

ФОРМУВАННЯ МІКРО- І НАНОСТРУКТУРИ ВЕРШКОВОГО МАСЛА ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З КРІОПОРОШКОМ ІЗ ЧЕРВОНОГО БУРЯКА

Т.О. Рашевська, А.І. Українець
Національний університет харчових технологій
e-mail: rashevsk@nuft.edu.ua

It was ascertained that addition of small doses of criopowder changes the micro- and nanostructure of butter substantially, promotes the formation of cellular nanostructure of crystalline layers on the fatty globules's shells as well as in the interglobule space. The size of cells are 60 – 100 nm. The mechanism of cellular nanostrukture's forming of butter was propounded. Its initial stage is a heterogenous nucleation of nanodrops of water phase as well as formation of rough boundary and nanoknobs. They forms polyhedral cells, which have a form of octahedrons, decahedrons and icosahedrons with the water's nanoparticles d 8...16 nm on ribs and tops.

ВСТУП

Однією із основних задач сучасної харчової індустрії є створення харчових продуктів, що відповідають сучасним вимогам науки про збалансоване і здорове харчування. Харчові продукти повинні не лише задовольняти потреби людини в основних харчових речовинах та енергії, але й мати функціональні властивості: оздоровчі, профілактичні та лікувальні. Останніми роками вчені пов'язують створення функціональних харчових продуктів з нанотехнологією [1 – 4].

Попередні 10 – 15 років більшість нанодосліджень проведених в світі були направлені на розробку матеріалів у галузях електроніки, інформаційних технологій, особливо металів, полімерів, а останніми роками і в медицині. Починаючи з 2006 року більше половини світових нанодосліджень присвячені біологічним системам, у тому числі матеріалам і об'єктам харчової галузі [4, 5, 6], для чого в наукових центрах і університетах провідних країн організовані нанолaboratorії та прийняті освітнянські програми. Основною метою прогресу харчових нанотехнологій є поліпшення якості життя людини з урахуванням законів товарного виробництва.

Очікується [5, 6], що нанотехнології допоможуть вирішити найбільшу проблему людства – забезпечення харчовими продуктами населення планети у 21 столітті, адже прогнозується зростання кількості населення і скорочення ресурсів внаслідок змінення клімату. Вчені також прогнозують, що використання нанотехнологій у харчовій промисловості дозволить створити нові харчові продукти покращеної якості, які мають функціональні властивості.

Нині в розвинутих країнах світу активно проводяться роботи по створенню харчових нанотехнологій, хоча фірми і не люблять про це розповсюджуватись. Про початок роботи в напрямку нанотехнології в харчовій промисловості у 2002 – 2004 рр повідомили 64 компанії.

У 2008 році цій проблемі було присвячено ряд науково-практичних конференцій, що відбулися у Парижі, Токіо, Сеулі, Лос-Анжелесі, Нью-Йорку, Орландо, Росії (Краснодар і Суздаль) та ін., де розглядалось широке коло питань щодо використання нанотехнології у харчовій промисловості [1, 2, 5]. Відзначалось, що пріоритетним напрямком науки і харчової індустрії є створення нанотехнологій функціональних продуктів.

Харчові продукти, виготовлені з використанням нанотехнологій, отримали назву нанохарчі або наноїжа. Впровадження нанотехнологій буде визначати лідерство, прогрес у харчовій галузі не в майбутньому, а нині.

Найбільш поширеним способом корекції харчування у багатьох країнах є збагачення харчових продуктів. Згідно кодексу Аліментаріус збагачення продуктів проводять шляхом добавки до харчових продуктів одного або суміші необхідних цінних поживних речовин, які отримують синтезом або із рослинної та тваринної сировини. Останніми роками найбільшу увагу вчених привертають добавки із рослинної сировини.

Нами розроблено технологію вершкового масла з добавкою невеликих доз кріопорошка із буряка червоного столового, який містить природний комплекс біологічно активних речовин. Критерієм вибору кріопорошка є його оздоровчі, лікувально-профілактичні та радіопротекторні властивості. Окрім того, він містить пектин, який має властивості емульгатора і стабілізатора. Тому кріопорошок із буряка червоного можна віднести до багатофункціональної рослинної харчової добавки.

Мета роботи – вивчення формування мікро- і наноструктури вершкового масла функціонального призначення з кріопорошком із буряка червоного.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мікро- і наноструктуру вершкового масла вивчали методом скануючої електронної мікроскопії з використанням заморожувально-розломлювальної техніки для підготовки препаратів [7]. При підготовці реплік з поверхні розлому фіксували структуру масла при температурі його зберігання. Предметом дослідження були зразки вершкового масла з кріопорошком із буряка червоного, а саме: свіжовиготовлені (МБ_{св}) та після їх зберігання при температурі мінус 18 °С протягом шести місяців (МБ₋₁₈).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура МБ_{св} містить значну кількість незруйнованих жирових кульок $d = 1,4...4,2$ мкм (рис. 1), які здебільшого занурені в міжглобулярну структуру. Величина жирових кульок в МБ_{св} більша, ніж у вершковому маслі без добавки (МК_{св}).

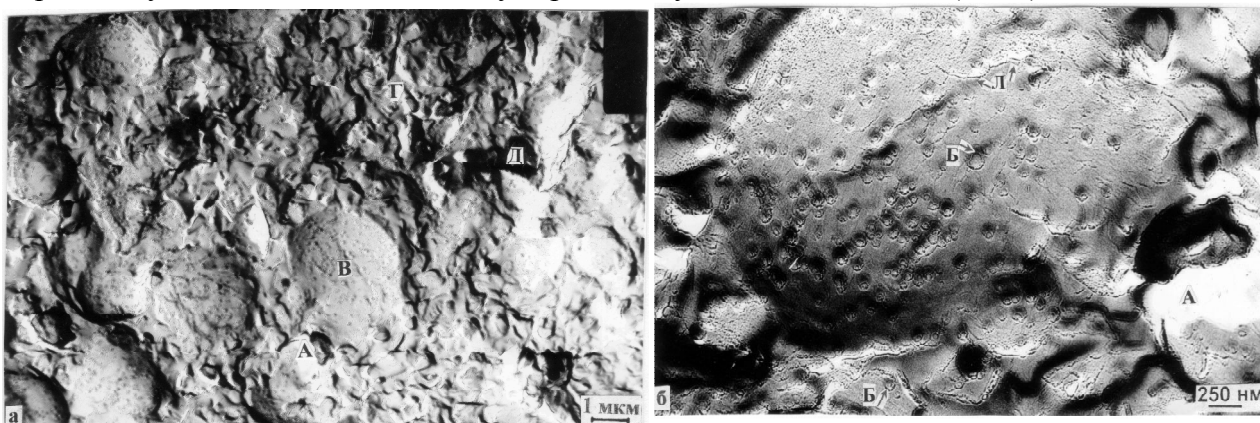


Рис. 1. Мікро- і наноструктура МБ_{св} (а) та її фрагмент – жирова кулька В (б). А – аморфна фаза, Б – бугорок, Г – міжглобулярна область, Л – квазіодновимірний ланцюг із наночастинок води, Д – частинки кріопорошка.

Мікроструктура міжглобулярної області МБ_{св} складається із кристалічних наноагрегатів, що мають форму багатогранників. На знімку зафіксовано елементи наноструктури, що сформувалися в процесі кристалізації в шарі емульсії МБ_{св}: наночастинки водної фази, їх квазіодновимірні ланцюги та бугорки $d \sim 60...100$ нм, наноструктура яких показана на рис. 2. Квазіодновимірні ланцюги формуються на шорстких міжфазних поверхнях поділу, що виникають внаслідок фазових перетворень в безперервній жировій фазі емульсії. Знімок наноструктури квазіодновимірних ланцюгів показує, що міжфазна поверхня поділу має виступи шорсткості висотою 3...6 нм і шириною 18...23 нм. На ній видно тонкий шар (плівку) водної фази, а у впадинах між виступами – формуються нанокраплини водної фази.

Мікроструктура МБ₋₁₈ містить незруйновані жирові кульки $d = 2,0...5,0$ мкм з добре сформованими периферійними кристалічними оболонками, що мають комірчасту наноструктуру (рис. 3). Міжглобулярна структура складається із кристалічних наноагрегатів, сформованих із кристалічних шарів товщиною 10...50 нм, що також мають комірчасту наноструктуру.

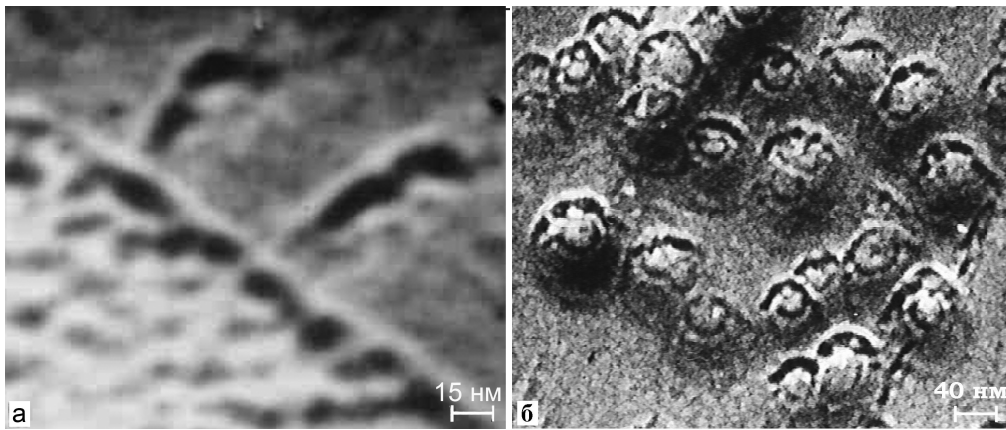


Рис. 2. Фрагменти наноструктури $MB_{св}$ із рис. 1, б: а – шорстка міжфазна поверхня поділу, б - наноструктура бугорків.

Мікроструктура MB_{18} суттєво відрізняється від $МК_{18}$ саме наявністю комірчастої наноструктури на оболонках жирових кульок та агрегатах міжглобулярного простору [8, 9]. Комірки складаються із мономолекулярних кристалічних шарів, і мають випуклу або увігнуту форму. Шари прилаштовуються один до одного за принципом “виступ до впадини”, що зміцнює оболонки жирових кульок та кристалічних агрегатів. Ширина комірок становить 60...100 нм. Поверхневий шар комірок має аморфний стан, а розміщені під ним кристалічні шари також складаються із комірок шириною 8...15 нм за принципом “подібне в подібному”. Це свідчить про ієрархічну співвідпорядкованість наноелементів та фрактальні прояви в процесах формування наноструктури МБ. Комірки мають форму багатогранників, а грані – форму чотирьох-, п’яти- та шестикутників. Чотирикутні грані мають кристали октаедричної форми, п’ятикутні – кристали декаедричної форми, п’ятикутний профіль з вершиною в центрі характерний для кристалів ікосаедричної форми [10]. Розподіл водної фази в наноструктурі MB_{18} суттєво відрізняється від $MB_{св}$. В MB_{18} більша частина вологи розподілена у вигляді наночастинок $d \sim 3...16$ нм, менша – у вигляді тонких плівок на міжфазній поверхні поділу окремих кристалічних шарів. В аморфному шарі найвища концентрація наночастинок вологи $d \sim 3$ нм, на ребрах і вершинах багатогранників – $d \sim 8...16$ нм. Суттєвою особливістю наночастинок, які мають найбільшу величину – $d \sim 12...16$ нм, є те, що вони розміщуються на вершинах багатогранників, а наночастинок $d \sim 8$ нм – на їх ребрах [9].

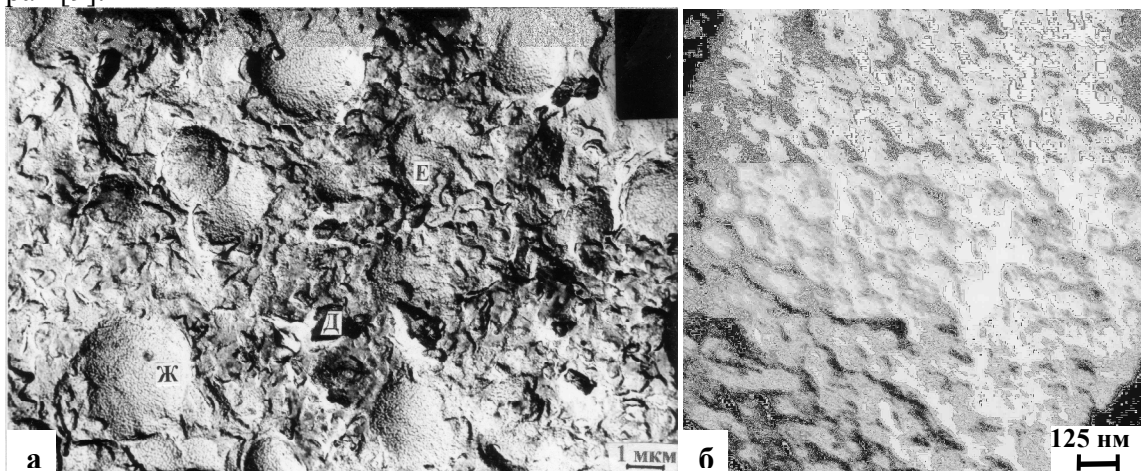


Рис. 3. Мікро- і наноструктура MB_{18} (а) та її фрагмент (б). Ж – жирова кулька з комірчастою наноструктурою, Д – частинка кріопорошка, Е – комірчаста наноструктура міжглобулярної області.

Механізм формування комірчастої наноструктури МБ₋₁₈ пов'язаний із самоорганізацією його наноструктури, яка базується на фазових перетвореннях жиру та впливі на них домішок [10], якими є компоненти кріопорошка, розчиненні у плазмі масла. Відомо, що комірчаста структура виникає при кристалізації розплаву речовин, які забруднені домішками. Із ВПГ жирової фази МБ утворюються зародки центрів кристалізації. В процесі кристалізації відбувається диференціація гліцеридів, найбільш легкоплавкі із них разом з наночастинками розчину складових кріопорошка відтискуються рухомим фронтом кристалізації, внаслідок чого розчинені речовини та ЛПГ накопичуються перед фронтом кристалізації, збагачуючи пограничний шар, що спричинює морфологічні змінення поверхні поділу жирової і водної фаз. Розчинені в плазмі речовини кріопорошка надають твердій фазі в'язкоеластичних властивостей. Взаємодія краплин водної фази з в'язкоеластичною твердою поверхнею жирової фази масла спричинює деформацію поверхні з утворенням бугорків $d \sim 60 \dots 100$ нм та формування на поверхні бугорків концентричних шарів із нанокраплин водної фази. Початковою стадією деформації є розшарування наноструктури МБ з формуванням наночастинок водної фази та їх квазіодновимірних ланцюгів на шорстких міжфазних поверхнях поділу. Виступи шорсткості та частинки водної фази у впадинах на міжфазних поверхнях поділу виразно видно на знімках розгалужених квазіодновимірних ланцюгів та концентричних шарів бугорків (див. рис. 2). Наноструктура бугорків містить концентричні шари із наночастинок води $d = 3 \dots 12$ нм, які сформувалися на шорсткій міжфазній поверхні поділу концентричних кристалічних шарів з виступами шорсткості висотою $4 \dots 8$ нм. В процесі руху фронту кристалізації пограничні шари суміжних бугорків стикаються, що призводить до формування багатограничних комірок і меж їх поділу, на яких накопичуються компоненти розчину кріопорошка та ЛПГ. Таким чином, в процесі формування комірок відбувається фракціонування гліцеридів. Центральна частина комірок сформована із найбільш високоплавких гліцеридів жирової фази. На межах поділу комірок розподіляються найбільш легкоплавкі складові молочного жиру і наночастинки водної фази, а міжфазна поверхня поділу має шорстку з виступами наноструктуру. Дрібні комірки, розміщені всередині більших комірок за принципом “подібне в подібному”, формуються за вищевикладеним механізмом і мають наноструктуру подібну до наноструктури комірок, всередині яких вони сформовані, що вказує на ієрархічну співпорядкованість нанoeлементів і фрактальні прояви при формуванні наноструктури МБ.

Дані досліджень показали, що мікро- і наноструктура зразків МБ_{св}, МБ₋₁₈ суттєво відрізняється від структури аналогічних зразків вершкового масла без добавки, описаної нами в роботах [8, 9]. Елементи наноструктури зразків МБ у $5 \dots 25$ разів менші, ніж в МК.

Подрібнення нанoeлементів структури вершкового масла з кріопорошком із буряка червоного поліпшує структурні і реологічні властивості та консистенцію масла: знижується твердість масла, комплексний модуль зсуву, модулі пружності і втрат, зростає термостійкість масла, зв'язність його структури та здатність структури утримувати рідкий жир. Окрім того, внесення кріопорошку із буряка червоного гальмує мікробіологічні та окислювальні процеси псування масла при його зберіганні, що підвищує функціональні властивості продукту.

За результатами медико-біологічних випробувань та заключення МОЗ України рекомендовано використання вершкового масла з кріопорошком із буряка червоного у лікувально-профілактичному і дієтичному харчуванні.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що внесення невеликих доз кріопорошка із буряка червоного столового змінює мікро- і наноструктуру вершкового масла, спричинює подрібнення її нанoeлементів у $5 \dots 25$ разів, що поліпшує структуру та консистенцію масла і одночасно гальмує мікробіологічні та окислювальні процеси псування масла при зберіганні. Останнє підвищує функціональні властивості продукту.

2. Запропоновано механізм формування комірчастої наноструктури на жирових кульках і в міжглобулярній області з розміром багатограничних комірок до 100 нм, який базується на фазових перетвореннях в жировій фазі масла.

ЛІТЕРАТУРА

1. Филиппов А. Перспективы и особенности использования нанотехнологий в пищевой промышленности / А. Филиппов // ЕС-Россия: сотрудничество в области биотехнологии сельского, лесного хозяйства и пищи, сессия IV: Нанотехнология в пищевой промышленности: мат. IV Междунар. симпозиума 30 авг. – 2 сент. 2007. – Суздаль, 2007.
2. Materials Meeting “NANO end FOOD” (20–21 March 2008) – New York – 2008. – P. 181.
3. Moraru Carment I. Nanotechnology: A new frontier in Food Science. / Carment I. Moraru, Pancharakesan Chithra P., Huand Oingrong et al. // Food Technology. – 2003. – V. 57, № 12. – P. 24–29.
4. Weiss I. Functional Materials in Food Nanotechnology / I. Weiss, P. Takhistov, D. I. Mellements // J. of Food Science. – 2006. – Vol. 71. – № 9 – P. 107–116.
5. Джмухадзе А. Невидимый рынок / А. Джмухадзе // Деловой журнал “Секрет фирмы” – С. 4 – 9.
6. Roco M.C. Nanotechnology Reserch Directions: Vision for Partitioning of Nanotechnology in Next Dekade / M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos. – Dordrecht - Boston -London: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – 294 p.
7. Precht D. Elektronenmikroskopische Untersuchungen die physikalische Struktur von Streichfetten in Butter. 1. Die Mikrostruktur der Fettkugeln / D. Precht, W. Buchheim // Milchwissenschaft. – 1979. – Bd. 34, H. 12. – S. 745–749.
8. Рашевська Т.О. Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури вершкового масла з кріопорошком буряку / Т.О. Рашевська, Г.О. Сімахіна, І.С. Гулий, М.О. Прядко // Наукові праці УДУХТ. – Київ: УДУХТ. – 1998. – № 4. – С. 65–68.
9. Rashevskaya T.A. Identification of Moisture Nanoparticles in the Butter Sub-microstructure / T.A. Rashevskaya, I.S. Gulyi, A.I. Ukrainets et al. // Materials Science and Engineering C. (Elsevier). – 2002. – Vol. 19. – P. 33–35.
10. Rashevskaya T.A. Formation of Gellular Crystalline Sub-microstructure in the Butter with Aditives / T. Rashevskaya, I. Gulyi, M. Nishchenko, S. Liktorovich // Article Materials Research Society. – San Francisco (USA, California). – 2000. – P. 7.1–7.6.