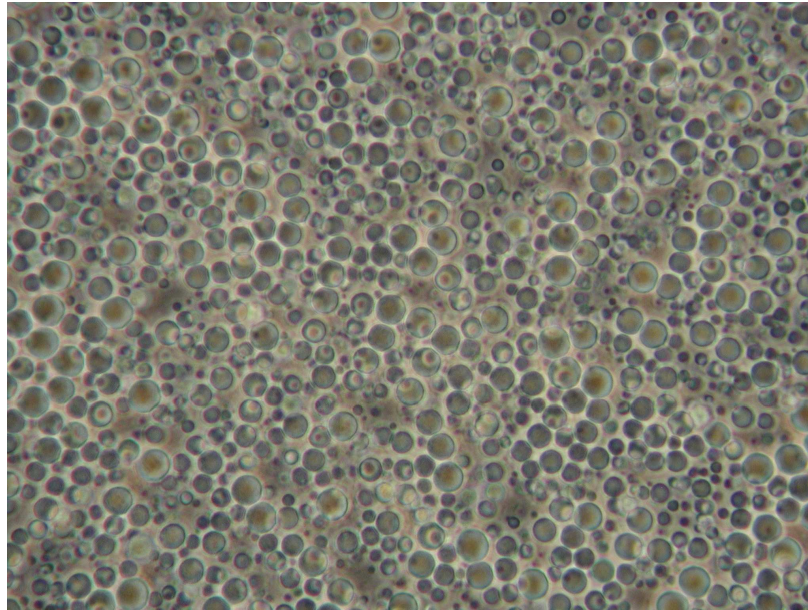
Společným znakem bylo, že všechny emulze připravené rychlostí 3400, 12400, 13400, 14400 a 15400 ot./min byly do 8. dne pozorování mléčně bílé, ale během dalších dnů pozorování se spodní část začala stávat transparentní. Avšak žádná z emulzí skladovaných při 4 °C se nestala čistě transparentní. Z tabulek je dále patrné, že u všech emulzí bylo od určitého dne pozorováno krémování, které se nacházelo vždy v horní části emulze.

6.4 Mikroskopické pozorování

Kromě měření velikosti částic přístrojem Zeta Nano ZS a vizuálního pozorování bylo prováděno i pozorování mikroskopické, které probíhalo, po dobu 28. dnů a u každého vzorku emulze byly po celou dobu pozorování pořizovány fotografické záznamy. Vzhledem k rozsahu diplomové práce byly vybrány jen některé fotografie reprezentující celý soubor a vystihující výše zmíněnou problematiku.

Jako vzorové ukázky byly vybrány fotografie emulzí připravené rychlostí 3400 a 12400 ot./min, které byly skladovány při jednotné teplotě (4 °C) a fotografie emulze připravené rychlostí 15400 ot./min, ale skladována v různých teplotních podmínkách (4 °C a 25 °C). Pomocí mikroskopického pozorování bylo zjišťováno, zda je na těchto emulzích patrné, jaký vliv má rychlost míchání a teplota skladování na charakter a velikost částic v emulzi.

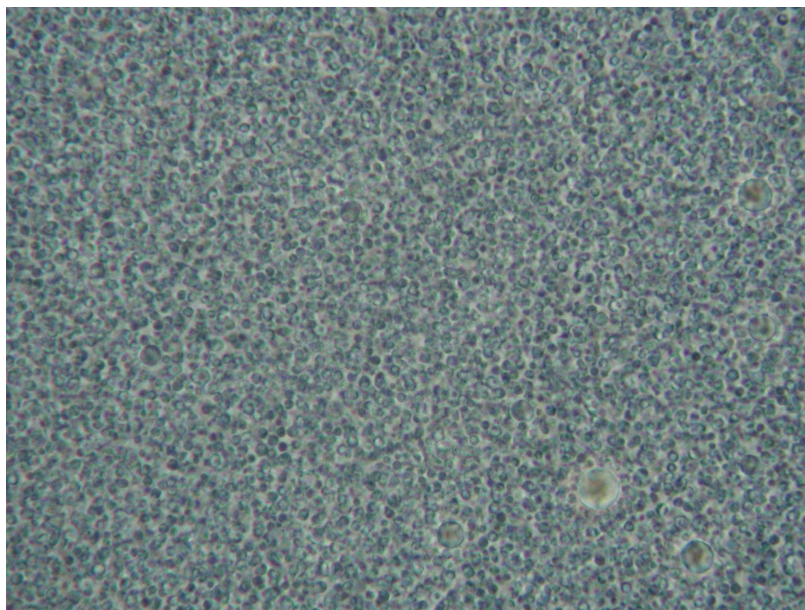
Porovnáním Obr. 39 a Obr. 40, bylo zjištěno, že rychlost otáček míchání 3400 a 12400 ot./min má skutečně vliv na velikost částic v emulzi. Částice obsažené v emulzi připravené rychlostí 3400 ot./min jsou výrazně větší než částice v emulzi připravené rychlostí 12400 ot./min. Totéž bylo potvrzeno i výpočtem průměrné velikost částic, která byla v emulzi připravené rychlostí 3400 ot./min 3040 nm a v emulzi připravené rychlostí 12400 ot./min 1430 nm, (Tab. 8. a 9.). Dále bylo zjištěno, že se emulze liší rychlostí Brownova pohybu. Zatímco v emulzi míchané rychlostí 3400 ot./min byl Brownův pohyb minimální, tak v emulzi míchané rychlostí 12400 ot./min tomu bylo naopak - Brownův pohyb byl dosti značný.



Obr. 39: Emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C

Tab. 8. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 3400 ot./min

Číslo měření	Velikost částic [nm]
1	2490
2	2690
3	2140
4	3590
5	4280
Ø velikost	3040
SD	720



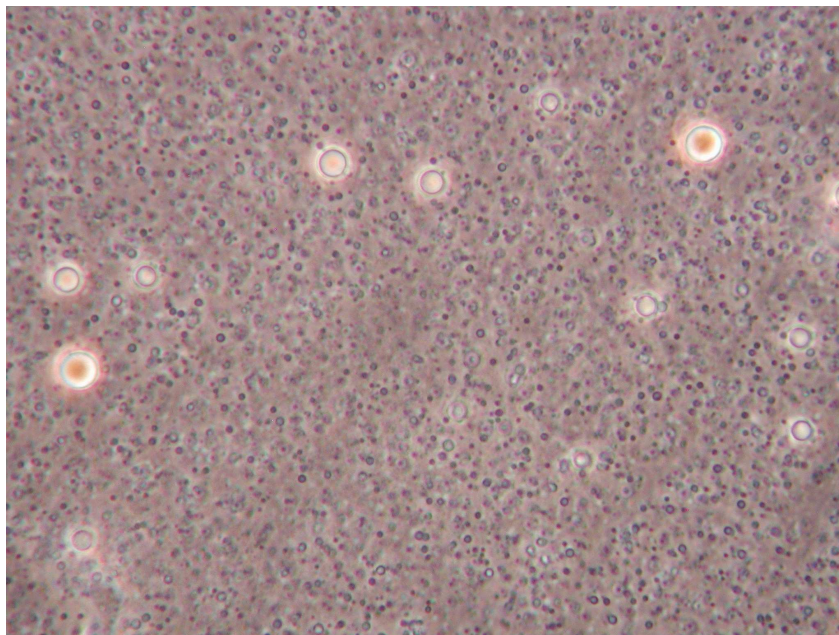
Obr. 40: Emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C

Tab. 9. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 12400 ot./min

Číslo měření	Velikost částic [nm]
1	1460
2	1310
3	1590
4	1520
5	1260
Ø velikost	1430
SD	110

U emulze připravené rychlostí 15400 ot./min (Obr. 41 a 42) bylo zjištěno, že rozdílné teploty skladování u stejně rychle míchaných emulzí nemají výrazný vliv na jejich velikost částic a ani na rychlost Brownova pohybu, který byl v obou emulzích jen nepatrný. Průměrná velikost částic byla téměř stejná, v emulzi skladované při teplotě 4 °C to bylo 1260 nm a v emulzi skladované při teplotě 25 °C 1190 nm. (Tab. 10. a 11.). Tyto emulze se však významně liší počtem viditelných částic. U emulze skladované při teplotě 4 °C mů-

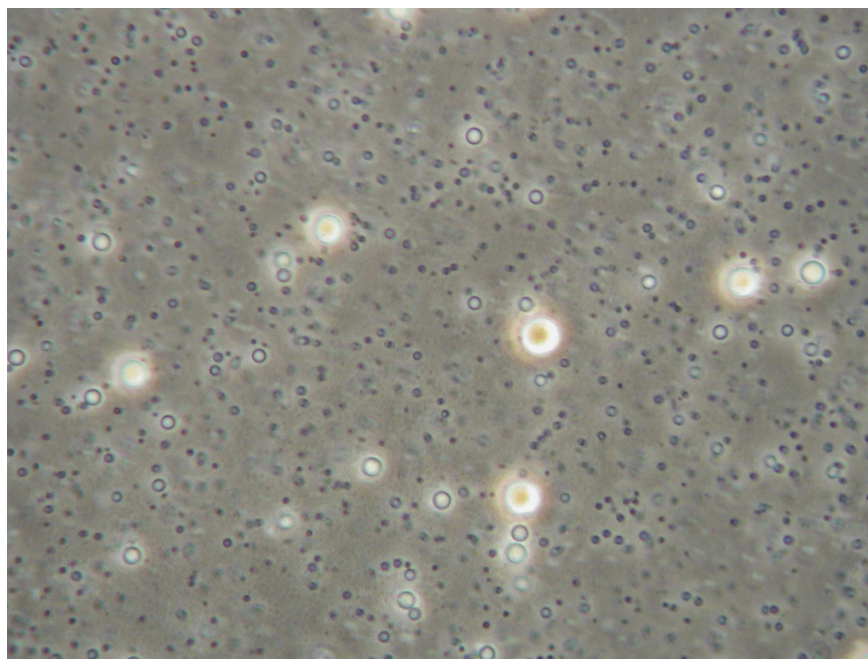
žeme vidět ve stejný den pozorování mnohem větší množství částic, než je tomu u stejné emulze skladované při 25 °C. Předpokladem je, že emulze skladovaná při teplotě 25 °C má větší počet částic v oblasti jednotek nanometrů, což jsou částice, které nejsou viditelné světelným mikroskopem. Výsledek mikroskopického pozorování potvrzuje i fakt, že při měření velikosti částic přístrojem Zeta Nano ZS bylo také zjištěno, že emulze skladované při různých teplotách obsahují první dny přibližně stejně velké částice.



Obr. 41: Emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C

Tab. 10. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 15400 ot./min

Číslo měření	Velikost částic [nm]
1	1310
2	1170
3	1660
4	1380
5	760
Ø velikost	1260
SD	230



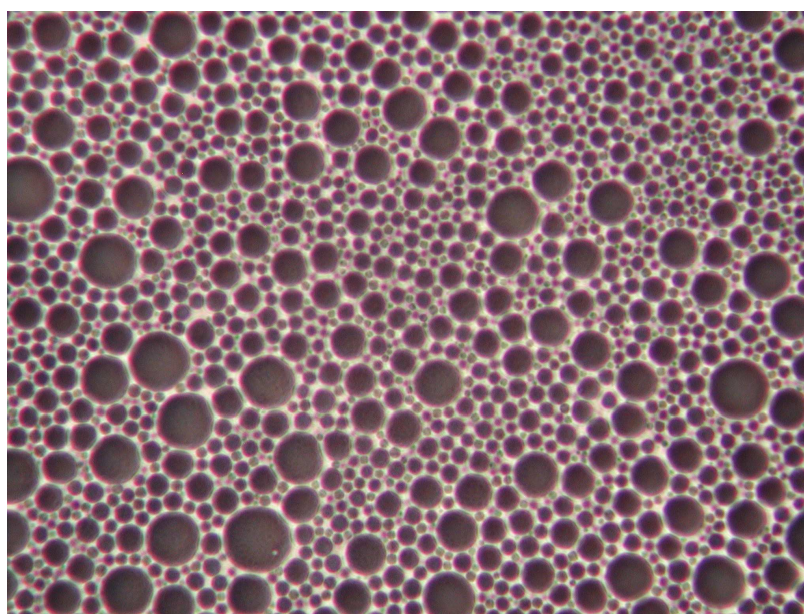
Obr. 42: Emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, skladovaná při teplotě 25 °C

Tab. 11. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 15400 ot./min

Číslo měření	Velikost částic [nm]
1	1310
2	1240
3	920
4	970
5	1520
Ø velikost	1190
SD	200

Ostatní emulze, které byly pozorovány mikroskopicky měly velmi podobný charakter, jako výše uvedené ukázky emulzí.

Mikroskopicky byl také pozorován rozpad emulze, a to jednak krémování a jednak flokulace, jejichž ukázky můžeme vidět na Obr. 43 a 44, kde v obou případech byla pozorována i přítomnost mírného Brownova pohybu.

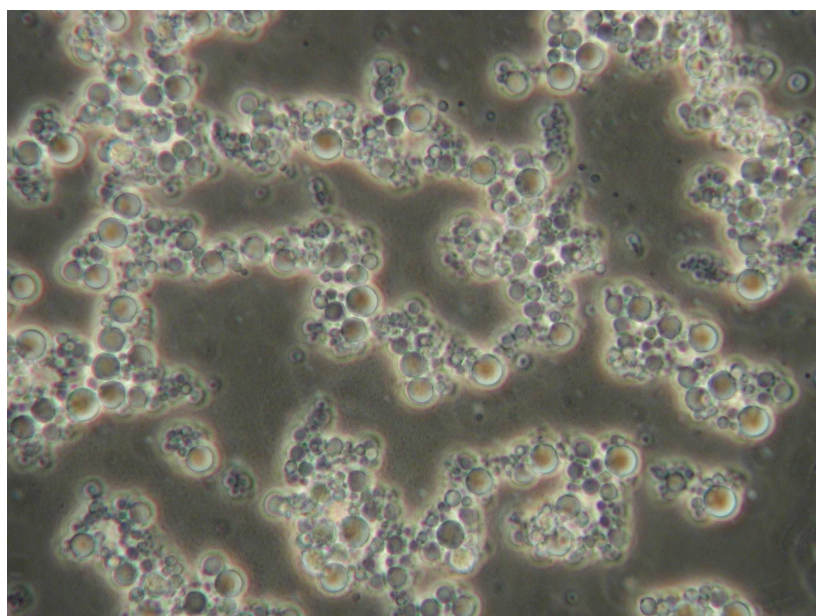


Obr. 43: Emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C

Ke krémování došlo v emulzi připravené rychlostí 3400 ot./min a skladované při 4 °C, ze které byl z horní části odebrán vzorek. Průměrná velikost částic této emulze byla 5120 nm. (Tab. 12.).

Tab. 12. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 3400 ot./min

Číslo měření	Velikost částic [nm]
1	4970
2	6840
3	8840
4	3240
5	730
Ø velikost	5120
SD	2170



Obr. 44: Emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min, skladovaná při teplotě 37 °C

Flokulace byla pozorována v emulzi připravené rychlostí 12400 ot./min, která byla skladována při teplotě 37 °C. Průměrná velikost částic této emulze byla 3010 nm (Tab. 13.).

Tab. 13. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 3400 ot./min

Číslo měření	Velikost částic [nm]
1	2620
2	1930
3	3460
4	3040
5	2000
Ø velikost	3010
SD	990

ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce byla optimalizace procesních parametrů tak, aby byla připravena stabilní emulze. Na základě předchozích zkušeností byla zvolena metoda přípravy emulzí systémem dvou emulgátorů, kdy našim proměnným parametrem byla rychlost otáček homogenizačního zařízení.

Byly připraveny emulze typu olej ve vodě (O/V), jejíž olejovou fází tvořil n-undekan a fází vodnou destilovaná voda v poměru 5/95 (O/V). HLB hodnota systému byla nastavena na hodnotu 11,5 pomocí emulgátorů Igepal CA 520 a Igepal CA 720, jejichž celkové množství činilo 5 hm. %. K vlastní přípravě emulzí bylo použito vysokorychlostního homogenizéru Ultra-Turrax.

V první části experimentu byl u emulzí zkoumán vliv rychlosti otáček na velikost částic a jejich stabilitu s tím, že nejprve byly připraveny dvě emulze při rychlostech 3400 a 12400 otáček za minutu a u nich dále měřena velikost jejich částic přístrojem Zeta Nano SZ. Měřením bylo zjištěno, že u emulzí připravovaných rychlostí 3400 a 12400 ot./min nebyl první den po jejich výrobě patrný příliš velký rozdíl ve velikostech jejich částic. Při rychlosti 3400 ot./min se však velikost částic s časem pozorování zvyšovala razantněji než tomu bylo u emulze míchané rychlostí 12400 ot./min. Proto byly zvoleny, kromě výše zmíněných rychlostí, i vyšší rychlosti míchání, a to konkrétně ještě 13400, 14400 a 15400 ot./min a v různých časových intervalech byly odebírány vzorky tak, abychom po proměření velikosti jejich částic byli schopni optimalizovat dobu přípravy emulzí.

Z výsledků měření velikostí částic bylo ihned po přípravě patrné, že rychlost 13400 ot./min je ideální k tomu, aby se získala emulze s co nejmenší velikostí částic, a to ve všech dobách odběru vzorků, vyjma 1. minuty. Také bylo zjištěno, že k tomu, aby bylo dosaženo co nejmenších částic, stačí touto rychlostí emulzi připravovat 20 minut, což se nám potvrdilo i 6. den skladování při teplotě 25 °C. Podobných výsledků bylo dosaženo i u rychlosti 14400 ot./min (doba míchání 30. min).

Kromě změny rychlosti otáček během přípravy emulzí, byl sledován i vliv teploty skladování na jejich stabilitu. Vyrobené emulze byly skladovány při teplotách 4, 25, 37 a 50 °C, měřena jejich velikost částic, pozorovány vizuálně a mikroskopicky. Díky měření velikosti částic bylo zjištěno, že všechny emulze skladované při teplotě 25 °C byly ve všech přípa-

dech stabilnější, než tomu bylo u emulzí připravovaných sice při stejných rychlostech, ale skladovaných např. při teplotě 37 °C.

Vizuálním pozorováním bylo zjištěno, že nejstabilnější byly emulze skladované při teplotě 4 °C, i když u nich bylo po určité době pozorováno krémování. Méně stabilní byly emulze skladované při teplotě 25 °C. Nejméně stabilní byly emulze skladované při teplotách termostatových (37 a 50 °C). Emulze skladované při 37 °C se 3. den po jejich přípravě začaly rozpadat. U emulzí skladovaných při 50 °C došlo k jejich rozpadu ihned druhý den. Tyto teploty nejsou tudíž pro dlouhodobou stabilitu emulzí příliš vhodné, jelikož emulze se po velmi krátké době začaly rozpadat.

Současně s vizuálním pozorováním probíhalo i pozorování mikroskopické, během kterého byly pořizovány fotografické záznamy, ze kterých je patrné několika typů rozpadu emulzí, např. flokulace nebo krémování.

Závěrem lze říci, že se nám podařilo optimalizovat výrobní podmínky a s ohledem na stabilitu emulzí bylo nejmenších částic dosaženo u emulze míchané rychlostí 14400 ot./min po dobu 30 minut. Na přípravu emulzí a následně i na jejich stabilitu má vliv nejenom správná volba rychlosti otáček použitého homogenizačního zařízení, doba přípravy emulze, ale v neposlední řadě i podmínky jejího skladování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VELÍŠEK J.: *Chemie potravin*. Vydala firma OSSIS, 1999, ISBN 80-902391-4-5.
- [2] KLIMEŠ. L.: *Slovník cizích slov*. Praha, 1985, ISBN 14-621-85.
- [3] DICKINSON E, STAINSBY G.: *Colloids in foods*. London: Applied Science Publishers. 1982, 750 p.
- [4] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 5th ed.; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2005, ISBN 80-7080-579-x.
- [5] TADROS, T.: *Formation and stability of nano-emulsions*. Adv. Colloid Interface Sci., vol. 108 – 110 (2004) 303 – 318.
- [6] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2010-01-15]. Dostupné z WWW:
<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1244#_What_are_Nanoemulsions?>
- [7] McCLEMANT D. J.: *Food Emulsions, Principles, Practices, and Techniques*, 2nd ed.; CRC Press: USA, 2005.
- [8] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2010-11-20]. Dostupné z WWW:
<http://www.kosmetologie.cz/Budejovice_2006_seminar/KOLB.pdf>
- [9] Kadlec P.: *Technologie potravin II.*, skripta VŠCHT Praha, 2002, 236 stran. ISBN 80-7080-510-2.
- [10] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2010-10-06]. Dostupné z WWW:
<http://www.soudom.cz/Ucebnice/Materialy/Treti_rocnik/DISPERZNI_SOUSTAVY.pdf>
- [11] THARWAT F., TADROS W.: *Emulsion science and technology*, Wiley-VCH, c2009 ISBN:978-3-527-32525-2 (váz.) xviii, 326 s.
- [12] DICKINSON E.,.: *Introduction to Food Colloids*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1992.
- [13] McCLEMANT D. J.,.: *Food emulsions: principles, practice and techniques*, Boca Raton: CRC Press. 392 p. (1999).
- [14] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2010-10-28]. Dostupné z WWW:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/emulze.html>

- [15] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2010-11-11]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/stabilizace_elektrickou_dvojrstrvou.html>
- [16] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2010-11-11]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/dvojita_emulze.html>
- [17] SUKOVÁ I.: *Functional properties of the constituents of edible fats*, Prepared Foods, 179, 2010, č. 6, s. 87-98.
- [18] KADLEC P.: *Procesy potravinářských a biotechnologických výrob*, skripta VŠCHT Praha, 308 stran, 2003, ISBN 80-7080-527-7.
- [19] SUKOVÁ I.: *Measurement of particle size in dairy emulsions using laser diffraction*, Dairy Industries Int., 2007, č. 6, s. 31-33.
- [20] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2011-01-22]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pdf/161.pdf>
- [21] SUKOVÁ I.: *Use of natural emulsifiers*, Food Business News, 5, 2009, č. 12, s. 29.
- [22] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2011-03-12]. Dostupné z WWW: <http://www.laboratorymixers.com/downloads/crushing/manuals/ika_ut_50_b.pdf>
- [23] SUMAN M., SILVA G., CATELLANI D., BERSELLINI U., CAFFARRA V., CARERI M., *Determination of food emulsifiers in commercial additives and food products by liquid chromatography/atmospheric-pressure chemical ionisation mass spectrometry*, Originál Research Article Journal of Chromatography A, Volume 1216, Issue 18, 1 May 2009, Pages 3758-3766.
- [24] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2011-03-04]. Dostupné z WWW: <<http://www.proscientific.com/Homogenizing.shtml>>
- [25] KREJČÍ J.: *Chemie a technologie tuků a detergentů*. UTB ve Zlíně, 2007. Dostupný z <http://elearning.cepac.cz/utb>
- [26] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2011-02-25]. Dostupné z WWW: <http://www.ilabo.cz/www/index.php?option=com_virtuemart&page=shop.product_details&flypage=&category_id=82&product_id=419&Itemid=34>

- [27] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2011-02-25]. Dostupné z WWW: <<http://unimed.cz/5691-200-492-produkt-Dispergator---Homogenizator-T-25-digit-Ultra-Turrax--IKA->>
- [28] Uživatelská příručka: *Technical note, Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*. (Malvern Instruments Ltd, Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, UK, WR14 1XZ.
- [29] ATKINS, P.W.: *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, UK, (1994).
- [30] BRENNAN, J.G., BUTTERS, J.R., COWELL, N.D., LILLY, A.E.V.: *Food Engineering Operations*. Applied Science Publishers, London, UK, (1981).
- [31] FELLOWS, P.: *Food Processing Technology: Principles and Practice*, 2nd ed., Woodhead Publisher, Cambridge, UK, (2000).
- [32] SCHUBERT, H.: *Advances in the mechanical production of food emulsions*, in *Engineering and Food*, Jowitt, R., Ed., Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 1997, p. AA82.
- [33] GOPAL, E.S.R.: *Principles of Emulsion Formation, in Emulsion Science*, Sherman, P., Ed., Academic Press, London, UK, 1968, Chap. 1.
- [34] PHIPPS, L.W.: *The High Pressure Dairy Homogenizer*, The National Institute for Research in Dairying, Reading, England, (1985).
- [35] WALSTRA, P., SMULDER, P.E.A.: *Emulsion formation, in Modern Aspects of Emulsion Science*, Binks, B.P., Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1998, Chap. 2.
- [36] BEHREND, O., Ax, K., SCHUBERT, H.: *Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7, 77.
- [37] DICKINSON, E., STAINSBY, G.: *Emulsion Stability, in Advances in Food Emulsions and Flaks*, Dickinson, E., Stainsby, G., Eds., Elsevier, London, UK, 1988, Chap. 1.
- [38] KANDORI, K.: *Application of microporous glass membranes: Membrane emulsification*, in *Food Processing: Recent Developments*, Gaonkar, A.G., Ed., Elsevier, Amsterdam, (1995).

[39] SUZUKI, K., HAYAKAWA, K., HAGURA, Y.: *Preparation of high concentration O/W and W/O Emulsions by the membrane phase inversion emulsification Method*. Food Science and Technology Research, 5, 234, (1999).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AgI	jodid stříbrný
DATEM	diacetyltartaric acid esters of monoglycerides (estery kyseliny diacetylvinné a monoglyceridů)
DLS	dynamický rozptyl světla
HgS	sulfid rtuťnatý
HgI ₂	jodid rtuťnatý
HLB	hydrophile-lipophile balance (hydrofilně-lipofilní rovnováha)
NaCl	chlorid sodný
O/V	typ emulze olej ve vodě
O/V/O	typ emulze olej/voda/olej
PbS	sulfid olovnatý
V/O	typ emulze voda v oleji
V/O/V	typ emulze voda/olej/voda

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Emulze uhlovodíkových olejů ve vodě (tmavé oblasti jsou emulze kapiček a světlá oblast je vodní fáze) [3]</i>	12
<i>Obr. 2: Emulze typu O/V [8]</i>	13
<i>Obr. 3: Emulze typu V/O [8]</i>	14
<i>Obr. 4: Různé typy emulzí (a) zředěné, (b) koncentrované, (c) vysoce koncentrované [14].....</i>	15
<i>Obr. 5: Schéma násobné emulze [16].....</i>	18
<i>Obr. 6: Schématické znázornění kapky oleje v emulzi typu olej ve vodě [1].....</i>	22
<i>Obr. 7: Schéma znázorňující procesy rozpadu emulzí [11].....</i>	23
<i>Obr. 8: Rozpad emulze - krémování (vpravo).....</i>	23
<i>Obr. 9: Rozpad emulze- flokulace (vpravo).....</i>	24
<i>Obr. 10: Ostwaldovo zrání</i>	24
<i>Obr. 11: Koalescence.....</i>	25
<i>Obr. 12: Srovnání vlastností různých typů homogenizátorů, které se používají k přípravě potravinových emulzí [7].</i>	26
<i>Obr. 13: Vysokorychlostní mixer [7]</i>	27
<i>Obr. 14: Koloidní mlýn [7]</i>	28
<i>Obr. 15: Vysokotlaký homogenizér [7]</i>	29
<i>Obr. 16: Ultrazvukové homogenizéry [7]</i>	32
<i>Obr. 17: Mikrofluidizéry, které se používají ke zmenšení velikosti kapiček ve stávající emulzi (a) nebo k výrobě nové emulze z oddělených fází (b) [7].</i>	34
<i>Obr. 18: Membránový homogenizér (tzv. vanová verze) [7]</i>	35
<i>Obr. 19: IKA® Digital Ultra-Turrax® T-25 Homogenizer [27]</i>	36
<i>Obr. 20: Schématické znázornění principu rotor-stator.....</i>	36
<i>Obr. 21: Schematické znázornění skvrnitého obrazu [28].....</i>	40
<i>Obr. 22: Typická fluktuace intenzity pro velké a malé částice [28].....</i>	40
<i>Obr. 23: Optická konfigurace systému Zetasizer Nano pro měření dynamického rozptylu světla [28].....</i>	41
<i>Obr. 24: Vliv rozdílných rychlostí otáček na velikost částic v emulzích skladovaných při 25 °C</i>	51

<i>Obr. 25: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 3400 a 12400 ot./min, 9. den pozorování skladované při 25 °C.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 26: Vliv rozdílných rychlostí otáček na velikost částic v emulzích skladovaných při 37 °C</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 27: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 3400 a 12400 ot./min, 9. den pozorování skladované při 37 °C.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 28: Emulze 1. den po namíchání, 25 °C</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 29: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 14400 ot./min po dobu 3., 5., 10. a 20. min, 25 °C.....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 30: Emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min, 25 °C.....</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 31: Emulze míchaná rychlostí 13400 ot./min, 25 °C</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 32: Emulze míchaná rychlostí 14400 ot./min, 25 °C.....</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 33: Emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, 25 °C.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 34: Emulze 6. den po namíchání při různých rychlostech, 25 °C.....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 35: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 12400 ot./min po dobu 10 min, 25 °C.....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 36: Velikosti částic obsažené v emulzi míchané rychlostí 15400 ot./min po dobu 1 min, 25 °C.....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 37: Rozdíl ve velikostech částic v emulzi míchané rychlostí 3400 ot./min a skladované při 25 °C a 37 °C.....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 38: Rozdíl ve velikostech částic v emulzi míchané rychlostí 12400 ot./min a skladované při 25 °C a 37 °C.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 39: Emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 40: Emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 41: Emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 42: Emulze míchaná rychlostí 15400 ot./min, skladovaná při teplotě 25 °C</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 43: Emulze míchaná rychlostí 3400 ot./min, skladovaná při teplotě 4 °C</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 44: Emulze míchaná rychlostí 12400 ot./min, skladovaná při teplotě 37 °C</i>	<i>75</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Přehled rozpustnosti emulgátorů ve vodě podle hodnoty HLB [10]</i>	<i>21</i>
<i>Tab. 2. Vypočtené množství jednotlivých emulgátorů s olejovou a vodnou fází, při koncentraci emulgátorů 5 hm % a HLB systému 11,5</i>	<i>47</i>
<i>Tab. 3. Vizuelní pozorování emulze míchané rychlostí 3400 ot./min a skladované při teplotě 4 °C</i>	<i>64</i>
<i>Tab. 4. Vizuelní pozorování emulzí míchaných rychlostí 12400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C</i>	<i>65</i>
<i>Tab. 5. Vizuelní pozorování emulzí míchaných rychlostí 13400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C</i>	<i>66</i>
<i>Tab. 6. Vizuelní pozorování emulzí míchaných rychlostí 14400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C</i>	<i>67</i>
<i>Tab. 7. Vizuelní pozorování emulzí míchaných rychlostí 15400 ot./min a skladovaných při teplotě 4 °C</i>	<i>68</i>
<i>Tab. 8. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 3400 ot./min</i>	<i>70</i>
<i>Tab. 9. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 12400 ot./min</i>	<i>71</i>
<i>Tab. 10. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 15400 ot./min</i>	<i>73</i>
<i>Tab. 11. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 15400 ot./min</i>	<i>74</i>
<i>Tab. 12. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 3400 ot./min</i>	<i>75</i>
<i>Tab. 13. Hodnoty velikostí částic emulze připravené rychlostí 3400 ot./min</i>	<i>76</i>

SEZNAM PŘÍLOH

A Tab. 1. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 3400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

A Tab. 2. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 3400 ot./min a skladovaných při teplotě 37 °C

A Tab. 3. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 12400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

A Tab. 4. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 12400 ot./min a skladovaných při teplotě 37 °C

A Tab. 5. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 13400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

A Tab. 6. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 14400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

A Tab. 7. Vizualní pozorování emulzí míchaných rychlostí 15400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

PŘÍLOHA I

A Tab. 1. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 3400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
25	2	1	ne	bílá
25	3	2	ne	bílá/polotransparentní
25	4	2	ne	bílá/polotransparentní
25	5	2	ne	bílá/polotransparentní
25	8	2	ne	bílá/polotransparentní
25	10	2	ne	bílá/polotransparentní
25	12	2	ano	polotransparentní
25	14	2	ano	úplný rozpad

A Tab. 2. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 3400 ot./min a skladovaných při teplotě 37 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
37	2	2	ne	bílá/polotransparentní
37	3	1	ne	transparentní
37	4	2	ano	bílá/polotransparentní
37	5	2	ano	úplný rozpad

A Tab. 3. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 12400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
25	2	2	ne	bílá/polotransparentní
25	3	2	ne	bílá/polotransparentní
25	4	2	ne	bílá/polotransparentní
25	5	2	ne	bílá/polotransparentní
25	8	2	ne	bílá/polotransparentní
25	10	2	ne	bílá/polotransparentní
25	12	2	ne	bílá/polotransparentní
25	14	1	ne	transparentní
25	17	1	ne	transparentní
25	18	1	ne	transparentní
25	19	2	ano	polotransparentní
25	21	2	ano	polotransparentní
25	24	2	ano	bílá/polotransparentní
25	25	2	ano	bílá/polotransparentní
25	26	2	ano	bílá/polotransparentní
25	28	2	ano	úplný rozpad

A Tab. 4. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 12400 ot./min a skladovaných při teplotě 37 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
37	2	1	ne	transparentní
37	3	1	ne	transparentní
37	4	2	ano	bílá/polotransparentní
37	5	2	ano	úplný rozpad

A Tab. 5. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 13400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
25	2	1	ne	bílá
25	3	2	ne	bílá/polotransparentní
25	6	2	ne	bílá/polotransparentní
25	7	2	ne	bílá/polotransparentní
25	8	1	ne	transparentní
25	10	1	ne	transparentní
25	13	1	ne	transparentní
25	14	1	ne	transparentní
25	15	1	ne	transparentní
25	17	1	ano	polotransparentní
25	20	2	ano	bílá/polotransparentní
25	21	2	ano	bílá/polotransparentní
25	22	2	ano	bílá/polotransparentní
25	24	2	ano	bílá/polotransparentní
25	28	2	ano	úplný rozpad

A Tab. 6. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 14400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
25	2	1	ne	bílá
25	3	2	ne	bílá/polotransparentní
25	6	2	ne	bílá/polotransparentní
25	7	1	ne	bílá
25	8	1	ne	bílá
25	10	2	ne	bílá/polotransparentní
25	13	2	ne	bílá/polotransparentní
25	14	2	ne	bílá/polotransparentní
25	15	1	ne	transparentní
25	17	1	ne	transparentní
25	20	2	ano	polotransparentní
25	21	2	ano	polotransparentní
25	22	2	ano	bílá/polotransparentní
25	24	2	ano	bílá/polotransparentní
25	28	2	ano	úplný rozpad

A Tab. 7. Vizuální pozorování emulzí míchaných rychlostí 15400 ot./min a skladovaných při teplotě 25 °C

Teplota [°C]	Dny pozorování	Počet vrstev	Rozpad emulze	Vzhled (barva)
25	2	1	ne	bílá
25	3	2	ne	bílá/polotransparentní
25	6	2	ne	bílá/polotransparentní
25	7	2	ne	bílá/polotransparentní
25	8	2	ne	bílá/polotransparentní
25	10	2	ne	bílá/polotransparentní
25	13	1	ne	transparentní
25	14	1	ne	transparentní
25	15	1	ne	transparentní
25	17	2	ano	polotransparentní
25	20	2	ano	polotransparentní
25	21	2	ano	polotransparentní
25	22	2	ano	polotransparentní
25	24	2	ano	polotransparentní
25	28	2	ano	úplný rozpad