

УДК 637.1+532.695

## ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ И КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ КОКОСОВОГО МАСЛА МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Зарко В.И.<sup>1</sup>, Полищук Г.Е.<sup>2</sup>, Гончарук Е.В.<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

<sup>2</sup> *Национальный университет пищевых технологий  
ул. Владимирская, 68, Киев, 01033, Украина*

*Исследовано влияние природы и концентрации жировой фазы в пищевых эмульсиях на релаксационные процессы доменов воды методом термостимулированной деполяризации.*

### ВСТУПЛЕНИЕ

В технологиях жиросодержащих продуктов важную роль при формировании их структуры играет жировая фаза. Содержание жиров, их физические свойства (температура плавления, температура и скорость кристаллизации), дисперсность жировых шариков в эмульсиях прямого типа «жир в воде», формирование гидратной оболочки жировых шариков – все это обуславливает физико-химические свойства подобных систем и, в конечном счете, качество готового продукта [1, 2].

При разработке новых рецептур жиросодержащих продуктов на молочной основе зачастую возникает вопрос об удешевлении продукта без потери его качества. Замена молочного жира высококачественными растительными маслами позволяет решить эту задачу. Кокосовое масло (КМ) является одним из лучших заменителей молочного жира по многим показателям: оно не содержит транс-изомеров и холестерина [3], характеризуется превосходными органолептическими показателями, которые хорошо сочетаются с молоком, имеет близкую к молочному жиру температуру плавления – около 297 К. Кроме того, КМ кристаллизуется в более узком температурном диапазоне, чем молочный жир, что позволяет быстрее получать желаемую вязкость смесей [4–6]. КМ доступно на внутреннем рынке Украины и дешевле молочного жира приблизительно в 1.5 раза. Оно технологично, так как при включении,

например, в состав мороженого, не требует изменений технологической схемы и технического переоснащения производства. Высокое содержание насыщенных жирных кислот несколько снижает биологическую ценность КМ, но, с другой стороны – повышает стойкость к окислению жиросодержащего мороженого при длительном хранении. Поэтому КМ сохраняет лидирующие позиции в технологиях не только мороженого, но и смесей для детского питания, в сравнении с другими растительными жирами и маслами [7].

При внесении растительных масел или заменителей молочного жира в молочные смеси одной из основных проблем является получение высокодисперсных и стабильных пищевых эмульсий. Как правило, стабильные в хранении эмульсии на молочной основе получают при дополнительном применении эмульгаторов: моно- и диглицеридов жирных кислот, эфиров сахарозы, полисорбатов, лецитина и др., а также с помощью специальной механической обработки под высоким давлением (гомогенизации).

Для диспергирования жировой фазы в технологиях молокосодержащих продуктов, как правило, гомогенизируют весь объем смеси, что значительно повышает энергозатраты при производстве единицы готовой продукции [1]. Поэтому предварительное эмульгирование жирового компонента позволяет снизить энергозатраты при их производстве. Такое предварительное эмульгирование можно проводить, добавляя

\* контактный автор [iscgoncharuk@meta.ua](mailto:iscgoncharuk@meta.ua)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 3

КМ в обезжиренное молоко в присутствии эмульгатора. Полученные по такой технологии пищевые эмульсии позволяют снизить энергозатраты при производстве готовой продукции, например, мороженого или заменителей молочных сливок [8].

Оценка структуры и качества пищевых эмульсий может быть проведена посредством изучения физических свойств доменов воды, поскольку вода и жир являются основными составляющими молочных эмульсий – вода в качестве дисперсионной среды и жир в качестве дисперсной фазы. Структура эмульсий определяется соотношением фаз вода/жир и поверхностью их раздела, а вода распределена в эмульсии в виде доменов различных размеров.

Молочный жир содержится в молочных продуктах в виде равномерно распределенных в водной фазе жировых шариков диаметром 0.5–18 мкм, образуя эмульсию типа «масло в воде». После гомогенизации размеры жировых шариков уменьшаются почти на порядок. Хотя в процессе гомогенизации разрушаются их фосфолипидно-белковые оболочки, на вновь образуемой поверхности формируется новая оболочка за счет белков и фосфолипидов (рис. 1), адсорбируемых из раствора [1, 2]. При этом гидрофобные шарики жира стабилизируются фосфолипидно-белковым комплексом, составляющие которого имеют дифильную природу и активно взаимодействуют с диполями воды, образуя гидратную оболочку. В частности, поверхность жировых шариков адсорбирует активные водосвязывающие агенты – субмицеллы казеина и сывороточные белки, что может существенно влиять на структурно-механические свойства и количество воды, релаксационные свойства которой отличаются от свойств объемной воды. В подобной оболочке молекулы воды ориентируются на довольно большом расстоянии от поверхности жировых шариков.

Увеличение концентрации жира в эмульсиях должно приводить к изменению морфологии доменов воды и, следовательно, к изменению релаксационных процессов, наблюдаемых для них и регистрируемых с помощью метода термостимулируемой деполяризации (ТСД), – одного из наиболее

чувствительных для изучения доменов воды в дисперсных и коллоидных системах [9–11]. Релаксация доменов воды в подобных системах зависит от особенностей структурообразования дисперсионной среды, которые в свою очередь определяются степенью наполнения системы дисперсной фазой, составом, структурой и площадью границы раздела фаз [9, 10].

Поэтому задачей данной работы было исследование релаксации доменов воды в пищевых эмульсиях с различной природой и концентрацией жировой фазы методом ТСД.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были изучены сливки натуральные из коровьего молока жирностью 10 %, а также пищевые эмульсии с массовой долей КМ 10 и 40 %, полученные в научно-исследовательской лаборатории Национального университета пищевых технологий (НУПТ, г. Киев), состав которых приведен в таблице.

Молочный комплекс в виде сухого обезжиренного молочного остатка в количестве, присущем натуральному обезжиренному молоку, был введен в состав пищевых эмульсий для их стабилизации при хранении в условиях низких положительных температур для использования на протяжении 7–10 дней. Массовая доля сухого обезжиренного молочного остатка 8 %. Для стабилизации жировых шариков в работе использовали молоко сухое обезжиренное, произведенное на ОАО "Яготинський маслозавод" по ДСТУ 4273:2003 и лецитин соевый Palmiracitin F-62.

Пищевые эмульсии получали с помощью лабораторной мешалки пропеллерного типа с частотой оборотов  $1200 \text{ мин}^{-1}$  при диспергировании в течение 2 мин при 341–343 К. Полученные эмульсии тонко диспергировали с помощью гомогенизатора клапанного типа марки «APV» (Великобритания). Давление гомогенизации изменяли в зависимости от содержания жира в эмульсиях: на первой ступени 7.0–12.0, на второй – 1.5–3.0 МПа. Гомогенизированные эмульсии сразу охлаждали при перемешивании до  $277 \pm 2 \text{ К}$ , затем исследовали их характеристики.

Таблица. Химический состав исследуемых эмульсий

Эмульсия	Белки, мас. %	Углеводы, мас. %	Жир, мас. %	Дополнительные компоненты, мас. %
натуральные сливки	3.4	4.0	молочный 10	–
забелитель для кофе «Coffe Gold»	3.4	4.5	КМ 10	стабилизаторы – E331, E339, эмульгаторы – E472 с, E481
низкожирные пищевые эмульсии	3.4	4.5	КМ 10	лецитин 0.4–0.6
высокожирные пищевые эмульсии	3.4	4.5	КМ 40	лецитин 0.4–0.6

Стабильность эмульсий, определяемая методом отстаивания (объем образца 250 см<sup>3</sup>, продолжительность отстаивания 24 часа, температура 277 К), достигала 99–100 %, дестабилизированный жир отсутствовал, диаметр жировых шариков не превышал 2 мкм, что полностью удовлетворяло существующие требования к качеству подобных пищевых систем [12]. В негомогенизированных эмульсиях стабильность эмульсий наблюдалась на уровне 83–87 %, степень деэмульгирования жира достигала 13–18 %, средний размер жировых шариков составлял 4.1–5.1 мкм, что подтверждало существенную роль гомогенизации в диспергировании и стабилизации эмульсий.

Микроструктурный анализ проводили с использованием светового микроскопа XS-2610 и цифровой фотокамеры Canon S3. Размеры жировых шариков определяли при увеличении не менее, чем в 400 раз. Вследствие высокого содержания в смесях сухих веществ перед испытанием пробу готовили путем 50–100-кратного разведения дистиллированной водой. С помощью объект-микрометра определяли цену делений окулярной сетки и устанавливали размеры жировых шариков путем подсчета их размеров в пяти-семи полях зрения каждого препарата с последующей математической обработкой результатов измерений. При количестве групп средневзвешенный диаметр шариков (мкм) по каждой пробе рассчитывали по методике, приведенной в [13].

Для сравнения использовали натуральные сливки производства ТМ «President», промышленно производимого заменителя сливок (заменитель сливок для забеливания кофе «Coffe Gold» производства фирмы Нордмилх, Цевен, Германия) и пищевую эмульсию, полученную в полупромышленных условиях по разработанной авторами

рецептуре. Химический состав исследуемых систем приведен в таблице.

Спектры ТСД получали на приборе производства СКБ (Ангарск, Россия) в диапазоне температур 90–265 К. При этом термостимулированная деполяризация происходит при нагреве короткозамкнутого образца, который предварительно возбуждался электростатическим полем (поляризовался). Ток короткого замыкания во внешнем круге обусловлен как током проводимости, так и током смещения, причем ток проводимости вызывается действием внутреннего неоднородного электрического поля. Таблетки (диаметр 30 мм, толщина ~1 мм) с замороженным исследуемым образцом были поляризованы при 265 К и охлаждены до 90 К в электростатическом поле при  $F \sim (2-5) \times 10^5$  В/м. Затем поле снималось, а образцы нагревались с постоянной скоростью  $h = 0.05$  К/с. Ошибка составляла для температуры  $\delta_T = \pm 2$  К, для тока  $\delta_I = \pm 5$  % и для скорости  $\delta_h = \pm 5$  %. Ток, обусловленный деполяризацией образца, регистрировался высокоомным цифровым вольтметром В7-30, что позволяет проводить измерения в диапазоне  $10^{-14} - 10^{-7}$  А.

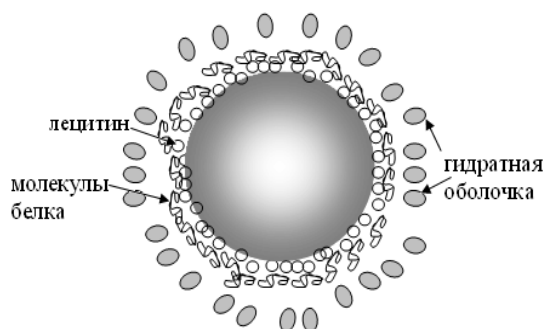
Распределения энергии активации деполяризации рассчитывались по программе кусочной линеаризации спектра с использованием аррениусовской формулы  $I = I_0 \exp(E_a/RT)$ , где  $I$  – измеряемый ток деполяризации,  $I_0$  – нормировочный коэффициент,  $E_a$  – энергия активации деполяризации,  $T$  – температура (К),  $R$  – газовая постоянная.

Для анализа спектров ТСД эмульсий для удобства работы программы расчета энергетических характеристик спектра, каждый из них разбит на низкотемпературную ( $90 < T < 160$  К) и высокотемпературную

( $160 < T < 260$  К) области. Такое деление ТСД спектра обусловлено значительными перепадами интенсивности тока деполяризации в этих областях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении пищевых эмульсий основной задачей является стабилизация жировых шариков и получение узкого распределения их по размерам. В натуральных сливках стабилизация системы осуществляется за счет фосфолипидно-белкового комплекса, который адсорбируется на поверхности жировых шариков, взаимодействуя гидрофобной частью с поверхностью жировых шариков, а гидрофильной – с водой (рис. 1), что приводит к образованию гидратной оболочки.

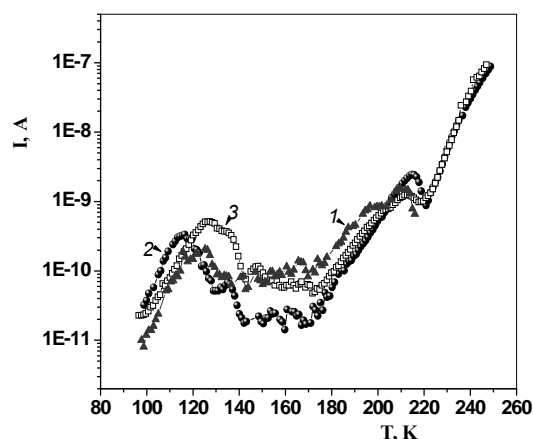


**Рис. 1.** Схема строения шарика жира с фосфолипидно-белковой оболочкой

Гидратная оболочка вокруг жирового шарика может быть охарактеризована соотношением между «свободной» и «связанной» водой. К «связанной» воде можно отнести домены воды, расположенные на границе раздела фаз и взаимодействующие с поверхностью дисперсных частиц. Известно, что энергия активации деполяризации ( $E_a$ ) для доменов «связанной» воды обычно ниже, чем для доменов «свободной» воды вследствие того, что вблизи поверхности размеры доменов воды меньше, чем в объеме, а также в результате взаимодействия молекул воды с поверхностью дисперсной фазы. Кроме того, уменьшение размеров доменов воды, а следовательно, и количества молекул воды в домене, также приводит к сдвигу температуры релаксационного максимума для этих доменов в область более низких температур [9, 10].

При получении пищевых эмульсий для стабилизации жировых шариков КМ были использованы белковые компоненты

натурального молока и эмульгатор лецитин. Это позволяет считать, что строение межфазной границы «поверхность жировых шариков/вода» будет близким для исследованных систем: натуральных сливок, содержащих молочный жир [14], и пищевых эмульсий, содержащих в качестве дисперсной фазы КМ.



**Рис. 2.** ТСД-спектры 10 % эмульсий растительного и натурального происхождения: 1 – натуральные сливки производства ТМ «President», 2 – заменитель сливок для забеливания кофе «Coffe Gold» производства фирмы Нордмилх, Цевен, Германия, 3 – нормализационный жировой компонент, полученный в полупромышленных условиях по разработанной авторами рецептуре

Как известно, ТСД-спектры водных систем, содержащих различные включения (органической или неорганической природы), обычно характеризуются несколькими релаксационными процессами, которые в ТСД-спектрах проявляются в виде релаксационных максимумов [10, 15].

Близость наблюдаемых релаксационных максимумов в ТСД-спектрах 10 % эмульсий с жировыми компонентами натурального и растительного происхождения (рис. 2) подтверждают макроидентичность структуры эмульсий и распределения по размерам доменов воды.

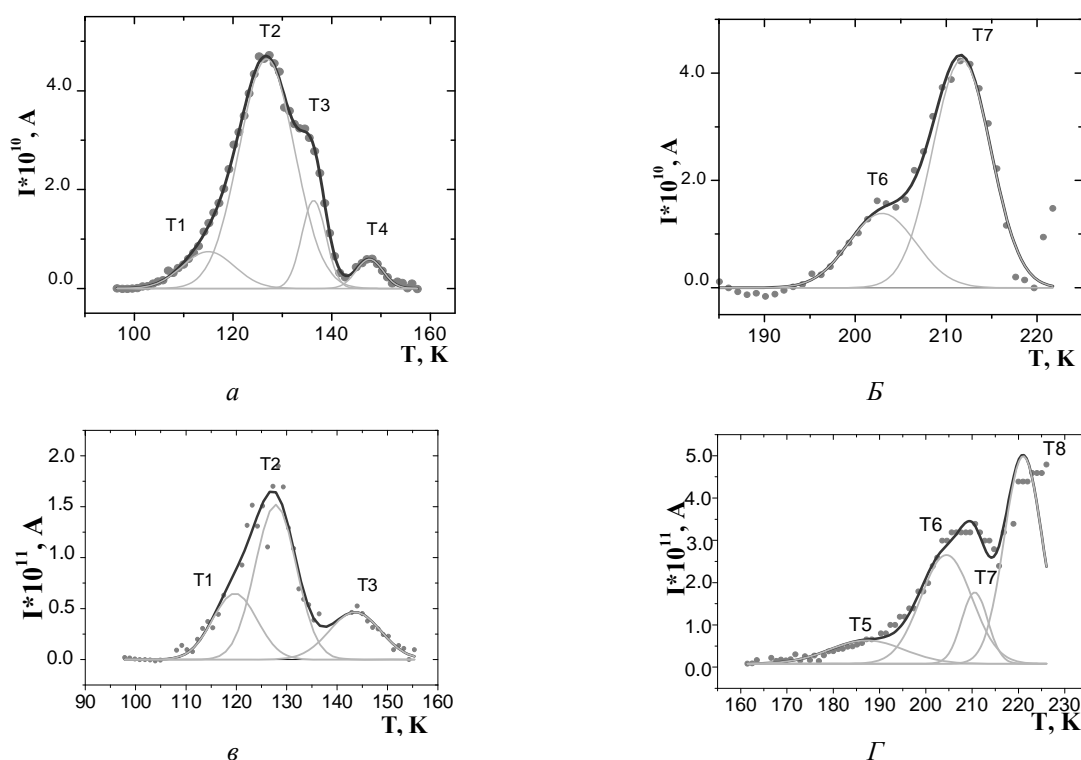
Согласно технологическим регламентам Национального университета пищевых технологий минимальная возможная концентрация кокосового жира в пищевых эмульсиях равна 10, а максимальная – 40 %. Увеличение концентрации жира в эмульсии в

4 раза будет приводить к изменению распределения по размерам доменов воды, что должно проявляться в изменении регистрируемых релаксационных процессов в этих пищевых эмульсиях.

В низкотемпературной области ТСД-спектра 10 % пищевой эмульсии (рис. 3 а) наблюдается 4 максимума релаксации при  $T_{\max}=115$  (Т1), 127 (Т2), 136 (Т3) и 148 (Т4) К соответственно. Наиболее интенсивным пиком является пик Т2. Положение максимума пика Т2 в ТСД-спектрах 10 % и 40 % пищевых эмульсий (рис. 3 а, в) не изменяется, а интенсивность пика с увеличением количества жира в эмульсии существенно падает. Это указывает на то, что при увеличении межфазной границы «поверхность жировых шариков/вода» количество малых доменов воды по мере увеличения концентрации жира в

сливках уменьшается. Соотношения интегральной интенсивности пика Т2 по мере увеличения количества жира в пищевых эмульсиях равно 0.62/0.015.

Пик Т3 в эмульсии, содержащей 40 % жира, не наблюдается (рис. 3 в), а пик Т4 смещается в сторону более низких температур на 5° (рис. 3 в), что указывает на изменения в структуре межфазной границы «поверхность жировых шариков/вода» при росте концентрации жира в эмульсии, которые приводят к уменьшению средних размеров части релаксирующих малых доменов воды. При увеличении концентрации жира в эмульсии от 10 до 40 % соотношения интегральной интенсивности для пика Т4 падает и равно 0.05/0.008.

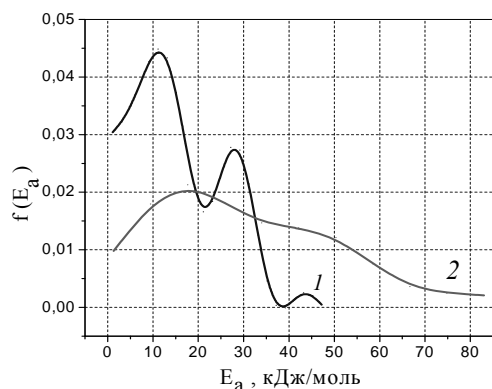


**Рис. 3.** ТСД-спектры пищевых эмульсий с концентрацией жировой фазы: а – 10 % (низкотемпературная область спектра), б – 10 % (высокотемпературная область спектра), в – 40 % (низкотемпературная область спектра), г – 40 % (высокотемпературная область спектра)

В высокотемпературной области ТСД-спектра 10 % эмульсии (рис. 3 б) наблюдаются два релаксационных максимума при  $T_{\max}=203$  (Т6) и 212 (Т7) К соответственно. А в ВТ области ТСД-спектра 40 % эмульсии (рис. 3 г) наблюдается 4

релаксационных максимума при  $T_{\max}=187$  (Т5), 204 (Т6), 211 (Т7) и 221 (Т8) К соответственно. Соотношения интегральных интенсивностей пиков при  $T_{\max}=204$  и 212 для 10 и 40 % эмульсий равны 1/0.35 для Т6 и 1/0.28 для Т7, т.е. близки по величине и указывают на

примерно трехкратное уменьшение количества больших доменов воды в 40 % эмульсии по сравнению с 10 %, а поскольку именно большие домены воды определяют общее содержание “свободной” воды в системе, то можно считать, что ее количество уменьшилось в три раза.



**Рис. 4.** Распределение энергии активации деполаризации для ТСД-спектров эмульсий: 1 – 10 % жира, 2 – 40 % жира

Сравнение кривых распределения энергии активации деполаризации показывает (рис. 4, кривые 1, 2), что при увеличении концентрации жирового компонента значительно падает вероятность образования малых доменов воды со значениями  $E_a < 30$  кДж/моль. Кроме того, наблюдается более высокая вероятность наличия релаксирующих больших доменов воды с  $E_a \geq 40$  кДж/моль, так как

распределение смещается в сторону больших значений энергии активации для 40 % пищевой эмульсии. Диапазон возможных наблюдаемых величин  $E_a$  для 40 % эмульсии расширяется до значений  $E_a = 80$  кДж/моль, что указывает на появившуюся значительную гетерогенность в размерах релаксирующих больших доменов воды.

## ВЫВОДЫ

Замена натурального молочного жира растительным кокосовым маслом не приводит к существенному изменению строения и размеров доменов воды, сформированных структурными компонентами эмульсий, содержащих 10 % жировой фазы. Это свидетельствует о том, что при выбранной методике получения пищевых эмульсий кокосовое масло может быть полноценным заменителем жировой компоненты без существенных структурных нарушений.

Увеличение концентрации жировой фазы в пищевых эмульсиях до 40 % изменяет характер структурообразования доменов воды на границе раздела фаз «поверхность жировых шариков/вода», приводя к увеличению гетерогенности доменов воды по размерам и наблюдаемым энергиям релаксации деполаризации.

## Оцінка структури та якості харчових емульсій на основі кокосової олії методом термостимульованої деполаризації

Зарко В.І., Поліщук Г.Є., Гончарук О.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, [iscgoncharuk@meta.ua](mailto:iscgoncharuk@meta.ua)  
Національний університет харчових технологій  
вул. Володимирська, 68, Київ, 01033, Україна

*Досліджено вплив природи та концентрації жирової фази в харчових емульсіях на релаксаційні процеси доменів води методом термостимульованої деполаризації.*

## Evaluation of the structure and quality of food emulsions based on coconut oil by the thermally stimulated depolarization

Zarko V.I., Polischuk G.E., Goncharuk O.V.

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, iscgoncharuk@meta.ua  
National University of Food Technology  
68 Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01033, Ukraine*

*The influence of nature and concentration of fat phase in food emulsions on relaxation processes of water domain has been investigated by thermally stimulated depolarization.*

**Keywords:** *food emulsion, coconut oil, relaxation, water domain, thermally stimulated depolarization*

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Тепел А.* Химия и физика молока. – Москва: Пищевая промышленность, 1979. – 623 с.
2. *Горбатова К.К.* Химия и физика молока. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2004. – 280 с.
3. *Valenzuela A., Morgado N.* Trans fatty acid isomers in human health and in the food industry // *Biol. Res.* – 1999. – V. 32, N 4.– P. 273–287.
4. *Мусульманова М.* Комбинированные молочно-растительные продукты // *Молочная промышленность.* – 2005. – № 5. – С. 72–73.
5. *Арсеньева Т.П., Брусенцев А.А.* Влияние массовой доли и типа жира на качество мороженого // *Молочная промышленность.* – 2000. – № 6. – С. 40–42.
6. *Килара А.* Заменители жира в производстве мороженого // *Молочная промышленность.* – 2000. – № 5. – С. 31–33.
7. *Трубач И.Г.* Кокосовое масло в производстве мороженого // *Империя холода.* – 2009. – № 2. – С. 12–14.
8. *Лукіянчук Б.Я., Поліщук Г.Є.* Розроблення способу отримання молочно-жирових емульсій для нормалізації продуктів на молочній основі. // *Наукові праці. Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Харчові технології – 2008».* – Одеса, 2008. – С. 177–182.
9. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk E.V. et al.* TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena // *Adv. Colloid Int. Sci.* – 2007. – V. 131, N 1–2. – P. 1–89.
10. *Гуцько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
11. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполаризационного анализа. – Москва: Наука, 1981. – 176 с.
12. *Борисенко Е.В., Алексеева Ю.А., Климова С.А.* Физико-химические основы производства эмульсий // *Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки.* – 2002. – № 2. – С. 14–16.
13. *Оленев Ю.А., Творогова А.А., Казакова Н.В., Соловьева Л.Н.* Справочник по производству мороженого. – Москва: ДеЛи принт, 2004. – 798 с.
14. *Гончарук Е.В., Зарко В.И., Полищук Г.Е.* Влияние структурных факторов на процессы термостимулированной деполаризации воды в молочных продуктах с различным содержанием жира // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4, № 2. – С. 226–234.
15. *Андрійко Л.С., Зарко В.И., Гончарук Е.В., Гуцько В.М.* Протонная проводимость и релаксационные процессы в системе пирогенный алюмокремнезем – вода (укр.) // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 283–290.

*Поступила 14.03.2013, принята 17.06.2013*