

PACS numbers: 81.07.Nb, 81.16.Fg, 82.70.Kj, 83.80.Hj, 83.80.Ya, 87.64.Ee, 87.85.Rs

Наноструктура и свойства функциональных видов сливочного масла с растительными добавками

Т. А. Рашевская, С. В. Иванов

*Национальный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68,
01601, ГСП, Киев, Украина*

Методом электронной сканирующей микроскопии впервые изучена наноструктура сливочного масла. Изучены функциональные виды масла с растительными пищевыми добавками — полисахаридами пектином и инулином. Установлено, что они оказывают многофункциональное воздействие на сливочное масло: придают ему лечебно-профилактические и диетические свойства, влияют на формирование наноструктуры масла, улучшают его качество — показатели структуры, консистенции и хранимостепособности масла, что повышает его биологические и функциональные свойства. Впервые выявлено влияние наноструктуры сливочного масла на его качество и торможение микробиологических и окислительных процессов при хранении. Внесение пектина и инулина способствует уменьшению величины элементов наноструктуры сливочного масла в 5–25 раз. На морфологию и архитектуру элементов наноструктуры сливочного масла влияет природа и свойства внесённой добавки. Полученные результаты показали, что растительные пищевые добавки, содержащие поверхностно-активные вещества и обладающие полифункциональными свойствами, целесообразно использовать для управления формированием наноструктуры сливочного масла и, соответственно, повышения его качества, функциональных свойств и хранимостепособности.

Методом електронної сканівної мікроскопії вперше вивчено наноструктуру вершкового масла з рослинними харчовими добавками — полісахаридами пектином і інуліном. Установлено, що вони мають багатофункціональну дію на вершкове масло: надають йому лікувально-профілактичні та дієтичні властивості, впливають на формування наноструктури масла, поліпшують його якість — показники структури і консистенції та здатність до зберігання, що підвищує біологічні і функціональні властивості масла. Вперше виявлено вплив наноструктури вершкового масла на його якість і гальмування микробиологічних і окиснювальних процесів при зберіганні. Внесення пектину й інуліну спричинює зменшення величини елементів наноструктури вершкового масла в 5–25 разів. На морфологію і

архітектуру елементів наноструктури вершкового масла впливають природа і властивості внесеної добавки. Одержані результати показали, що рослинні харчові добавки, що містять поверхнево-активні речовини і мають поліфункціональні властивості, доцільно використовувати для керування формуванням наноструктури вершкового масла та, відповідно, підвищення його якості, функціональних властивостей і здатності до зберігання.

The nanostructure of butter is studied, for the first time, using the scanning electron microscopy. The functional types of butter with plant additives such as pectin and inulin polysaccharides are studied. As revealed, they have a multifunctional effect, namely, add therapeutic and preventive properties to butter, affect the formation of its nanostructure, and improve the butter quality, i.e. structure and consistency and storage stability. It increases biological and functional properties of butter. The effect of butter nanostructure on the inhibition of microbial and oxidative processes during the storage is revealed for the first time. The introduction of pectin and inulin stimulates 5–25 times decrease of size of the butter elements. The nature and properties of the introduced additives affect morphology and architecture of butter nanostructure elements. The results of investigations show that plant additives with multifunctional properties should be used to control the butter nanostructure formation, improving its quality and storage stability.

Ключевые слова: сливочное масло, пектин, инулин, наноструктура, консистенция, хранимоспособность, микробиологические и окислительные свойства.

(Получено 29 июня 2011 г.; после доработки — 25 ноября 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений современного развития пищевой индустрии в развитых странах мира является создание функциональных продуктов, направленных на предотвращение заболеваний населения. Статистика экономически развитых стран свидетельствует о том, что около 70% всех заболеваний прямо или косвенно связаны с нарушением питания.

На сегодня концепция здорового питания отображает последние направления развития пищевой индустрии. Учитывая неблагоприятную экологическую обстановку в Украине, в данное время актуальной проблемой является создание функциональных продуктов с оздоровительными, лечебно-профилактическими и иммуномодулирующими свойствами.

На 25-м и 26-м Международных молочных конгрессах основное внимание уделялось созданию функциональных продуктов и разработке их концепции, которая включает такие основные положения: обогащение продуктов функциональными компонентами

должно иметь пищевое и медицинское обоснование; при выполнении технологических процессов не должна теряться пищевая ценность продукта и вносимого компонента; при создании функциональных молочных продуктов необходимо учитывать характер и специфику национальной кухни и привычных для населения страны продуктов; молочные продукты могут быть отнесены к классу функциональных только Министерством здравоохранения страны по результатам клинических испытаний.

Сливочное масло воспринимается как диетический продукт и занимает значительное место в питании населения Украины и других стран, входит в пищевой рацион учреждений здравоохранения и детских заведений. Исследования последних лет, выполненные в научных центрах развитых стран, показали [1], что молочный жир содержит компоненты, которые тормозят возникновение и развитие ряда болезней, в том числе опухолей. Вышеизложенное свидетельствует об актуальности создания функциональных видов сливочного масла.

В последние годы ведущие ученые мира создание функциональных продуктов связывают с нанонаукой и нанотехнологией. Нанонауку определяют как совокупность знаний о свойствах веществ в наноразмерном диапазоне, а нанотехнологию — как умение целенаправленно создавать наноструктуру материалов с заранее заданными свойствами [2], которые регулируются в наноразмерном диапазоне. Поэтому изучение формирования наноструктуры сливочного масла на сегодня особенно актуально. Реализация нанотехнологий требует глубоких знаний о функционировании сложных наноструктурных систем, к каким относится сливочное масло, и процессов их молекулярной самоорганизации.

В данное время пристальное внимание ученых медиков и пищевиков обращено на использование добавок из растительного сырья, имеющих оздоровительные и лечебно-профилактические свойства. Это указывает на целесообразность их использования при разработке функциональных видов сливочного масла.

Цель работы — изучение наноструктуры функциональных видов сливочного масла с растительными пищевыми добавками и её влияния на структуру, консистенцию и хранимоспособность сливочного масла.

Нами разработан ассортимент функциональных видов сливочного масла с растительными пищевыми добавками: полисахаридами пектином и инулином, криопорошками из свеклы красной столовой, моркови, топинамбура, бананов и почек черной смородины. В работе изложены результаты исследований следующих видов сливочного масла: «Селянское» без добавок (контроль) (МК), с яблочным пектином «Пектиновое» (МП) и инулином «Иммунное» (МИ), выработанных способом преобразования высокожирных сливок. Содержание

влаги в исследованных образцах масла составляло 25%.

Методом факторного математического моделирования определяли оптимальную дозу внесения добавок в масло: в МП вносили 0,4% пектина, в МИ — 3% инулина [3].

В производстве лечебно-профилактических продуктов, фармакологии и медицине широко используют пектин, имеющий ценные биологические свойства, из них наиболее известно антибактерицидное действие. Пектин используют для изготовления антисептиков, препаратов для остановки кровотечения, для лечения пищеварительного тракта, язвы желудка, слизистой полости рта, заживления ран и ожогов, при дизентерии. Пектин эффективен при лечении и профилактике атеросклероза. Пектиносодержащие продукты включают в диету в условиях радиоактивного загрязнения и при острой лучевой болезни. Особенно ценным свойством пектиновых веществ является их комплексообразующая способность. Образую комплексы, пектин быстро выводит из организма токсические, тяжелые и радиоактивные вещества.

Благодаря ценным биологическим свойствам, пектин относится к незаменимым веществам в производстве пищевых продуктов профилактического и лечебного назначения. Желеобразующие, эмульгирующие, пенообразующие и комплексообразующие свойства пектина обуславливают широкое его применение в пищевой промышленности.

В последнее время внимание привлекает полисахарид инулин, который входит в состав многих съедобных и лечебных растений. Создание пищевых продуктов и препаратов, содержащих инулин, во многих странах является одним из приоритетных направлений пищевой промышленности и медицины. Как биологически активную добавку лечебного и профилактического питания инулин рекомендовано применять при следующих заболеваниях: сахарном диабете, ожирении, атеросклерозе, ишемической болезни сердца, остеохондрозе, почечнокаменной и желчнокаменной болезнях, иммунодефиците, при контакте с радионуклидами. Общеоздоровительный эффект инулина связан с его иммуномодулирующими свойствами, антибактериальным действием, антиканцерогенными свойствами, способностью выводить токсины из организма и улучшать усвоение витаминов и микроэлементов. Благодаря вышеизложенным свойствам, инулин находит применение в медицине и пищевой промышленности.

На основании клинических испытаний, выполненных в клиническом отделении биоактивных веществ института микробиологии и вирусологии НАНУ совместно с клиникой Института экологии и токсикологии им. М. И. Медведа и заключения Министерства здравоохранения, разработанные виды сливочного масла рекомендовано использовать в составе лечебно-профилактического и диетиче-

ского питания [4, 5], масло с пектином — также при заболевании желудка и кишечника, с инулином — при заболевании сахарным диабетом. Оба вида масла имеют общеукрепляющие, адаптогенные, иммуномодулирующие свойства, положительно влияют на состояние иммунной системы, углеводный и липидный обмен, рекомендовано их употребление в экологически неблагоприятных условиях окружающей среды по содержанию антропогенных токсических веществ и радионуклидов. Они являются активными антиоксидантами и имеют радиозащитные свойства.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микро- и наноструктуру сливочного масла исследовали методом электронной сканирующей микроскопии, изложенным в работе [6], использовали сканирующий электронный микроскоп EM-410 фирмы Филипс для подготовки образцов сливочного масла к исследованию использовали замораживающе-разламывающую технику, позволяющую фиксировать истинную структуру сливочного масла [6]. Структуру масла фиксировали при температуре его хранения. Исследовали образцы свежееизготовленного масла (МК_{св}, МП_{св}, МИ_{св}) и после их хранения при температуре минус 18°C в течение шести месяцев (МК₋₁₈, МП₋₁₈, МИ₋₁₈). Исследовали основные показатели консистенции и структуры сливочного масла: термоустойчивость при 30°C, связность структуры, способность структуры удерживать жидкую фазу жира при 25°C, степень разрушения и восстанавливаемость структуры, использовали стандартные методики [7], твердость масла определяли методом пенетрации [8]. Микробиологические исследования масла выполняли согласно инструкции по микробиологическому контролю на предприятиях молочной промышленности.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования показали, что микроструктура свежееизготовленного сливочного масла без добавки состоит из непрерывной жировой фазы, в которой диспергированы капли плазмы диаметром $d \approx 1-10$ мкм и распределены одинокие и частично разрушенные жировые шарики $d \approx 1,5-3,5$ мкм (рис. 1). Межглобулярная структура содержит множество кристаллических слоев величиной 1000–2600 нм, высотой 30–100 нм, которые состоят из мономолекулярных глицеридных слоев толщиной ≈ 5 нм. Из отдельных кристаллических слоев сформировались кристаллические агрегаты.

Поверхностные слои жировых шариков, кристаллических слоев и

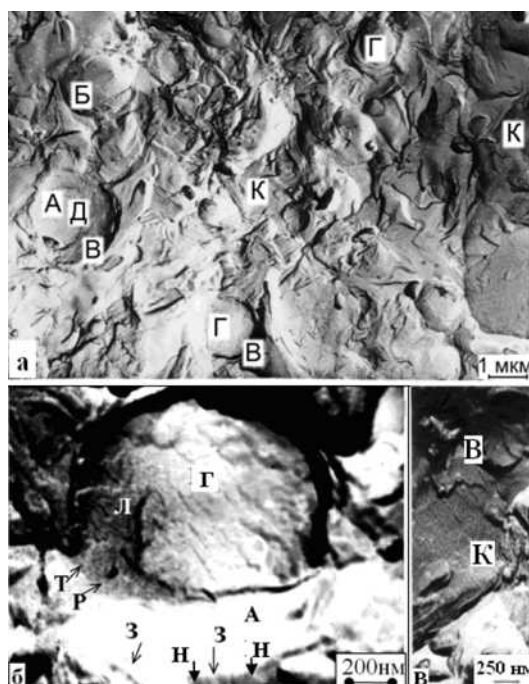


Рис. 1. Микро- и наноструктура МК_{св} (а) и их фрагменты (б, в): Б, Г, Д — жировые шарики, Н — нанокпилляры, Л — ламели, З — шероховатая поверхность разлома, П — нанобугорки, Т — трубчатые нанокристаллы, К — кристаллический слой, В — прослойки водной фазы.

агрегатов состоят из аморфной жировой фазы, в которой формируется ячеистая наноструктура, что просматривается на поверхности жирового шарика Г (рис. 1, б). Кристаллические слои имеют различную наноструктуру — ламельную, сформированную чередующимися ламелями из кристаллических нанозерен глицеридов $d \cong 5-10$ нм и наночастиц влаги $d \cong 3-10$ нм, или из слоистых трубчатых нанокристаллов. Границы раздела фаз, кристаллических слоев и агрегатов имеют шероховатую поверхность с прослойкой водной фазы в виде нанопленок или наноккапель между выступами шероховатости и в нанопорах жировой фазы масла. Наличие нанопор в структуре молочного жира выявлено впервые нами локально-чувствительным методом электронно-позитронной аннигиляции [9].

Из нанопор параллельных кристаллических слоев формируются нанокпилляры Н, по которым диффундирует водная фаза, что доказывает ее непрерывность в сливочном масле на наноуровне.

При температуре хранения сливочного масла -18°C формируется чрезвычайно слоистая наноструктура (рис. 2), что связано с ее самоорганизацией. Механизм самоорганизации основан на фазовых пре-

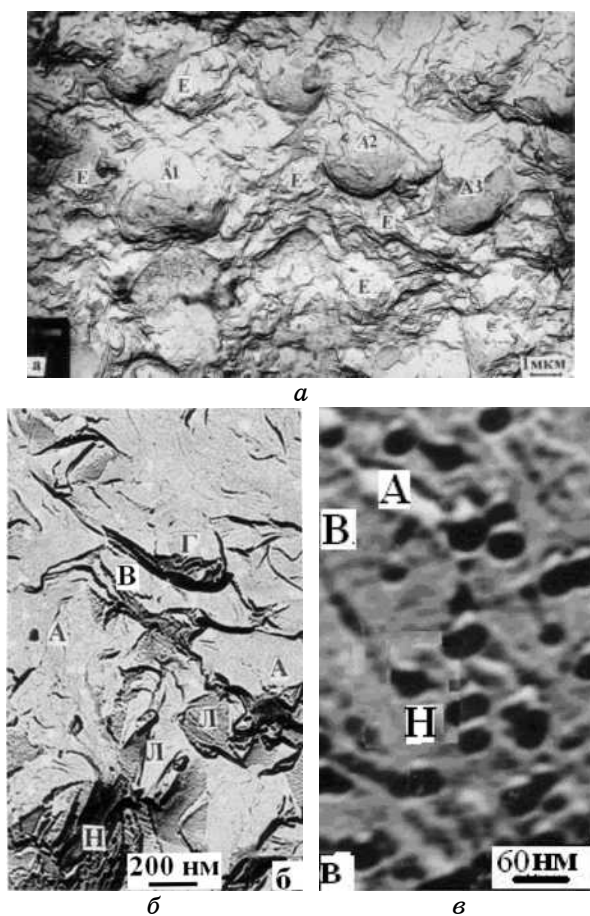


Рис. 2. Микро- и наноструктура МК₋₁₈ (а) и их фрагменты (б, в): А1, А2, А3 — жировые шарики, Е — кристаллические агрегаты, Г — терраса, В — шероховатая поверхность раздела, А — аморфный слой, Л — ламели, Н — нанокapли влаги.

вращениях в жире: дискретной кристаллизации легкоплавких глицеридов, перераспределении глицеридов в твердой аморфной и кристаллической фазах, полиморфных превращениях глицеридов. Поверхность жировых шариков, агрегатов и наноблоков имеет аморфно-кристаллический слой. Между кристаллическими слоями формируются прослойки из нанокapель влаги $d \cong 3-50$ нм. Величина диаметра нанокapель уменьшается по мере удаления прослоек от начального слоя формирования агрегатов и наноблоков, т.е. с увеличением легкоплавкости глицеридов, образующих кристаллические слои.

Для более глубокого понимания влияния полисахаридов пектина и инулина на формирование структуры сливочного масла изучена мик-

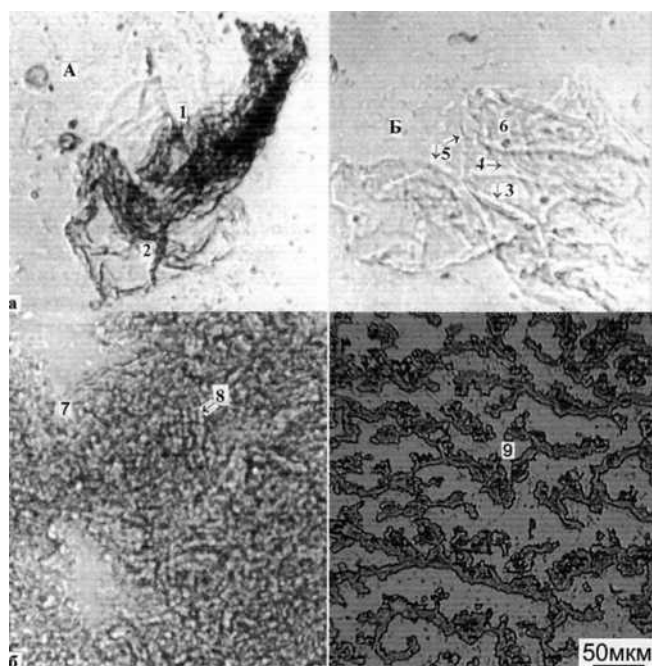


Рис. 3. Микроструктура водных растворов полисахаридов: *а* — пектина (А, Б — высокомолекулярные агрегаты, 1 — микрофибриллы, 2 — скрученные микрофибриллы, 3 — параллельные нитчатые волокна микрофибрилл, 4 — разветвления фибрилл, 5, 6 — крупная и мелкая сетчатая структура соответственно); *б* — инулина (7 — сферическая структура, 8 — начало формирования дендритов, 9 — дендритная структура).

роструктура их водных растворов, которая представлена на рис. 3.

Из рисунка 3, *а* видно, что вследствие межмолекулярного взаимодействия составляющих пектина в его водном растворе образуются высокомолекулярные агрегаты. Сложный и неоднородный гетерополисахаридный характер пектина и наличие связей двух типов (химических и водородных) приводит к разным конформациям макромолекул пектина и обуславливает формирование высокомолекулярных агрегатов с разной микроструктурой. Структура и механизм формирования агрегатов в растворе описано нами в работе [10]. По данным микроструктурных исследований установлено, что в водном растворе пектина образуются агрегаты, имеющие различные типы надмолекулярных структур: нитчатую, фибриллярную и сетчатую, из которых формируется трехмерная микроструктура высокомолекулярных агрегатов, а в межагрегатном пространстве — мелкие структуры различной формы.

Микроструктура водного раствора инулина ранее не изучалась. Со снимка рис. 3, *б* видно, что в растворе инулина первоначально

формируется глобулярная структура, состоящая из множества сферических частиц диаметром 5–10 мкм. В дальнейшем, через 4–8 ч, из глобулярной формируется дендритная структура, включающая капли воды диаметром до 5 мкм, что указывает на ее трехмерность.

Таким образом, из данных исследований видно, что микроструктура водных растворов полисахаридов пектина и инулина существенно различается.

Электронно-микроскопические исследования функциональных видов сливочного масла с пектином и инулином показали, что на формирование наноструктуры масла, морфологию и архитектуру ее наноэлементов влияет природа и свойства внесенной добавки. Внесение пектина существенно изменяет структуру сливочного масла, что отчетливо видно на снимках микро- и наноструктуры свежесготовленного сливочного масла с пектином (рис. 4). В МП_{св} относительно МК_{св} увеличивается число и величина жировых шариков, что связано с образованием на их поверхности пектино-липидных оболочек. Пектино-липидные слои оболочек состоят из пластинчатых нанокристаллов, в основном, ромбической формы с размерами сторон 8–10 нм и наночастицами влаги на шероховатых границах их раздела (рис. 4, в). Межглобулярная наноструктура состоит из трехмерных многогранных, сферических и цилиндрических агрегатов и наноблоков величиной 100–800 нм (рис. 4, б), которые

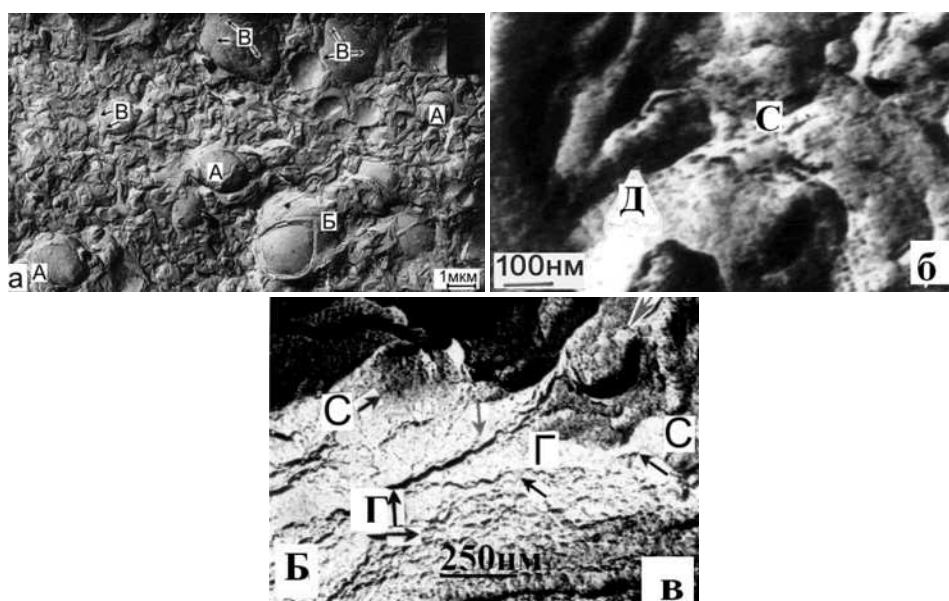


Рис. 4. Микро- и наноструктура МП_{св}: А, Б, В — жировые шарики, Д — агрегат с пектино-липидной оболочкой, С — нанобугорок, Г — поверхность разлома.



Рис. 5. Микро- и наноструктура МП₋₁₈ (а). Жировые шарики: А — с аморфно-кристаллическим слоем на поверхности оболочки, Б — с кратером, В — с фрагментом оболочки жирового шарика, Г — ячейки из кристаллических нанозерен, которые отделились при разломе, Д — кристаллические нанозерна в межглобулярной структуре, Е — наноблок.

сформировались на основе мелкоячеистой сетчатой трехмерной структуры раствора пектина в плазме масла, что способствует уменьшению величины элементов структуры МП_{св} относительно МК_{св} в 5–25 раз. Формирование нанобугорков на оболочках жировых шариков и агрегатов свидетельствует об эластичности пектино-липидных слоев. В межглобулярной наноструктуре МП₋₁₈ (рис. 5) сформировались пектино-липидные слои толщиной 10–40 нм, которые можно отнести к жидкокристаллическим системам со структурной организацией смектических фаз.

Она содержит кристаллические нанозерна $d \cong 40\text{--}60$ нм и агрегаты, имеющие форму низкого цилиндра с диаметром основания 200–280 нм и слоем адсорбционно связанной влаги на боковой поверхности, а также отдельные наноглобулы $d \cong 60\text{--}150$ нм, выделившиеся из жировых шариков, внутри которых они образовались, выделение наноглобул из жировых шариков В видно на рис. 4, а.

Микроструктура МИ_{св} по сравнению с МК_{св} содержит большее количество неразрушенных и поврежденных жировых шариков, их $d \cong 1,2\text{--}4,5$ мкм (рис. 6).

Величина жировых шариков в МИ_{св} больше, чем в МК_{св}, что объясняется увеличением толщины их оболочек, вследствие возникновения водородных связей инулина с компонентами оболочки образуются дополнительные кристаллические слои. Кристаллические слои оболочек жировых шариков имеют дендритную наноструктуру, которая включает наночастицы влаги $d \cong 3\text{--}10$ нм.

Наружная поверхность мономолекулярных слоев имеет выпуклую дендритную структуру, а внутренняя — вогнутую. Это позволяет концентрическим мономолекулярным слоям приспособляться друг к другу по принципу «выступ к впадине», что укрепля-



Рис. 6. Микро- и наноструктура $MI_{св}$ (а) и их фрагмент — оболочка жирового шарика (б). Жировые шарики: Б — с частично разрушенной оболочкой, В — остатки разрушенных шариков, А — аморфный инулино-липидный слой. Кристаллические агрегаты межглобулярной области: Г — форма глобулы, П — пластинчатые слоистые, М — дендритная наноструктура.

ет оболочки жировых шариков. Дендритные слои имеют шероховатую поверхность разлома с небольшими выступами и наночастицами влаги между ними, примером служит дендритный мономолекулярный слой М с цепочкой наночапель влаги $d \cong 10$ нм (рис. 6, б).

Межглобулярная область $MI_{св}$ содержит остатки разрушенных жировых шариков и кристаллические агрегаты, имеющие форму глобул и пластинчатых, слоистых многогранников, в основном пяти- и шестигранников, а также многогранников неправильной формы. Наноструктура отдельных пяти- и шестигранников состоит из подобных им иерархически соподчиненных многогранников. Последнее свидетельствует [11] о фрактальных проявлениях — иерархической соподчиненности и самоподобии многогранных кристаллических агрегатов в наноструктуре $MI_{св}$.

Концентрические кристаллические слои оболочки имеют шероховатую поверхность с выступами. Внутренняя поверхность кристаллических слоев покрыта тонкой пленкой из водной фазы. Между поверхностями части соседних слоев оболочки сформированы наночапилляры $d \cong 20-50$ нм, содержащие наночапли или пленки водной фазы.

Кристаллические агрегаты межглобулярной области имеют различную форму: многогранную, глобулярную, пластинчатую, а

также кристаллическую и слоистую наноструктуру. Межфазная поверхность раздела агрегатов и кристаллических слоев шероховатая с выступами различных форм и размеров. Наноструктура кристаллических слоев одного агрегата существенно различается, что свидетельствует о фракционировании глицеридов в процессе формирования агрегатов. На их поверхности формируется инулино-липидный аморфно-кристаллический слой. В отдельных слоях наблюдается межзеренное деление. Кристаллические слои агрегатов состоят из нанозерен и образованных ими коротких ламелей. На границе раздела слоев видно нанокапилляры, содержащие единичные нанокапли или пленки водной фазы.

Формирование наноструктур различного типа — дендритной, ламельной и нитчатой на оболочках жировых шариков, а также — глобулярной, нанозерен и их ламелей, инулино-липидных аморфно-кристаллических слоев в межглобулярной области связано с фракционированием инулина и взаимодействием его фракций с составляющими многокомпонентной системы МИ.

В процессе хранения МИ при температуре -18°C , на оболочках жировых шариков образуются дополнительные аморфно-кристаллические слои, что связано с твердением легкоплавких глицеридов (ЛПГ) и возникновением новых водородных связей инулина с компонентами ЛПГ (рис. 7). Такие дополнительные слои оболочки отчетливо видны на поверхности разлома оболочки жирового шарика Б. Благодаря дополнительным слоям толщина оболочек жировых шариков в MI_{-18} возрастает на 7–8 порядков. Снимки показывают, что часть нанокапилляров на поверхности разлома образцов МИ содержит единичные нанокапли влаги. Внутренняя поверхность большинства нанокапилляров покрыта тонкой пленкой адсорбционно-связанной водной фазы. В межглобулярной области MI_{-18} сформировались вторичные глобулы Г, величиной до 1 мкм. Основой их формирования служила глобулярная структура раствора инулина в плазме масла.

Глобулярные структуры в МИ, образовавшиеся в результате взаимодействия инулина с компонентами плазмы и кристаллизующимися ЛПГ, перекристаллизации глицеридов в твердой жировой фазе масла, в связи с чем, уплотняется структура и увеличивается толщина оболочек жировых шариков.

Межглобулярная наноструктура MI_{-18} состоит из многогранных кристаллических агрегатов, преимущественно пятигранных, размер которых в 5–25 раз меньше, чем в MK_{-18} . Поверхность агрегатов имеет инулино-липидные мономолекулярные слои. Именно вдоль них проходит разлом в межглобулярной области. При разломе обнажилась наноструктура пятигранного агрегата П (рис. 7, б). Он состоит из концентрически расположенных нанозерен, имеющих форму глобул величиной до 100 нм. На снимке (рис. 7, а) рядом с

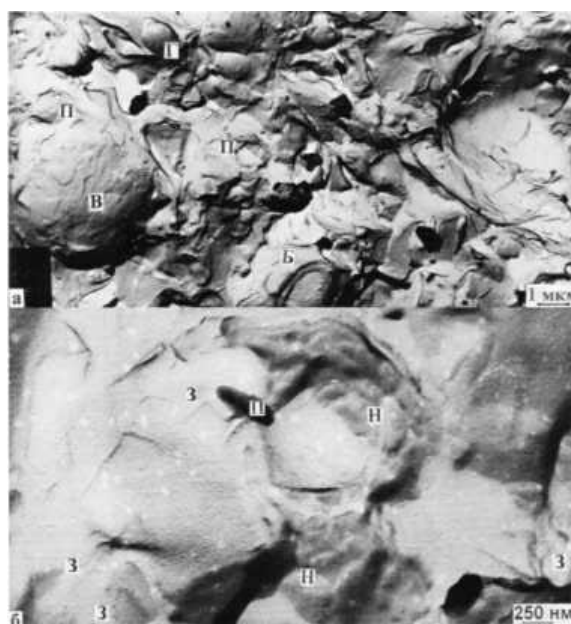


Рис. 7. Микро- и наноструктура сливочного масла с инулином, хранившегося при -18°C (а), и их фрагмент (б). Жировые шарики: Б — с частично разрушенной оболочкой, В — неразрушенный, Н — нанозерна, Г — вторичная глобула, П — пятигранный кристаллический агрегат, З — шероховатая с выступами поверхность аморфно-кристаллического слоя.

жировым шариком В видно пятигранный, выпуклый агрегат П, который также состоит из нанозерен глобулярной формы до 100 нм. Подобные нанозерна видны на поверхности ядра разломленного жирового шарика Б.

В процессе формирования кристаллической фазы жировых шариков и кристаллических агрегатов межглобулярной области на их поверхность отталкиваются ЛППГ и инулин. Наличие инулино-липидных аморфно-кристаллических слоев на поверхностях жировых шариков и агрегатов межглобулярной области свидетельствует о молекулярных связях инулина с ЛППГ. Выступы шероховатости на поверхности разлома слоев свидетельствуют о наличии в них кристаллической фазы. Под поверхностным аморфным слоем оболочки жировых шариков и кристаллических агрегатов находится шероховатый инулино-липидный слой, состоящий из параллельных изогнутых структур. Согласно [11], его можно отнести к жидкокристаллической системе со структурной организацией смектической фазы. Формирование разновидностей наноструктур в системе МИ свидетельствует о фазовом разделении компонентов, фракционировании инулина и способности фракций инулина образовывать раз-

личные структуры из составляющих молочного жира в процессе самоорганизации наноструктуры МИ.

Итак, результаты исследований свидетельствуют, что внесение пектина и инулина вызывает изменение наноструктуры сливочного масла. На оболочках жировых шариков МП и МИ формируются дополнительные пектино-липидные и инулино-липидные слои, соответственно увеличивается толщина оболочек. Это повышает их прочность, предотвращает разрушение шариков и способствует увеличению числа неразрушенных жировых шариков. Увеличение количества неповрежденных жировых шариков и образование в межглобулярной области объемных трехмерных кристаллических агрегатов, размер которых в 5–25 раз меньше, чем в МК, способствует формированию в МП и МИ зернистой структуры. Наноструктура образцов МП и МИ также свидетельствует, что внесение пектина и инулина вызывает изменение механизма разрушения структуры масла от хрупкого (свойственного МК) к вязкому, предотвращает формирование крошечной слоистой структуры.

Установлено, что формирование структурной трехмерной сетки в образцах МП, глобулярной и дендритной наноструктуры в образцах МИ, которые аналогичны структурам водных растворов пектина и инулина, свидетельствует о влиянии природы внесенной добавки на наноструктуру сливочного масла.

Итак, электронно-микроскопические исследования наноструктуры сливочного масла показали, что внесение полисахаридов пектина и инулина вызывает измельчение структурных элементов в 5–25 раз, большая часть их находится в наноразмерном диапазоне 1–100 нм. Механизм измельчения связан с поверхностными явлениями: адсорбцией поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхностях раздела фаз и наноэлементов — нанозерен, наноблоков и агрегатов.

Структура и консистенция сливочного масла. Показатели консистенции и структуры образцов МП, МИ и МК приведены в табл. Из нее видно, что внесение полисахаридов пектина и инулина способствует увеличению термоустойчивости сливочного масла и улучшает способность его структуры удерживать жидкую фазу жира. Это можно объяснить тем, что благодаря межмолекулярным связям пектин и инулин хорошо связывают ЛППГ, которые вытесняются в процессе формирования наноструктуры на поверхность наноэлементов. В образцах МК ЛППГ поверхностных слоев слабо связаны с кристаллической структурой продукта. Развитая поверхность наноэлементов меньшего размера и межмолекулярные связи жировой фазы с трехмерной структурой растворов пектина и инулина в водной фазе масла улучшают адсорбционные свойства и способность наноструктуры МП и МИ удерживать жидкий жир, предотвращает его выделение из структуры масла, и соответственно способствует повышению термостойкости продукта.

ТАБЛИЦА. Показатели структуры и консистенции сливочного масла.

Показатель	Температура хранения масла, °С					
	5			0		
	-18					
	Длительность хранения, месяцы					
	1	3	6	12		
Масло «Пектиновое», м.ч. жира 72,1%						
Термоустойчивость	0,883	0,869	0,871	0,884	0,897	0,911
Вытекание жидкого жира, %	5,93	6,01	5,96	5,80	5,83	5,86
Степень разрушения структуры, %	71,2	72,3	72,5	72,0	71,7	71,6
Восстановление структуры, %	74,8	74,6	74,1	74,5	74,7	74,7
Твердость, Н	21,5	20,7	22,6	26,4	28,4	30,1
Связность структуры, tgα	0,284	0,246	0,242	0,240	0,236	0,235
Масло «Иммунное» (с инулином), м.ч. жира 69,5%						
Термоустойчивость	0,895	0,885	0,889	0,904	0,913	0,923
Вытекание жидкого жира, %	5,14	6,36	6,32	6,21	6,18	6,16
Степень разрушения структуры, %	72,3	72,6	72,7	72,5	72,2	72,1
Восстановление структуры, %	92,1	92,3	92,4	92,2	92,0	92,0
Твердость, Н	18,6	—	19,3	23,3	26,7	28,4
Связность структуры, tgα	0,228	0,225	0,225	0,223	0,221	0,220
Масло «Селянское» (контроль), м.ч. жира 72,5%						
Термоустойчивость	0,830	0,824	0,825	0,829	0,830	0,832
Вытекание жидкого жира, %	7,9	7,98	8,11	7,86	7,78	7,76
Степень разрушения структуры, %	82,1	82,8	83,1	82,6	82,5	82,5
Восстановление структуры, %	70,3	70,1	70,0	70,2	70,8	70,8
Твердость, Н	29,8	28,8	28,7	35,7	39,2	40,3
Связность структуры, tgα	0,134	0,131	0,130	0,126	0,121	0,118

Степень разрушения структуры образцов МК превышает 82%, что свидетельствует о преобладании в них кристаллизационной структуры и согласуется с данными электронной микроскопии. В образцах МП и МИ степень разрушения структуры меньше и находится в пределах 71,2–72,6%, что соответствует [12] оптимально твердой и пластичной консистенции продукта и имеет выраженный коагуляционный характер структуры. Коагуляционные элементы обеспечивают связность и эластичность структуры продукта. На преимущество коагуляционных связей в образцах МП и МИ указывает более высокая, чем в МК, способность восстанавливать структуру, что в большей степени характерно для образцов МИ. Последнее можно объяснить высоким содержанием в МИ адсорбционно-связанной водной фазы [13].

Коагуляционную и кристаллизационную структуру масла характеризует связность структуры, которую измеряли тангенсом угла изгиба бруска масла при разрыве [14]. В масле с кристаллизационной структурой связность структуры меньше, чем в коагуляционной. Согласно данным [14] лучшей консистенции и структуре соответствует связность в пределах $\operatorname{tg}\alpha = 0,150\text{--}0,250$. Результаты исследований показали, что в образцах МП и МИ, в сравнении с МК, одновременно возрастает связность структуры и ее способность удерживать жидкий жир. Увеличение связности структуры МП и МИ, относительно МК, объясняется усилением адгезии на поверхностях раздела фаз и наноэлементов. Усилению адгезии способствует увеличение общей поверхности раздела в образцах МП и МИ вследствие уменьшения величины кристаллизационных агрегатов в межмолекулярной области. Об усилении адгезии в наноструктуре МП и МИ свидетельствует формирование на большинстве межфазных поверхностей раздела адсорбционно-связанных пленок водной фазы.

Адгезия водной фазы к жировой на поверхностях раздела фаз и наноэлементов вызывает связность структуры сливочного масла, которая формируется на наноуровне и является важной характеристикой наноструктуры продукта. Связность структуры масла определяется межмолекулярными связями водной фазы компонентов добавок и ЛППГ жировой фазы, вытесненными на поверхности раздела смежных фаз и наноэлементов.

Результаты выполненных исследований показали, что управляя размерами и формой наноструктуры, сливочному маслу можно придать новые физико-химические свойства и регулировать его структуру и консистенцию. Изменение свойств продукта, структурные элементы которого находятся в наноразмерном интервале, обусловлено не только уменьшением размеров структурных элементов, но и доминирующей ролью поверхностей раздела смежных фаз наноэлементов.

Результаты микробиологических исследований. Исследовали следующие микробиологические показатели образцов сливочного масла: количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (МАФАНМ), бактерий группы кишечных палочек (БГКП) и протеолитически активных микроорганизмов, плесневые грибы и дрожжи, бактерии рода *Salmonella* и *Listeria monocitogenes*.

Из рисунка 8 видно, что в процессе хранения МК₋₁₈ увеличивается количество МАФАНМ, БГКП, а количество протеолитически активных бактерий мало изменяется.

В процессе хранения МП₋₁₈ и МИ₋₁₈ проходит торможение всех микробиологических процессов. В МП₋₁₈ наблюдается достаточно интенсивное снижение исследуемых групп МАФАНМ и протеолитически активных на 0,6 и 0,5 порядка соответственно.

В МИ₋₁₈ наблюдается снижение количества микроорганизмов всех исследуемых групп. Отмечается наиболее интенсивное снижение МАФАНМ и протеолитически активных микроорганизмов. Количество БГКП остается на исходном уровне, то есть близко к нулю.

В процессе выполнения эксперимента дрожжи, плесневелые грибы и бактерии *Salmonella* и *Listeria monocitogenes* не выявлены ни в

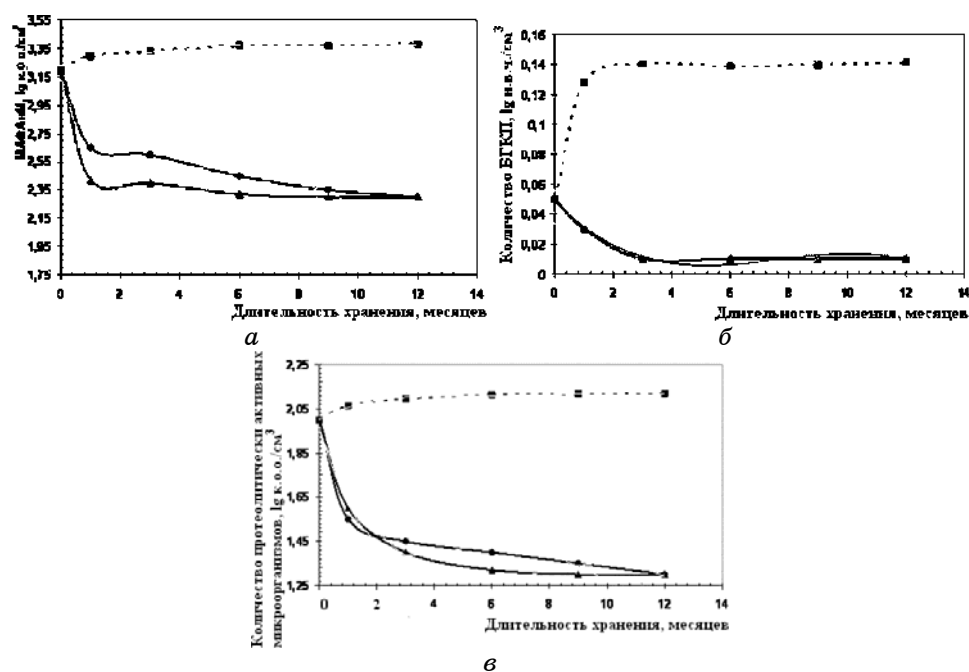


Рис. 8. Изменение количества микроорганизмов в образцах сливочного масла с полисахаридами в процессе хранения при -18°C .

одном образце масла.

Из анализа результатов выполненных исследований можно сделать вывод, что внесение в сливочное масло пектина и инулина тормозит микробиологические процессы при хранении масла. Это можно объяснить рядом факторов, связанных с взаимодействием составляющих многокомпонентных систем разработанных видов масла. Прежде всего, это хорошо согласуется с изменением дисперсности водной фазы в структуре МП и МИ, по сравнению с МК. Растительные добавки способствуют тонкому и равномерному диспергированию плазмы в сливочном масле. При этом уменьшается количество капель диаметром больше 5 мкм и вдвойне объем содержащей ими плазмы. На микробиологическую порчу более всего влияет объем плазмы, которую содержат капли, диаметр которых превышает 5 мкм. Кроме того, растительные добавки связывают влагу, соответственно уменьшается количество свободной влаги, диспергированной в структуре масла на микроуровне, до 80% влаги диспергировано на наноуровне.

Из приведенных электронно-микроскопических исследований видно, что микробные клетки могут размещаться только между наноагрегатами или наноблоками. Нами выявлено, что именно на их поверхность вытесняется раствор полисахаридов в плазме масла, который может капсулировать микробные клетки, что тормозит их жизнедеятельность. Не исключено также, что микробные клетки отдают осмотическим путем свою влагу полисахаридам пектину и инулину, это приводит к остановке их жизнедеятельности.

Кроме того, внесение пектина и инулина способствует увеличению в сливочном масле количества прочно связанной адсорбционной влаги, в том числе мономолекулярной [15], которая, как показали электронно-микроскопические исследования, распределяется в наноструктуре образцов МП и МИ в виде адсорбционных пленок на межфазных поверхностях раздела нанозерен, наноблоков и наноагрегатов или нанокапель в аморфно-кристаллических поверхностных слоях и на поверхности раздела глицеридных мономолекулярных слоев. При этом в МП и МИ, по сравнению с МК, уменьшается объем слабосвязанной плазмы, которая растворяет нежировые компоненты масла и внесенной добавки, что тормозит процесс жизнедеятельности микрофлоры.

Данные исследований показали, что внесение пектина и инулина тормозит окисление жировой фазы сливочного масла. Это обусловлено как антиоксидантными свойствами компонентов добавки, так и особенностями наноструктуры масла, а именно: эмиссионно-адсорбционными процессами составляющих этих добавок на внутренней, свободной поверхности нанопор жировой фазы, что препятствует доступу кислорода в нанопоры и повышает стойкость глицеридов к окислению. Впервые выявлено влияние наноструктуры

сливочного масла на торможение микробиологических и окислительных процессов при его хранении, что повышает качество и биологическую ценность масла.

Полученные данные выявили возможность регулирования физико-химических свойств и консистенции сливочного масла, управляя формированием его наноструктуры. Они послужат теоретической базой открываемого направления создания нанотехнологий сливочного масла и других пищевых продуктов функционального назначения.

3. ВЫВОДЫ

1. Впервые изучена наноструктура сливочного масла. Установлено, что растительные добавки пектин и инулин, имеющие свойства ПАВ, оказывают многофункциональное действие на сливочное масло: придают ему лечебно-профилактические и диетические свойства, влияют на формирование наноструктуры — способствуют уменьшению элементов структуры в 5–25 раз, величина их находится в наноразмерном диапазоне 1–100 нм, на морфологию и архитектуру наноэлементов влияет природа и свойства внесенной добавки.

2. Выявлено, что измельчение элементов наноструктуры сливочного масла при внесении пектина и инулина способствует улучшению показателей его структуры, консистенции и хранимоспособности. Впервые выявлено влияние наноструктуры сливочного масла на микробиологические и окислительные процессы при его хранении.

3. Внесение пектина и инулина тормозит микробиологические процессы порчи сливочного масла, что связано с изменением его наноструктуры: уменьшением величины наноэлементов, соответственно увеличением поверхности их раздела и содержания прочно связанной адсорбционной влаги, увеличением дисперсности плазмы на микро- и наноуровне, снижением объема диспергированной влаги.

4. Предложен комплексный механизм торможения процессов окисления жировой фазы МП и МИ, который основан на антиоксидантных свойствах полисахаридов и на особенностях наноструктур этих видов масла — эмиссионно-адсорбционных процессах составляющих полисахаридов на внутренней свободной поверхности нанопор жира, что препятствует доступу кислорода в нанопоры и повышает стойкость глицеридов к окислению.

5. Впервые по данным электронно-микроскопических исследований получена информация об адгезии водной фазы к жировой в наноструктуре сливочного масла и, в целом, в пищевых маслах. Адгезия на поверхности раздела фаз и наноэлементов способствует связности структуры масла, которая формируется на наноуровне, и является важной характеристикой наноструктуры продукта.

6. Результаты исследований показали, что растительные добавки пектин и инулина целесообразно использовать для управления формированием наноструктуры сливочного масла, что позволит регулировать его качество и повысить хранимоспособность.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Palmquist Donald, *Spec. Circ. Ohio State Univ. Department of Ohio Arg. Res. and Dev. Cant.*, No. 182: 21 (2001).
2. Jr. Poole and F. Owens, *Introduction to Nanotechnology* (Wiley–Interscience: 2003).
3. Т. О. Рашевська, *Молочна промисловість*, № 3: 48 (2008).
4. *Заключения по результатам медико-биологических испытаний образцов сливочного масла с биологически активными добавками: пектином, инулином, криопорошками столовой свеклы и почек черной смородины.*
5. *Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи нормативної документації Міністерства охорони здоров'я України.*
6. D. Precht und W. Buchheim, *Milchwissenschaft*, Bd. 34, N. 12: 745 (1979).
7. Д. В. Качераускис, Г. Г. Бержинскас, *Определение реологических свойств сливочного масла* (Москва: ЦНИИТЭИ мясомолпром: 1969).
8. Т. Rashevskaya, I. Gulyi, M. Pryadko, M. Nishchenko, and S. Likhtorovich, *International Agrophysics*, 14: 221 (2000).
9. Т. О. Рашевська, І. С. Гулий, А. І. Українець, *Харчова промисловість*, № 3: 20 (2004).
10. Ю. І. Горобець, А. М. Кучко, *Вступ до фізики фрактальних структур* (Тернопіль: Підручники і посібники: 2000).
11. A. G. Haighton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42: 27 (1965).
12. Т. А. Rashevskaya, I. S. Gulyi, and L. D. Bobrovnik, *The Influence of Inulin Additive in the Water Composition During the Processing of Butter. International Symposium 'Water Management in the Design and Distribution of Quality Foods' (May 30–June 4, 1998, Helsinki)*, p. 197.
13. Д. Качераускис, *Тр. Литовского филиала ВНИИМС*, 1: 40 (1964).
14. Т. О. Рашевська, І. С. Гулий, *Вісник Харківського державного політехнічного університету*, вип. 123: 125 (2000).