



ПОЛІМОРФІЗМ ГЛІЦЕРИДІВ ЖИРОВОЇ ФАЗИ ВЕРШКОВОГО МАСЛА З КРІОПОРОШКОМ БРУНЬОК ЧОРНОЇ СМОРОДИНИ

Рашевська Т.О., Гулий І.С.

Методом рентгеноструктурного аналізу вивчено вплив добавки кріопорошку бруньок чорної смородини на поліморфні перетворення в жировій фазі вершкового масла. Встановлено, що кріопорошок гальмує перетворення β' - в β -форму, змінює їхнє співвідношення у кристалічній жировій фазі масла.

В УДУХТ розроблено новий вид вершкового масла – з добавкою кріопорошку бруньок чорної смородини [1]. На спосіб його виробництва отримано патенти. Технологію виробництва кріопорошку також розроблено в університеті.

Встановлено, що добавка кріопорошку бруньок чорної смородини поліпшує структуру і консистенцію вершкового масла, формування яких визначається станом жирової і водної фаз.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали [2], що введення кріопорошку бруньок чорної смородини запобігає руйнуванню жирових кульок у процесі маслоутворення, тобто сприяє формуванню зернистої структури вершкового масла. Відмічається також зменшення розмірів кристалічних агрегатів у міжглобулярній структурі вершкового масла з кріопорошком бруньок чорної смородини (МС) порівняно з маслом без добавки – контрольним (МК). Введення кріопорошку змінює механізм руйнування структури від крихкого в МК до в'язкого в МС, що вказує на поліпшення зв'язності структури і пластичності масла.

При дослідженні форм зв'язку води в структурі МС і МК виявлено [3], що добавка кріопорошку бруньок чорної смородини сприяє збільшенню міцності зв'язування води. При цьому кількість адсорбційно зв'язаної вологи в ньому майже у 2 рази вища, ніж у МК, у тому числі кількість вологи мономолекулярних шарів збільшується у 2,7 разу. Формування структури жирової фази вершкового масла визначається, в основному, фазовими перетвореннями тригліцеридів. Теплофізичні дослідження фазових перетворень, проведені нами методом диференціальної скануючої калориметрії, показали, що добавка кріопорошку бруньок чорної смородини уповільнює кристалізацію та диференціацію гліцеридів у кристалічній жировій фазі вершкового масла [4].

На структуру кристалічної фази вершкового масла суттєво впливають поліморфні перетворення гліцеридів [5].

Мета даної роботи – вивчення впливу добавки кріопорошку бруньок чорної смородини на якісні та кількісні поліморфні перетворення тригліцеридів жирової фази вершкового масла.

Незважаючи на різноманітність хімічного складу вуглеводневих ланцюгів жирних кислот, тригліцериди молочного жиру за молекулярною структурою мають подібні форми. Метастабільна α -форма має гексагональні кристали з пухкою структурою, β' -форма – орторомбічні кристали, а β -форма – триклинні [6]. Поліморфні форми можуть переходити одна в одну, але цей перехід монотропний, тобто проходить тільки в одному напрямку $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$. Поряд із трьома основними поліморфними формами зустрічаються їхні метастабільні видозміни. Так, ще до появи α -форми з'являється суб α -форма. Між α і β' - та β -формами, а також між β -формами з'являються нові модифікації. При швидкому охолодженні розплаву молочного жиру до 3...4°C викристалізовується α -форма з чітким максимумом малих інтервалів



0,410...0,415 нм, а в області 0,450...0,460 нм спостерігається розмитий недиференційований максимум, який вказує на наявність слідів β -форми досить легкоплавкої групи гліцеридів. Термостатування жиру протягом 1, 10, 30 діб при 3...4°C сприяє завершенню поліморфних перетворень $\alpha \rightarrow \beta'$ -форму з утворенням чітких максимумів β' -форми малих інтервалів 0,420...0,425 нм та 0,380...0,382 нм. У суміші тригліцеридів із різною довжиною вуглеводневих ланцюгів стабілізується орторомбічна структура у вигляді декількох β' -форм, що пов'язано з утрудненням поліморфних перетворень $\beta' \rightarrow \beta$. Поверхнево-активні речовини перешкоджають поліморфним перетворенням гліцеридів у β -форму. Триклинна структура гліцеридів β -форми термодинамічно найбільш стабільна, але існує думка, що перехід гліцеридів у β -форму погіршує якість продукту.

Незважаючи на те, що поліморфні перетворення гліцеридів молочного та інших жирів вивчалися багатьма вченими, в процесі досліджень проводилась тільки ідентифікація поліморфних форм, а їхній вміст не вивчався.

Нами вперше проведено кількісне визначення поліморфних форм тригліцеридів у кристалічній жировій фазі вершкового масла [6]. Розроблена методика кількісного визначення поліморфних форм за дифрактограмами ширококутових рентгеноструктурних досліджень масла, які дають можливість виділити вклад кристалічного розсіювання [7].

Методика основана на тому, що дифрактограма вершкового масла є суперпозицією двох вкладів – кристалічної та аморфної частки жирової фази. Із дифрактограми за методикою [6] було окремо виділено спектр кристалічної жирової фази масла, на якому досить чітко проявились максимуми поліморфних форм тригліцеридів. Спектри кристалічної жирової фази були апроксимовані кривими Лоренца, за якими визначався відсотковий вміст кожної поліморфної форми [6].

У даній роботі викладено результати досліджень зразків поліморфних перетворень гліцеридів у кристалічній жировій фазі МС. Для визначення відсоткового вмісту поліморфних форм гліцеридів у формуванні кристалічної структури МС використано розроблену нами методику [6].

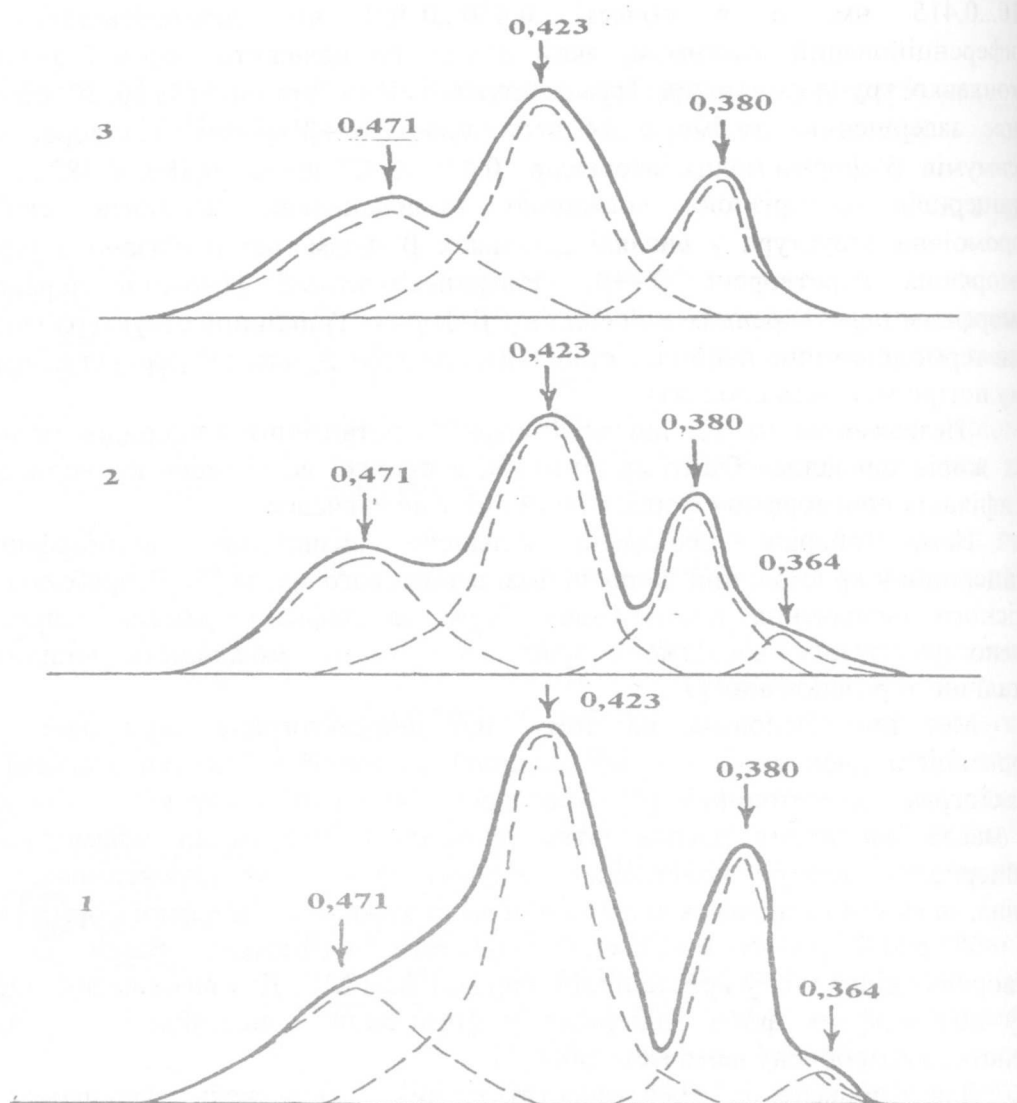
Для проведення рентгеноструктурних досліджень вершкового масла використано дифрактометр ДРОН-2,0 (Cu-K α -випромінювання з Ni-фільтром у первинному промені). Дослідження проводилися в режимі автоматичного крокового сканування сцинтиляційного детектора. Використано рентгеноскопічну схему Дебая–Шеррера ("на проходження"), для чого в стандартну рентгенооптичну схему було внесено зміни [8]. Така схема дозволяє отримати якісні дифрактограми, які дозволяють провести кількісні визначення поліморфних форм за методикою [6].

Зразки МС та МК досліджувалися після їхнього зберігання при температурі 5 і 0°C протягом від 10 до 60 діб та при -18°C протягом 6 місяців. Масло було вироблено способом перетворення високожирних вершків. Волога в обох видах масла становила 25 %.

Зразки масла для дослідження поміщались в спеціально виготовлену кювету. Дифрактограми записувались при 15°C. Малі інтервали d кристалічної структури записувались в області кутів розсіювання 2θ (10...35°).

На рисунку 1 показано виділені із дифрактограм спектри кристалічної жирової фази зразків МК, які зберігались при температурах 5, 0 і мінус 18°C.

Форма кривих показує, що в кристалічній фазі усіх зразків МК найінтенсивнішими є максимуми малих інтервалів 0,380 і 0,423 нм, які відповідають поліморфній β' -формі.



1 - 5°C; 2 - 0°C; 3 - мінус 18°C.

Рисунок 1 – Спектри кристалічної фази зразків вершкового масла без добавки (контрольного) після зберігання

Із рисунка видно, що з підвищенням температури зберігання МК інтенсивність максимумів β' -форми збільшується. Одночасно зменшується їхня дифузність. Слід зазначити, що інтенсивність максимуму 0,423 нм збільшується сильніше, ніж максимуму 0,380 нм. Відсотковий вміст β' -форми з максимумом 0,423 нм у кристалічній фазі МК, що зберігалася при 5 і -18°C, мало розрізнялись (таблиця 1). Ми вважаємо, що в процесі тривалого зберігання масла при -18°C β' -форма формується за рахунок найбільш легкоплавких гліцеридів, які при температурі зберігання 5°C знаходяться в рідкому аморфному стані. Це підтверджується результатами досліджень фазових перетворень в структурі жиру зразків МК, проведених методом ДСК [4], які показали збільшення вмісту легкоплавких гліцеридів у кристалічній фазі МК при -18°C.

При температурі зберігання 0°C вміст гліцеридів β' -форми з максимумами 0,423 нм менший на 8,7 та 7,9 %, ніж при температурі -18°C, що вказує на гальмування процесу утворення цієї форми при зниженні температури і зменшенні тривалості



зберігання. Одночасно можна зазначити, що температура 0°C більшою мірою сприяє формуванню в кристалічній фазі масла гліцеридів β' -форми з максимумом 0,380 нм, що, певно, пов'язано з кристалізацією середньоплавких та частково легкоплавких гліцеридів. Вміст гліцеридів β' -форми з максимумом 0,380 нм в МК, що зберігалось при 0°C, вищий, ніж у МК, що зберігалось при 5 та -18°C, на 10,9 і 8,7 % відповідно.

Вищий вміст β' -форми з максимумом 0,380 нм у кристалічній фазі МК, що зберігалось при -18°C, порівняно із МК з температурою зберігання 5°C, пов'язаний із кристалізацією найбільш легкоплавких гліцеридів.

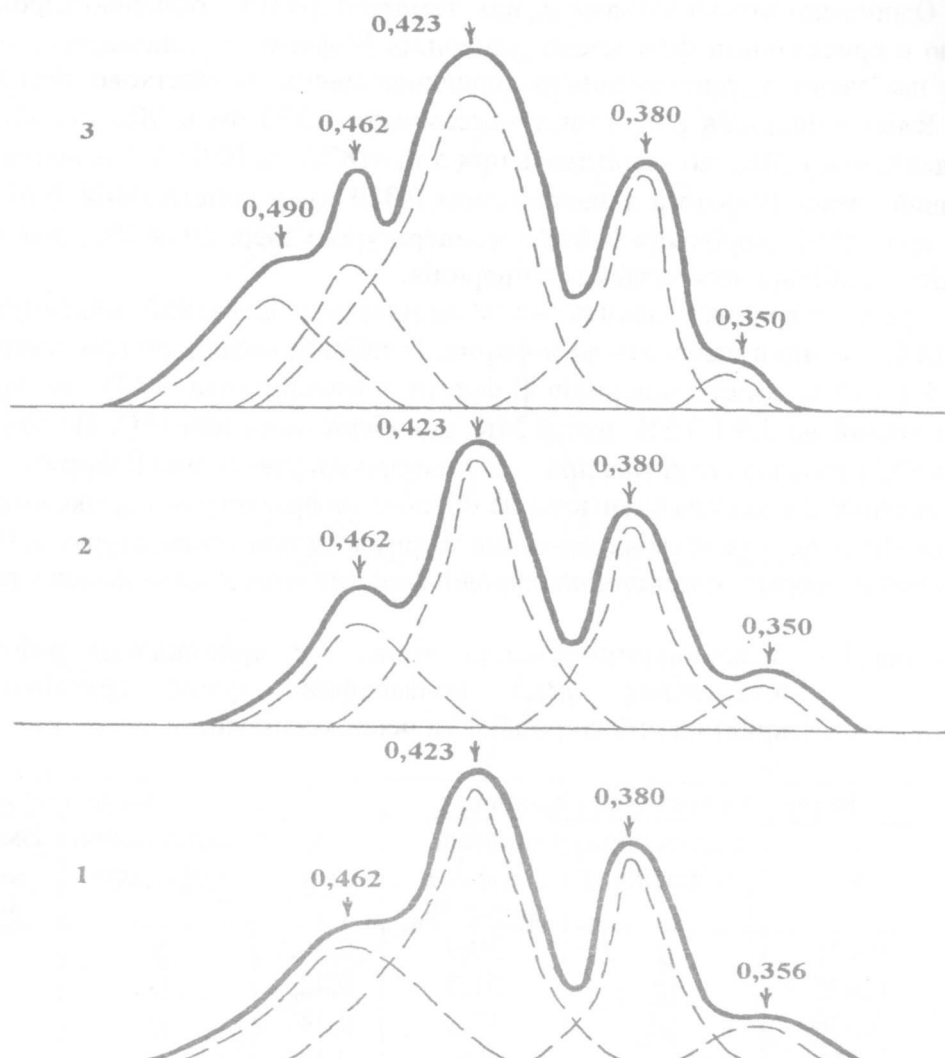
На усіх кривих досить чітко виділяється дифузний максимум малих інтервалів 0,471 нм, який належить до β -форми. Із таблиці видно, що при температурах зберігання 5 і -18°C вміст гліцеридів β -форми з максимумом 0,471 нм практично однаковий і вищий на 3,9 і 3,5%, ніж у МК, що зберігалось при 0°C. Це означає, що температура 5°C і тривала витримка при -18°C сприяють утворенню β -форми.

На рисунку 2 наведена комп'ютерна обробка дифрактограм вершкового масла з кріопорошком бруньок чорної смородини, яке зберігалось при температурах 5, 0 – 18°C. Вміст поліморфних форм у кристалічній жировій фазі цих зразків наводиться в таблиці 1.

Таблиця 1 – Міжплощинні відстані, віднесення кристалічних рефлексів та відсотковий вміст поліморфних форм тригліцеридів у кристалічній жировій фазі вершкового масла

Температура зберігання, °C	Вершкове масло без добавок			Вершкове масло з МС		
	d, нм	Віднесення рефлексів	місцополіморфних форм, %	d, нм	Віднесення рефлексів	Вміст поліморфних форм, %
5	0,471	β	29,9	0,462	β	21,2
	0,423	β'	51,3	0,423	β'	49,3
	0,380	β'	17,2	0,380	β'	27,1
	0,364	β	1,6	0,356	sub α	2,4
0	0,471	β	26,0	0,462	β	15,9
	0,423	β'	43,2	0,423	β'	47,3
	0,380	β'	28,1	0,380	β'	33,5
	0,364	β	2,7	0,350	β	3,3
-18	-	-	-	0,490	псевдо β'	16,7
	0,471	β	29,5	0,462	β	17,6
	0,423	β'	51,1	0,423	β'	43,0
	0,380	β'	19,4	0,380	β'	20,0
	-	-	-	0,350	β	2,7

На дифрактограмі зразка МС, що зберігався при 5°C, проявилось чотири виразні максимуми : 0,423 нм і 0,380 нм, що належать гліцеридам β' -форми; 0,462 нм – гліцеридам β -форми. Вміст β' -форми з максимумом 0,423 нм у зразку МС на 2,0 % менший, а з максимумом 0,380 нм на 9,9 % більший, ніж у аналогічному зразку МК. Вміст β -форми в МС менший на 10,3 %, ніж у МК. Дифузний максимум 0,356 нм належить гліцеридам sub α -форми. Їхній вміст у кристалічному жирі МС невеликий і становить 2,4%. Наявність sub α -форми та менший вміст β -форми вказує на уповільнення поліморфних переходів в МС, порівняно з МК.



1 - 5°C; 2 - 0°C; 3 - мінус 18°C.

Рисунок 2 – Спектри кристалічної жирової фази зразків вершкового масла з кріопорошком бруньок чорної смородини

На дифрактограмі МС, що зберігалася при 0°C, видно також чотири максимуми. Вміст гліцеридів β' -форми з максимумом 0,423 нм в цьому зразку на 2 % менший, а з максимумом 0,380 нм на 6,4 % більший, ніж у зразку МС, що зберігався при 5°C. Велика група гліцеридів β -форми представлена максимумом 0,462 нм. Дифузний максимум 0,350 нм на спектрі можна віднести до β -форми гліцеридів. Загальний вміст β -форми в МС, що зберігалось при 0°C, на 6,7 % нижчий, ніж після зберігання при температурі 5°C.

Порівняння спектрів зразків МС і МК, які зберігалися при 0°C, показують, що у МС вищий вміст гліцеридів β' -форми обох максимумів: 0,423 нм на 3,17 %, 0,38 нм на 5,4 %. Вміст β -форми в МС на 9,5 % менший, ніж у МК.

При тривалому зберіганні МС при -18°C на дифрактограмах проявилось п'ять максимумів: 0,423 нм і 0,380 нм, що відносяться до гліцеридів β' -форми, а 0,462 нм і 0,350 нм – до β -форми та дифузний максимум 0,490 нм, який можна віднести до псевдо β' -форми [10]. Вміст гліцеридів β' -форми максимуму 0,423 нм менший, ніж у



зразках, що зберігалися при 5 і 0°C, – на 6,3 та 4,3 %, з максимумом 0,380 нм – на 7,1 та 13,5 % відповідно. Дифузний максимум 0,350 нм, як уже зазначалось, належить до β -форми. Вміст його гліцеридів становить 2,8 %.

Із порівняння спектрів зразків МС і МК, які зберігалися при –18°C, видно, що вміст гліцеридів β' -форми з максимумом 0,423 нм в МК вищий на 8,1 %, а з максимумом 0,380 нм практично не розрізняється. Зсув максимуму β -форми в зразках МС відносно зразків МК (від 0,462 до 0,471 нм) пов'язаний, певно, з різницею в якісному складі груп гліцеридів цих максимумів. У кристалічній фазі МС максимум 0,462 нм характеризується більш вузькою групою гліцеридів, на що вказує його форма та менша ширина лоренсіани. Це підтверджується меншим вмістом β -форми в МС, порівняно з МК, на 10,1 % та появою дифузного максимуму 0,490 нм, що свідчить про більш гетерогенний склад гліцеридів β' -форми в максимумі.

На основі викладеного можна зробити висновок, що внесення кріопорошку бруньок чорної смородини гальмує поліморфні перетворення в кристалічній жировій фазі вершкового масла, у зв'язку з чим у зразках МС порівняно з МК, вміст гліцеридів β' -форми збільшується, а β -форми зменшується. Слід зазначити, що даний висновок добре узгоджується з результатами інших досліджень [9] про здатність поверхнево-активних речовин гальмувати в жирах поліморфні перетворення гліцеридів у β -форму. Автори також вказують, що утворення β -форми погіршує якість продукту. Внесення кріопорошку бруньок чорної смородини гальмує утворення β -форми, що сприяє формуванню пластичної консистенції вершкового масла.

Список літератури

1. Рашевська Т.О., Прядко М.О., Гулий І.С. Новий вид вершкового масла з кріопорошком бруньок смородини //Розвиток масового харчування, готельного господарства і туризму в умовах ринкових відносин: Тез. допов. міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: 1994. –С.45-46.
2. Рашевська Т.О.Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури вершкового масла з кріопорошком бруньок чорної смородини //Вісник ХДПУ. Збірник наукових праць. Випуск 90. –1999. – №2. –С.6-10.
3. Рашевська Т.О. Стан води у вершковому маслі з добавкою кріопорошку бруньок чорної смородини // Наук. праці УДУХТ. – 1998. – №4. – С.113-115.
4. Рашевська Т.О. Процеси фазових перетворень гліцеридів у кристалічній структурі вершкового масла з добавкою кріопорошку бруньок чорної смородини //Обладнання та технології харчових виробництв. Тематичний збірник наукових праць. Вип. 4. – Т. 2. –Донецьк: ДонДУЕТ. – 2000. –С.37-38.
5. Вергелесов В.М. Влияние полиморфизма в молочном жире на структуру сливочного масла // Известия вузов. Пищевая технология. –1962. –№4. –С. 59-64.
6. Рашевська Т.О., Гулий І.С., Гойко І.Ю. Вплив добавки інуліну на поліморфні перетворення тригліцеридів у структурі вершкового масла //Харчова промисловість. –2000. –Вип. 45. –С. 132-141.
7. Рентгенографические методы исследования полиморфных систем / Ю.С.Липатов, В.В.Шилов, Ю.П.Гомза, Н.Е.Кругляк. –К.: Наук. думка, 1982. –295 с.
8. Особливості застосування рентгенівського експерименту до структурних досліджень масложирових систем /Т.О.Рашевська, І.С.Гулий, Г.О.Сімахіна та ін. // Наукові праці УДУХТ. –1998. –№4. –С.51-54.
9. Garti N. Aronhime I.S., Sarig S. The role of chain length and an emulsifier on the polymorphism of mixtures of triglycerides // J. Am. Oil Chem. Soc. –1989. –№6. –1085-1089.