УДК 664.34
DOI: 10.15587/1729-4061.2017.98322

РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ОДЕРЖАННЯ ПІНОЕМУЛЬСІЙ З СУМІШІ СУХОЇ ЖИРОВМІСНОЇ ТА ЇЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ПІДТВЕРДЖЕННЯ

А. Б. Горальчук
Доктор технічних наук, доцент*
E-mail: abgora@gmail.com
С. М. Губський
Кандидат хімічних наук, доцент
Кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчування**
E-mail: s.gubsky@hduht.edu.ua
О. Г. Терешкін
Доктор технічних наук, професор
Кафедра готельного та ресторанного бізнесу**
E-mail: tereshkin09@i.ua
О. В. Котляр
Кандидат технічних наук*
E-mail: ov.kot@mail.ru
С. Б. Омельченко
Кандидат технічних наук*
E-mail: omelchenko.s.b@gmail.com
Л. Ф. Товма
Кандидат технічних наук
Кафедра тилового забезпечення
Національна академія Національної гвардії України
пл. Захисників України, 3, м. Харків, Україна, 61001
E-mail: l.f.tovma@gmail.com
*Кафедра технології харчування**
**Харківський державний університет харчування та торгівлі
вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

Розроблено теоретичну модель Пікерінг-стеричної стабілізації структури піноемульсій з низьким вмістом жиру, одержаної із сухої суміші. Експериментально доведено, що граничне напруження зсуву піноемульсії визначається ступенем дестабілізації жирових частинок, які забезпечують Пікерінг стабілізацію піноемульсії. Реалізація комплексоутворення казеїнату натрію та капа-карагінану забезпечує стеричну стабілізацію піноемульсії за рахунок збільшення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів

Ключові слова: піноемульсія, Пікерінг-стерична стабілізація, сухі суміші, піноутворююча здатність, комплексоутворення, дестабілізація жиру

Разработана теоретическая модель Пикеринг-стерической стабилизации структуры пеноэмульсии с низким содержанием жира, полученной из сухой смеси. Экспериментально доказано, что предельное напряжение сдвига пеноэмульсии определяется степенью дестабилизации жировых частиц, которые обеспечивают Пикеринг стабилизацию пеноэмульсии. Реализация комплексообразования казеината натрия и каппа-карагинана обеспечивает стерическую стабилизацию пеноэмульсии за счет увеличения предельного напряжения сдвига межфазных адсорбционных слоев

Ключевые слова: пеноэмульсия, Пикеринг-стерическая стабилизация, сухие смеси, пенообразующая способность, комплексообразование, дестабилизация жира

1. Вступ

Використання сумішей сухих для одержання харчових продуктів з піноемульсійною структурою є перспективним напрямом підвищення ефективності функціонування підприємств харчування. Переваги використання сухих сумішей для одержання продукції з піноемульсійною структурою:

– простота в використанні;

– прогнозовані показники якості готової продукції;

– можливість створення широкого асортименту продукції;

– можливість вчасного реагування на зміну попиту споживачів в закладах ресторанного господарства;

– відсутність необхідності використання холодильного обладнання для зберігання сухих сумішей.

На ринку України сухі жировмісні суміші представлені достатньо широко переважно закордонними виробниками «Dr. Oetker» (Німеччина), «Cykoria S. A.» та «Mokate ingredients» (Польща) та ін. Дана продукції представлена в різних сегментах ринку – це забілювачі для кави та створення капучино, суміші для одержання кремів, морозива, як основа для бісквітів, кексів, маффінів та ін. Тому можна стверджувати про високий попит та широке розповсюдження сумішей сухих жировмісних для одержання продукції з піноемульсійною структурою.

Суміші сухі для збивання зазвичай виготовляють з використанням гідрогенізованих рослинних олій, що має низку недоліків, серед яких наявність трансізомерів жирних кислот. Суміші сухі жировмісні отримують шляхом створення емульсії її згущення

© А. Б. Горальчук, С. М. Губський, О. Г. Терешкін, О. В. Котляр, С. Б. Омельченко, Л. Ф. Товма, 2017

ПУБЛІКАЦІЯ ЧЕРНЕТКА

з наступним розпилювальним сушінням. Однак це досить енергетично затратний процес, який реалізується на великих підприємствах, як правило, з безперервним процесом виробництва. Тому використання негідрогенізованих олій, зокрема соняшникової олії, та введення ПАР з високою температурою плавлення є актуальним завданням створення безпечної харчової продукції. Зниження енергозатратності одержання сумішей сухих жировмісних можливо за рахунок розробки принципово нової технології без висушування емульсії. Залежно від сфери застосування сухих сумішей для одержання піноемульсій, механізми їх стабілізації різний. Це потребує теоретичного та експериментального обґрунтування.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Виявлено значний науково-практичний інтерес щодо забезпечення стійкості харчових дисперсних систем (пін та емульсій) за рахунок різновидів структурно-механічного чинника стабілізації (стеричної стабілізації). Показано [1], що сили стеричної стабілізації відіграють важливу роль в стабілізації дисперсних систем. Стерична стабілізація здійснюється за рахунок полімерних поверхнево-активних речовин [2], що забезпечує стійкість до дії температури та електролітів. Співвідношення високомолекулярних з низькомолекулярними поверхнево-активних речовин, зокрема казеїнату натрію та моногліцеридів дозволяє регулювати стійкість емульсії [3]. Агрегування білків з речовинами, які не володіють поверхнево-активними властивостями (цукрами), дозволяє підвищувати стеричні сили та стійкість піни [4]. Іншим структурно-механічним різновидом є Пікерінг стабілізація шляхом використання твердих частинок. Стійкість пін за використання твердих частинок може складати декілька місяців [5]. Це залежить від швидкості адгезії твердих частинок [6], крайового кута змочування [7]. В харчових системах використовуються целюлози [5], частинки мікрогелю [8]. В емульсіях використовуються жирові кристали, кристали поверхнево-активних речовин [9, 10]. Для стабілізації піноемульсій жирові кристали з поверхнево-активними речовинами [11]. В роботі [12] зазначається про перспективність застосування синергетичної ефекту Пікерінг стабілізації та використання білків або поверхнево-активних речовин (ПАР), одночасно для стабілізації пін та емульсій. Забезпечення технологічної стійкості (часу життя харчового продукту) піноемульсійних систем завдяки структурно-механічному чиннику стабілізації дозволяє значно збільшити термін зберігання таких продуктів.

В роботі [11] розроблено теоретичну модель забезпечення технологічної стійкості піноемульсій шляхом Пікерінг стабілізації шляхом забезпечення умов адгезії та агломерації твердих жирових частинок на бульбашках повітря. Невисокий вміст в продукті жирової фази, що характерно для продуктів зі зниженою калорійністю, не дозволяє використати таку модель для стабілізації піноемульсії. Окрім цього, для одержання піноемульсій широко використовуються суміші сухі жировмісні, що також потребує врахування процесів відновлення та збивання.

Вид олії визначає необхідність обґрунтування виду ПАР в піноемульсіях [13]. Дана робота є продовженням робіт [14–16] та направлена на узагальненням даних з технології одержання суміші сухої жировмісної та розробки теоретичної моделі забезпечення технологічної стійкості піноемульсій. Попередніми дослідженнями з позиції піноутворюючої здатності, стійкості піни, граничного напруження зсуву піноемульсій обґрунтовано вміст олії соняшникової, казеїнату натрію, ПАР (Е471, Е322), капа-карагінану. Однак значна кількість процесів потребують визначення механізмів забезпечення технологічної стійкості піноемульсій.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є теоретичне та експериментальне обґрунтування одержання технологічно стійких піноемульсій з сухої жирової суміші шляхом Пікерінг-стеричної стабілізації.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

– розробити теоретичну модель забезпечення технологічної стійкості піноемульсій шляхом Пікерінг-стеричної стабілізації;

– експериментально підтвердити закономірності процесів, що лежать в основі теоретичної моделі одержання піноемульсії;

– обґрунтувати параметри одержання сухої жировмісної суміші;

– здійснити оцінку показників якості одержаних піноемульсій на основі суміші відновленої жировмісної.

4. Матеріали та методи дослідження піноемульсій та сумішей сухих жировмісних

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання

В досліджені використовували наступні реагенти:

– казеїнат натрію з вмістом білків 85,6±2 %;

– олію соняшникову рафіновану, дезодоровану, виморожену;

– Е471 (дистильовані моногліцериди з йодним числом 3,0±0,1 г I_2/100 г);

– Е322 (лецитин соєвий) з вмістом не розчинних в ацетоні речовин 73,7±0,1 %;

– Е407 (капа-карагінан очищений) (Marsel Food ingradient, Філіппіни);

– цукор білий.

Всі зазначені реагенти мали кваліфікації «food grade».

Спектроскопічні дослідження зразків водних розчинів здійснювали методом FT-IR за допомоги спектрофотометра Spectrum One з детектором DTGS (deuterated triglycine sulfate detector) (PerkinElmer, Inc., США). Реєстрацію ІЧ-спектрів здійснювали в діапазоні 400–4000 см$^{-1}$ з усередненням за двома вимірами, кожен з яких мав 36 сканувань і роздільну здатність 1 см$^{-1}$.

Мікроскопіювання зразків для визначення середнього діаметра жирових частинок та бульбашок повітря здійснювали за допомоги мікроскопа Биолам Р15 (Lomo, Росія) з цифровою камерою-окуляром ScopeTek DCM-130 E 1.3 Mp (Hangzhou Scopetek Opto-Electric Co., Ltd., Китай) з одержанням фотографій з використан-

НЕ ЯВЛЯЄТСЯ ПЕРЕВИДАННЯМ

ням програмного продукту Scope Photo 3.0 (Hangzhou Scopetek Opto-Electric Co., Ltd., Китай). Обробку даних мікрофотографій здійснювали автоматично за допомогою програми ImageJ 1.47 (National Institutes of Health, США).

Електрону мікроскопію зразків вивчали методом SEM на растровому електронному мікроскопі Jeol JSM-480 (JEOL Ltd., Японія) з кріоприставкою.

4. 2. Підготовка зразків та методики дослідження

Жирові розчини ПАР отримували розчиненням у соняшниковій рафінованій олії при нагріванні до температури 50...80 °С.

Методики, за допомогою яких визначали:

– піноутворюючу здатність;

– стійкість піни;

– граничне напруження зсуву піноемульсій;

– ступінь дестабілізованого жиру;

– граничне напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів;

– середній діаметр жирових частинок та бульбашок повітря;

– морфологію піноемульсії наведено в [11].

Крайовий кут змочування визначали за [17].

4. 3. Статистична обробка результатів

Для статистичної обробки використовували однофакторний дисперсійний аналіз (ANOVA) для серії паралельних вимірів (n=3–4). Відмінність значень аналізували за t-тестом Стьюдента з статистичною значимістю ($p<0,05$). Всі експериментальні величини приведені у вигляді $X\pm\Delta X$, де X – середнє значення експериментальної величини та ΔX – її довірчий інтервал.

Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програми Excel пакету Microsoft Office 2010 (Microsoft Corp., США) та IBM SPSS Statistic ver. 20 (IBM Corp., США)

5. Теоретичне та експериментальне підтвердження моделі одержання піноемульсії на основі суміші сухої жировмісної

5. 1. Розробка теоретичної моделі утворення піноемульсії з сухої жировмісної суміші

На основі аналізу літературних джерел та відповідно до мети роботи сформульовано робочу гіпотезу дослідження, яка полягає у диспергуванні жирової фази в порошкоподібному гідрофільному наповнювачі з утворенням міжфазних полімолекулярних шарів. Це дозволить розробити енергоефективну технологію одержання суміші сухої жировмісної. Відновлення сухої суміші забезпечить одночасний перебіг процесів емульгування та піноутворення за рахунок використання у рецептурному складі композиції білків та низькомолекулярних ПАР. Це забезпечить одержання харчової продукції з піноемульсійною структурою.

В межах сформульованої робочої гіпотези запропоновано теоретичну модель одержання технологічно стійкої піноемульсії на основі суміші сухої жировмісної (рис. 1). За невисокої кількості жирової фази в піноемульсії стабілізація може бути досягнута сумісною дією двох чинників – Пікерінг та стеричної стабілізації.

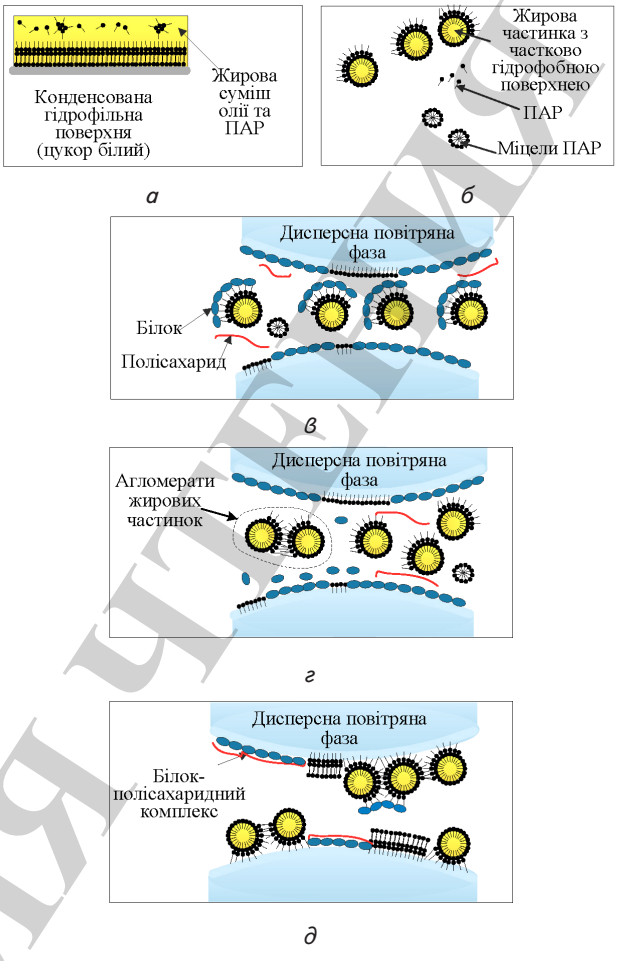


Рис. 1. Теоретична модель одержання технологічно стійких піноемульсій шляхом Пікерінг-стеричної стабілізації: *а* — квазіемульгування; *б* — відновлення суміші сухої жировмісної; *в* — I етап збивання (піноутворення та емульгування); *г* — II етап збивання (дестабілізація та агломерація жирових частинок); *д* — III етап збивання (стабілізація піноемульсії)

В основі утворення та забезпечення технологічної стійкості піноемульсій на основі сухої суміші лежать керовані процеси:

– утворення міжфазних адсорбційних шарів на жирових частинках під час диспергування в порошкоподібному гідрофільному наповнювачі за рахунок введення ПАР у жирову фазу та забезпечення її контакту з гідрофільною конденсованою поверхнею;

– забезпечення під час піноутворення низьких значень граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів на жирових частинках та бульбашках повітря;

– забезпечення низької в'язкості дисперсійного середовища для дестабілізації жирових частинок;

– забезпечення флотації, адгезії та агломерації жирових частинок на бульбашках повітря (Пікерінг стабілізація);

– на завершальному етапі збивання – підвищення значень граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів на бульбашках повітря (стерична стабілізація).

Одержання суміші сухої жировмісної без використання розпилювального сушіння повинно базуватися

ПОЛЬКО ДЛЯ ЧТЕНИЯ

на забезпеченні утворення міжфазних адсорбційних шарів на диспергованих жирових частинках. Тобто аналогічно з традиційним методом одержання – утворення емульсії та її висушування. Такий підхід може бути реалізовано шляхом диспергування олії, що містить ПАР, за безпосереднього контакту жирових частинок з гідрофільною поверхнею. Гідрофільною поверхнею може виступати цукор з наступним забезпеченням умов кристалізації олії з одержанням сипкої порошкоподібної суміші (рис. 1, *а*).

Оскільки процес диспергування жирової фази з розчиненими у ній ПАР за контакту з гідрофільною конденсованою фазою аналогічний за принципом емульгуванню, то цей процес можна назвати квазіемульгуванням. Реалізація даного процесу дозволить розробити та знизити енерговитрати для одержання суміші сухої збивної жировмісної. Однак з точки зору моделі забезпечення технологічної стійкості піноемульсій, перший етап може бути як квазіемульгування, так і емульгування. Оскільки з позиції рівноважної термодинаміки одночасне диспергування в системі повітряної та жирової фази є не раціональним та потребує послідовного процесу диспергування фаз (жирової та повітряної).

Відновлення суміші сухої жировмісної супроводжується емульгуванням диспергованих жирових частинок в системі (рис. 1, *б*) та піноутворенням системи (рис. 1, *в*). За механічного впливу на систему відбуватиметься дестабілізація, флотація та агломерація жирових частинок (рис. 1, *г*). Для забезпечення адгезії жирових частинок на бульбашках повітря необхідним є регулювання граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів. Зменшення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів на межі розділу фаз вода-олія необхідно для дестабілізації жирових частинок, агломерації та флотації. Зменшення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів на межі розділу фаз вода-повітря необхідно для забезпечення адгезії жирових частинок. Це може бути досягнуто за незначного вмісту білків у системі та введення низькомолекулярних ПАР.

На заключному етапі збивання відбуватиметься стабілізація піноемульсії за рахунок агломерації жирових частинок на бульбашках повітря (Пікерінг стабілізація). Після адгезії жирових частинок відбувається підвищення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів на межі розділу фаз вода-повітря. Остатнє може бути реалізовано шляхом комплексоутворення білок-полісахарид або утворенням полімолекулярних кристалічних міжфазних адсорбційних шарів за рахунок ПАР (стерична стабілізація) (рис. 1, *д*). Технологічно це може бути реалізовано регулюванням температури під час піноутворення. Зокрема, відновлювати та збивати суміш необхідно за температури вище за температуру комплексотворення та кристалізації ПАР. Це дозволить забезпечити піноутворення, дестабілізацію та агломерацію жирових частинок. На заключному етапі збивання необхідно знизити температуру для підвищення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів та адгезії жирових частинок на бульбашках повітря. Це забезпечить стабілізацію піноемульсії.

Для вирішення поставлених завдань необхідним є поетапне дослідження систем. На першому етапі необхідно визначити закономірності послідовного утворення піноемульсій, який передбачає емульгування олії у водному середовищі ПАР з наступним збиванням. На другому етапі – використання одержаних закономірностей для трансформації системи в суміш суху жировмісну, відновлення та збивання якої забезпечить одержання піноемульсій з аналогічними фізико-хімічними показниками. Дану модель можна успішно використовувати для одержання харчових продуктів з піноемульсійною структурою з невисоким вмістом жирової фази, які не піддаються нагріванню, оскільки в основі стабілізації систем лежить принцип Пікерінг стабілізації за рахунок адгезії жирових частинок, а нагрівання викликатиме плавлення жирових частинок й призводитиме до руйнування піни.

Підвищення температури призводитиме до руйнування піноемульсії. Дані піноемульсії характеризуються невисокою в'язкістю за рахунок використання рідкої олії та відсутності загусників, що відкриває широкі можливості для формування асортименту харчової продукції з можливістю введення значної кількісті наповнювачів.

5. 2. Експериментальне підтвердження протікання процесів утворення піноемульсії та її стабілізації

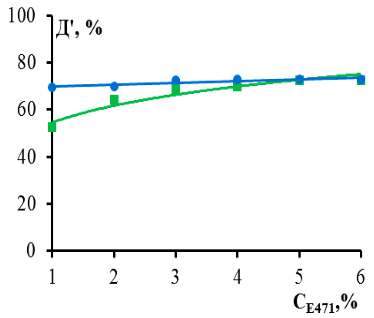
На основі попередніх досліджень [16] встановлено, що введення Е471, забезпечує збільшення піноутворюючої здатності та стійкості піни піноемульсії на основі казеїнату натрію та соняшникової олії. Однак уведення лише Е471 не забезпечує необхідних показників стійкості піни піноемульсії. Висловлено припущення, що це пов'язано з недостатнім ступенем дестабілізації жирових частинок під час збивання та, як наслідок, низькою здатністю до адгезії на бульбашках повітря. Так, ступінь дестабілізації жиру становить 68,9±3,4 % в піноемульсії «казеїнат натрію (0,5 %)-Е471 (3,0 %)-олія соняшникова (5,0...7,0 %)» (рис. 2, *а*). Збільшення вмісту Е471 з 3,0 % до 6,0 % не призводить до збільшення ступеня дестабілізації жиру. Тому для збільшення ступеня дестабілізації жиру необхідним є введення ПАР з високою поверхневою активністю – Е322. Введення Е322 у кількості 0,08...0,14 % у систему «казеїнат натрію (0,5 %)-Е471 (3,0 %)-Е322-олія соняшникова (5,0...7,0 %)» забезпечує повний ступінь дестабілізації жиру (рис. 2, *б*).

Уведення Е322 у кількості 0,08...0,1 % не впливає на піноутворюючу здатність піноемульсій (за вмісту олії 5,0...7,0 %). Однак забезпечує стійкість піни 99±1 % упродовж 24×60^2 с системи «казеїнат натрію (0,5 %)-Е471 (3,0 %)-Е322-олія соняшникова» [16].

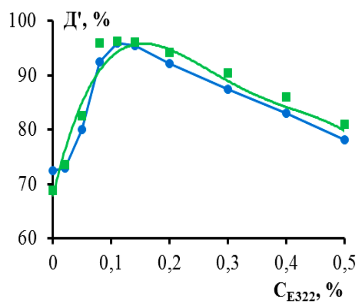
Збільшення частки кристалізованої олії та ступеня її дестабілізації сприяє підвищенню граничного напруження зсуву піноемульсії за збільшення вмісту Е471 [14]. Ймовірно, за рахунок агломерації жирових частинок та адгезії на бульбашках повітря. Зниження ступеня дестабілізації жиру за введення Е322 вище 0,2 % призводить до зниження граничного напруження зсуву піноемульсії [14]. Отже, можна констатувати, що ступінь дестабілізації жиру визначає граничне напруження зсуву піноемульсії. У випадку недостатньої кількості жирових частинок для забезпечення Пікерінг стабілізації бульбашок повітря необхідним є збільшення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів вода-повітря (стерична стабіліза-

НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ПЕРЕИЗДАНИЕМ

ція). Остання досягається шляхом комплексоутворення білків з полісахаридами.



а

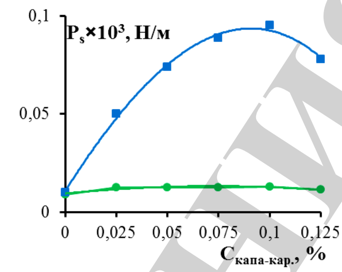


б

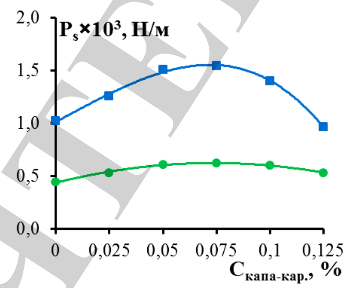
Рис. 2. Ступінь дестабілізації жиру піноемульсій: *а* — «казеїнат натрію (0,5 %)-Е471-олія соняшникова»; *б* — «казеїнат натрію (0,5 %)-Е471 (3,0 %)-Е322-олія соняшникова» від вмісту Е322 за вмісту олії соняшникової: ■ — 5,0 %; ● — 7,0 %

Перспективним є використання капа-карагінану, який здатний до комплексоутворення з білками молока. Досліджено вплив капа-карагінану на піноутворюючу здатність та граничне напруження зсуву піноемульсій «казеїнат натрію (0,5 %)-Е471 (3,0 %)-Е322 (0,08 %)-олія соняшникова (5,0 %)-капа-карагінан». Максимальна піноутворююча здатність відповідає вмісту капа-карагінану в системі 0,5...1,0 %. Граничне напруження зсуву піноемульсії збільшується зі збільшенням вмісту капа-карагінану [14]. Екстремальне збільшення піноутворюючої здатності пов'язано з комплексотворенням капа-карагінану та казеїнат натрію, що забезпечує підвищення піноутворюючої здатності піноемульсій за рахунок збільшення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів.

Визначено вплив капа-карагінану на граничне напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів систем «казеїнат натрію-капа-карагінан» на межі розділу фаз вода-повітря та вода-олія (рис. 3). Для забезпечення рідких розділів фаз вміст рецептурних компонентів зменшено в 10 разів за збереження співвідношень (для відсутності кристалізації олії за введення ПАР чи гелеутворення за введення капа-карагінану). Залежність граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів від вмісту капа-караігнану в системі «казеїнат натрію-капа-карагінан» носить екстремальний характер з локальним максимумом. Така залежність характерна для межі розділу фаз вода-повітря та вода-олія. Це, ймовірно, пов'язано з утворенням комплексів казеїнат натрію-капа-карагінан. Одержані закономірності корелюють з піноутворюючою здатністю.



а



б

Рис. 3. Граничне напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів систем «казеїнат натрію (0,05 %)-капа-карагінан» від вмісту капа-карагінану на межі розділу фаз: *а* — вода-повітря; *б* — вода-олія; за температури: ■ — 20±1 °С; ● — 70±1 °С

Для підтвердження комплексоутворення казеїнат натрію-капа-карагінан проведено інфрачервону спектроскопію водних розчинів (рис. 4). У результаті додавання казеїнату натрію збільшується інтенсивність поглинання за довжин хвиль 1450 см$^{-1}$ та 1260 см$^{-1}$. Фіксується поява смуг поглинання за довжин хвиль 1140 см$^{-1}$, 1063 см$^{-1}$. Відбувається зсув смуги поглинання 1260 см$^{-1}$ до 1278 см$^{-1}$.

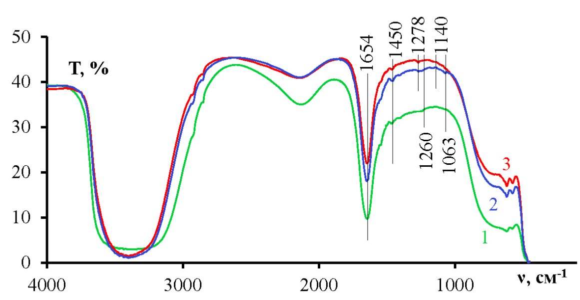


Рис. 4. Інфрачервоні спектри розчинів: 1 — казеїнату натрію (2,5 %); 2 — капа-карагінану (0,4 %); 3 — розчин капа-карагінану та казеїнату натрію

Це свідчить про участь сульфогруп (–SO_3^-) в утворенні комплексів. Порівняння інтенсивності смуги поглинання для Аміду I та зсув смуги поглинання 1650 см$^{-1}$ до 1654 см$^{-1}$ у казеїнаті натрію з капа-карагінаном підтверджує утворення електростатичних комплексів. Комплекси утворюються за участі аміногрупи казеїнату натрію та сульфогрупи капа-карагіану. Аналогічні дані одержані авторами для систем желатин-капа-карагінан [18].

ТОЛЬКО ДЛЯ ЧТЕНИЯ

5. 3. Експериментальне обґрунтування параметрів одержання сухої жировмісної суміші шляхом квазіемульгування

Для підтвердження необхідності контакту жирової фази з гідрофільною конденсованою фазою досліджено піноутворюючу здатність, стійкість піни, граничне напруження зсуву піноемульсій та крайовий кут змочування жирових частинок. За першим способом суміш суху жировмісну одержували розпиленням жирової фази в камері, це моделює процес розпилюючого сушіння, однак розпилюється лише жирова фаза, а не емульсія. Для реалізації даного задуму сконструйовано лабораторний стенд з розпилення жиру в камері з порошкоподібним наповнювачем, що знаходиться у зваженому стані (рис. 5).

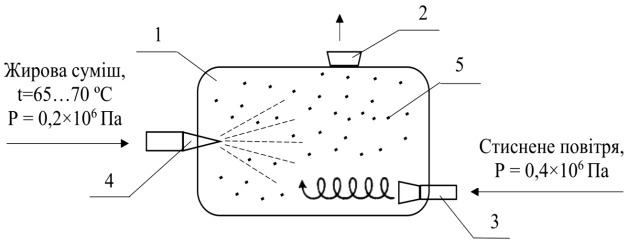


Рис. 5. Лабораторний стенд одержання напівфабрикату сухого жировмісного: 1 — камера для розпилювання; 2 — клапан надлишкового тиску; 3 — віярна форсунка; 4 — розпилююча форсунка; 5 — порошкоподібний наповнювач

У камері в зваженому стані знаходилась частина порошкоподібного наповнювача (казеїнат натрію, цукрова пудра, капа-карагінан) для зменшення агломерації частинок жиру під час розпилення. Одержану жирову суміш з кристалізованою жировою фазою змішували з порошкоподібним наповнювачем, який залишився. Таким чином, одержано суміш суху жировмісну без контакту з гідрофільною конденсованою фазою під час кристалізації жиру.

За тиску подачі жирової суміші $0{,}2\times10^6$ Па та діаметра форсунок $1{,}5\times10^{-3}$ м одержано жирові частинки з середнім діаметром $(5...10)\times10^{-6}$ м. Відновлення суміші сухої жировмісної та збивання дозволяє одержати піноемульсії з піноутворюючою здатністю 400±16 %, стійкістю піни 99±1 % та граничним напруженням зсуву 550±28 Па. Величина піноутворюючої здатності та граничного напруження зсуву значно нижче значень показників піноемульсій, одержаних з послідовним процесом утворення. За такого способу одержання крайовий кут змочування жирових частинок водою становить 1,5±0,5°. Ймовірно, низька величина піноутворююча здатність пов'язана з низьким вмістом ПАР у дисперсійному середовищі. Висока гідрофільність жирових частинок призводить до відсутності агломерації, флотації і, як наслідок, не забезпечує високі значення граничного напруження зсуву піноемульсій. З огляду на одержані результати, необхідним є забезпечення умов, за яких поверхня жирових частинок буде частково гідрофілізована (часткове змочування $0°<\theta<90°$). Часткової гідрофілізації жирових частинок можна досягти шляхом нанесенням жирової суміші на кристали цукру. Контакт гідрофільної конденсованої фази з жировою фазою під час її кристалізації сприяє утворенню міжфазних шарів.

Експериментально підтверджено, що шляхом нанесення жирової фази на кристали цукру, під час емульгування поверхня жирових частинок набуває часткового змочування. Крайовий кут змочування водою складає 25±2°, що підтверджує утворення на поверхні частинок жиру полімолекулярних шарів ПАРІмовірно, під час розчинення кристалів цукру руйнуються адгезійні зв'язки цукор-олія з переходом зовнішнього шару ПАР у водне дисперсійне середовище. Тобто на жирових частинках залишається шар ПАР з орієнтацією гідрофобних радикалів до водного дисперсійного середовища. Це зумовлює необхідні флотаційні умови та збільшує агломерацію й адгезію жирових частинок на бульбашках повітря.

За способом, який передбачає контакт жирової фази під час її кристалізації з гідрофільною конденсованою поверхнею (кристалами цукру), одержано суміш суху жировмісну, відновлення та збивання якої забезпечує піноутворюючу здатність 795±30 % та граничне напруження зсуву 1150±57 Па. Тобто за величинами, аналогічними величинам у піноемульсіях одержаних з послідовним емульгуванням та піноутворенням. Характеристика фізико-хімічних показників сумішей сухих жировмісних залежно від способу диспергування жирової фази наведено в табл. 1.

Визначено раціональну температуру порошкоподібного наповнювача, яка становить 15...20 °С, за якої середній діаметр переважаючої фракції жирових частинок в емульсії складає $(20...30)\times10^{-6}$ м. Установлено, що за вищої температури відбувається агломерація жирових частинок в сухій суміші та призводить до збільшення середнього діаметра в емульсії. За допомогою растрової електронної мікроскопії підтверджено утворення агломератів за температури наповнювача 35±1 °С [19].

Визначено раціональну частоту обертання органу мішалки 17...19 $с^{-1}$ та тривалість перемішування, яка становить $(5...7)\times60$ с, що забезпечує мінімальний середній діаметр жирових частинок в емульсії $(23\pm2)\times10^{-6}$ м.

Під час аналізу зовнішнього вигляду та консистенції враховували сипучість продукту, наявність агломератів та руйнування. Встановлено, що раціональний вміст суміші жирової становить 30...35 %. У такій суміші вміст Е471 складає 30...37,5 % від загальної кількості жиру, що забезпечує її кристалізацію та відкриває можливість використання рідких олій для одержання сухих жировмісних сумішей. Таким чином, суміш суху жировмісну необхідно відновлювати за гідромодуля 1:3, що забезпечить раціональний вміст рецептурних компонентів, який обґрунтовано під час дослідження модельних систем з послідовним емульгуванням та піноутворенням.

Отже, доведено, що суху жировмісну суміш для одержання піноемульсій можна одержати шляхом квазіемульгування. Забезпечуючи умови контакту жирової фази з розчиненими в ній ПАР та конденсованої гідрофільної фази, якою виступає цукор білий. Відновлення суміші сухої жировмісної та збивання забезпечує утворення піноемульсії. Величини піноутворюючої здатності стійкості піни та граничного напруження зсуву аналогічні величинам піноемульсії, які одержують шляхом емульгування олії з послідуючим збиванням.

НЕ ДЛЯ ПРОДАЖУ

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники піноемульсій одержаних на основі сумі сухої жировмісної

Спосіб диспергування жирової фази	Найменування показника			
	Піноутворююча здатність, %	Стійкість піни, %	Граничне напруження зсуву піноемульсій, Па	Крайовий кут змочування водою жирової фази θ, °
Без нанесення на конденсовану поверхню	400±16	99±1	550±28	1,5±0,1
Нанесення на конденсовану поверхню	795±30	99±1	1150±57	25,0±2,0

6. Обговорення результатів: оцінка показників якості одержаної піноемульсії з використанням суміші сухої

Завдання отримання високих показників якості піноемульсії потребує визначення раціональних параметрів відновлення суміші сухої жировмісної, за яких буде забезпечена максимальна піноутворююча здатність. Для досягнення максимальної піноутворюючої здатності раціональна температура води для відновлення суміші сухої жировмісної становить 65...70 °С подальше збільшення температури не впливає на піноутворюючу здатність. Підвищення піноутворюючої здатності зі збільшенням температури води для відновлення суміші сухої збивної жировмісної пов'язано з температурою плавлення Е471 (65...67 °С), а саме зі збільшенням кількості ПАР у дисперсійному середовищі. Збільшення кількості обертів робочого органу збивального механізму з 5 $с^{-1}$ до 25 $с^{-1}$ забезпечує збільшення піноутворюючої здатності з 201±8 % до 825±33 %. На основі отриманих даних можна констатувати, що раціональною частотою обертання робочого органу під час збивання є 17...19 $с^{-1}$. Збільшення частоти обертання понад зазначену не забезпечує виражене збільшення піноутворюючої здатності. Одержані дані знаходяться в межах похибки вимірювання. Зі збільшенням частоти обертання піноутворююча здатність збільшується, що пов'язано з дестабілізацією жирової фази. Величина частоти обертання збивального механізму визначає такі процеси як дестабілізація жирових частинок, збільшення площі поверхні розділу фаз вода-повітря для адгезії.

Визначено раціональну тривалість збивання суміші відновленої жировмісної, яка становить (3...5)×60 с (рис. 6).

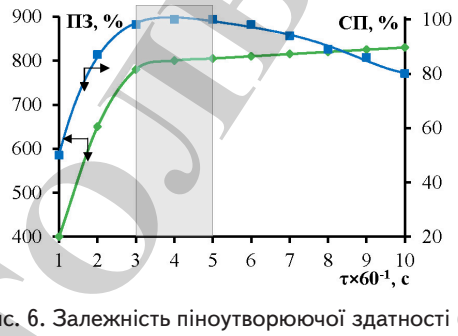


Рис. 6. Залежність піноутворюючої здатності (♦) та стійкості піни (■) від тривалості збивання суміші відновленої жировмісної (темним кольором виділена раціональна зона)

Встановлено, що температура піноемульсій через 5×60 с збивання знижується з 65...70 °С до 20...25 °С. Це зумовлено інтенсивним процесом охолодження під час збивання за рахунок як перемішування, так і диспергування значної кількості повітря в системі.

Збільшення тривалості понад 5×60 с є неефективним, оскільки піноутворююча здатність практично не змінюється за одночасного зниження стійкості піни. Це, ймовірно, пов'язано з механічним руйнуванням гелю капа-карагінану. За зниження температури відбувається формування твердих жирових частинок, що підтверджується електронною мікроскопією піноемульсій. Це позитивно впливає на стійкість піни за рахунок адгезії та агломерації жирових частинок на бульбашках повітря.

Дані електронної мікроскопії підтверджують адгезію жирових частинок на бульбашках повітря. Спостерігається зменшення середнього діаметра переважаючої фракції жирових частинок з (23±2)×10^{-6} м до (4,5±0,2)×10^{-6} м під час збивання систем (рис. 7).

На основі вихідних даних піноутворюючої здатності, середніх діаметрів бульбашок повітря (50±±2,5)×10^{-6} м, жирових частинок (4,5±0,2)×10^{-6} м здійснено розрахунки. Середня кількість жирових частинок складає 1,68×10^{18}, бульбашок повітря – 6,40×10^{15} шт/кг. В розрахунках середній діаметр каналів між бульбашками повітря складав 12,0 мкм. На основі зазначених даних розраховані середні сумарні площі жирових частинок та бульбашок повітря – 2,67×10^{7} та 5,04×10^{7} $м^2$. Аналіз отриманих даних показує, що середня сумарна площа бульбашок повітря в 1,9 раз більша, ніж сумарна площа, яку можуть покрити жирові частинки. На основі одержаних даних можна стверджувати, що за частковогo покриття бульбашок повітря жировими частинками та утворення міжфазних адсорбційних шарів з високим граничним напруженням зсуву, досягається технологічна стійкість піноемульсій. Проведені теоретичні та експериментальні дослідження підтверджують функціонування моделі одержання технологічно стійких піноемульсій шляхом Пікерінг-стеричної стабілізації.

Встановлено, що піноутворююча здатність розробленої суміші сухої жировмісної вища ніж у продуктів-аналогів, представлених на ринку України. Розроблений продукт характеризується вищими показниками піноутворюючої здатності – у 1,7...2,0 рази за однакових показників стійкості піни і граничного напруження зсуву піноемульсії (табл. 2).

ТОЛЬКО ДЛЯ ОЗНАЙОМЛЕННЯ

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники відновленої та збитої суміші жировмісної та продуктів-аналогів, представлених на ринку України

Найменування сухої суміші, виробник, країна	Найменування показника		
	Піноутворююча здатність, %	Стійкість піни, %	Граничне напруження зсуву, Па
Розроблений продукт «Суміш суха для збивання «Air mix» ТУ У 10.7- 01566330-297:2014	795±30	99±1	1190±30
Суха суміш «Збиті вершки», Dr.Oetker, Німеччина	450±5	99±1	1200±30
Суха суміш для приготування збивних кремоподібних мас, Cykoria S. A., Польща	400±4	99±1	1100±30
Напівфабрикат для збивання «Dry Whip Mokaero 10», Mokate ingredients, Польща	400±4	99±1	1000±30

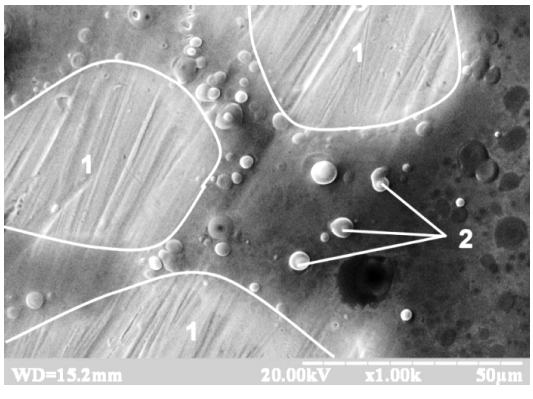


Рис. 7. Мікрофотографії структури піноемульсії одержаної на основі суміші відновленої жировмісної (за збільшення в 1000 разів): 1 — повітряні бульбашки; 2 — жирові частинки

Отже, розроблена технологія одержання суміші сухої жировмісної шляхом змішування жирової фази з порошкоподібним наповнювачем є енергоефективною, яка не передбачає створення емульсії з наступним її висушуванням. Порівняння показників якості нового продукту та продуктів-аналогів представленими на ринку України дозволяють стверджувати, що новий продукт характеризується вищою піноутворюючою здатністю.

7. Висновки

1. Розроблено теоретичну модель забезпечення технологічно стійких піноемульсії з невисоким вмістом жирової фази шляхом Пікерінг-стеричної стабілізації. В основі забезпечення технологічної стійкості лежать процеси, піноутворення дестабілізації жирової фази, адгезії жирової частинок на бульбашках повітря. Також утворення міжфазних адсорбційних шарів з високим граничним напруженням зсуву за рахунок міжфазного комплексоутворення казеїнату натрію та капа-карагінану.

2. Визначено закономірності забезпечення технологічної стійкості піноемульсій. Зокрема, введення поверхнево-активних речовин Е471 3,0 % та Е322 0,08...0,1 % в піноемульсії на основі казеїнату натрію 0,5 % та соняшникової олії 5,0...7,0 % дозволяє досягти повного ступеня дестабілізації жирових частинок. Дестабілізовані жирові частинки здатні до адгезії на поверхні бульбашок повітря. Це забезпечує Пікерінг стабілізацію. Додаткове введення в піноемульсії капа-карагінану в 0,5...1,0 % забезпечує збільшення граничного напруження зсуву міжфазних адсорбційних шарів за рахунок комплексоутворення. Це забезпечує стеричну стабілізацію.

3. Обґрунтовано параметри одержання суміші сухої жировмісної. Олію соняшникову з Е471, Е322 необхідно змішувати з порошкоподібним наповнювачем, який містить цукор білий, казеїнат натрію та капа-карагінан, а не розпиляти жирову суміш. Необхідність змішування обумовлено утворення міфазних за контакту жирових частинок з гідрофільною конденсованою поверхнею, якою є цукор білий для за принципом квазіемульгування.

4. Доведено, що одержана суміш суха жировмісна характеризується вищою піноутворюючою здатність в 1,7...2,0 рази ніж продукти-аналоги. Технологія одержання суміші сухої жировмісної за принципом квазіемульгування відноситься до енергоефективної за рахунок відсутності таких операцій, як утворення емульсії та її сушіння.

Література

1. Liang, Y. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment [Text] / Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, V. Starov // Advances in Colloid and Interface Science. – 2007. – Vol. 134-135. – P. 151–166. doi: 10.1016/j.cis.2007.04.003
2. Tadros, T. Viscoelastic properties of sterically stabilised emulsions and their stability [Text] / T. Tadros // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 222. – P. 692–708. doi: 10.1016/j.cis.2015.03.001
3. Day, L. Tailoring the digestion of structured emulsions using mixed monoglyceride-caseinate interfaces [Text] / L. Day, M. Golding, M. Xu, J. Keogh, P. Clifton, T. J. Wooster // Food Hydrocolloids. – 2014. – Vol. 36. – P. 151–161. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.09.019
4. Wierenga, P. A. Reconsidering the importance of interfacial properties in foam stability [Text] / P. A. Wierenga, L. van Norel, E. S. Basheva // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol. 344, Issue 1-3. – P. 72–78. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.02.012

НЕ ПОДЛЕЖИТ ПУБЛИКАЦИИ

5. Jin, H. Super stable foams stabilized by colloidal ethyl cellulose particles [Text] / H. Jin, W. Zhou, J. Cao, S. D. Stoyanov, T. B. J. Blijdenstein, P. W. N. de Groot et. al. // Soft Matter. – 2012. – Vol. 8, Issue 7. – P. 2194–2205. doi: 10.1039/c1sm06518a
6. Ettelaie, R. Effect of particle adsorption rates on the disproportionation process in pickering stabilised bubbles [Text] / R. Ettelaie, B. Murray // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 140, Issue 20. – P. 204713. doi: 10.1063/1.4878501
7. Miller, R. Composite interfacial layers containing micro-size and nano-size particles [Text] / R. Miller, V. B. Fainerman, V. I. Kovalchuk, D. O. Grigoriev, M. E. Leser, M. Michel // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 128-130. – P. 17–26. doi: 10.1016/j.cis.2006.11.004
8. Deshmukh, O. S. Hard and soft colloids at fluid interfaces: Adsorption, interactions, assembly & rheology [Text] / O. S. Deshmukh, D. van den Ende, M. C. Stuart, F. Mugele, M. H. G. Duits // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 222. – P. 215–227. doi: 10.1016/j.cis.2014.09.003
9. Ergun, R. Kinetic effects on interfacial partitioning of fat crystals [Text] / R. Ergun, R. W. Hartel, P. T. Spicer // Food Structure. – 2015. – Vol. 5. – P. 1–9. doi: 10.1016/j.foostr.2015.02.001
10. Rousseau, D. Trends in structuring edible emulsions with Pickering fat crystals [Text] / D. Rousseau // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2013. – Vol. 18, Issue 4. – P. 283–291. doi: 10.1016/j.cocis.2013.04.009
11. Goralchuk, A. Developing a model of the foam emulsion system and on firming the role of the yield stress shear of interfacial adsorption layers to provide its formation and stability [Text] / A. Goralchuk, S. Omel'chenko, O. Kotlyar, O. Grinchenko, V. Mikhaylov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, Issue 11 (81). – P. 11–19. doi: 10.15587/1729-4061.2016.69384
12. Murray, B. S. Stabilization of foams and emulsions by mixtures of surface active food-grade particles and proteins [Text] / B. S. Murray, K. Durga, A. Yusoff, S. D. Stoyanov // Food Hydrocolloids. – 2011. – Vol. 25, Issue 4. – P. 627–638. doi: 10.1016/j.foodhyd.2010.07.025
13. Munk, M. B. Stability of whippable oil-in-water emulsions: Effect of monoglycerides on crystallization of palm kernel oil [Text] / M. B. Munk, A. G. Marangoni, H. K. Ludvigsen, V. Norn, J. C. Knudsen, J. Risbo et. al. // Food Research International. – 2013. – Vol. 54, Issue 2. – P. 1738–1745. doi: 10.1016/j.foodres.2013.09.001
14. Котляр, О. В. Вплив рецептурних компонентів сухого жирового напівфабрикату для збивання на механічну міцність пінних мас [Текст] / О. В. Котляр, А. Б. Горальчук, О. О. Гринченко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 3, № 10 (69). – С. 45–49. doi: 10.15587/1729-4061.2014.24662
15. Kotlyar, O. The Study of Surface-Active Agents' Impact on the Strength of Interfacial Adsorption Layers [Text] / O. Kotlyar, A. Goralchuk, O. Grinchenko // The Advanced Science Journal. – 2014. – Vol. 2014, Issue 10. – P. 37–42. doi: 10.15550/asj.2014.10.037
16. Kotlyar, O. Discourse of the form and concentration of surfactants to ensure the sustainability foam-emulsive products [Text] / O. Kotlyar, A. Goralchuk, O. Grinchenko // Ukrainian Food Journal. – 2014. – Vol. 3, Issue 3. – P. 361–371.
17. Bonn, D. Wetting and spreading [Text] / D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley // Reviews of Modern Physics. – 2009. – Vol. 81, Issue 2. – P. 739–805. doi: 10.1103/revmodphys.81.739
18. Маклакова, А. А. Взаимодействие желатины с –каррагинаном по данным ИК–спектроскопии [Текст] / А. А. Маклакова, Н. Г. Воронько, С. Р. Деркач, Г. И. Кадырова, К. В. Зотова // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2014. – Т. 17, № 1. – С. 53–60.
19. Котляр, О. В. Обгрунтування технологічних параметрів виробництва сухого жирового напівфабрикату для піноподібної десертної продукції [Текст] / О. В. Котляр, А. Б. Горальчук, О. О. Гринченко // Продовольча індустрія АПК. – 2014. – № 5. – С. 22–24.

ТОЛЬКО ДЛЯ ЧТЕНИЯ