

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

УДК 664.4:641.887.5

Энергетические параметры активации майонезов

Е. Б. СУКОНКИНА, Д. П. ЛИСОВСКАЯ

Введение. Микрогетерогенные системы с разным агрегатным состоянием дисперсионной среды распространены не только в природе, но и в технологических процессах. К лиофобным дисперсным системам – эмульсиям, в основе получения которых лежат коллоидно-химические процессы, относят ряд пищевых продуктов: майонез, сметану, сливки и др.

В литературных источниках [1] отражена сравнительная оценка реологических свойств майонезов. Установлено, что имеется прямая весьма высокая связь между эффективной вязкостью и содержанием белка и прямая заметная связь между эффективной вязкостью и массовой долей жира в продукте.

Тиксотропные свойства майонезов [2, 3] характеризуются способностью частично восстанавливать вязкостные свойства после предварительного механического разрушения при определенной температуре. Установлена зависимость между потерей массы и содержанием жира, конечной температурой; энергией активации и конечной температурой термодеструкции.

Из литературных данных [4, 5] известно, что гетерогенным системам присущ переход в состояние распада (расслоения). Энергия активации (E_a), необходимая для достижения системой переходного состояния, равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_i^{\text{ддддд}} - E_0^{\text{ддддд}} \quad (1)$$

Чем меньше энергия активации, тем выше ее скорость. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса, которое связывает константу скорости реакции k с E_a :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции;

e – основание натурального логарифма;

E_a – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина;

A – коэффициент пропорциональности.

В литературных источниках практически не уделяется внимания энергетическим параметрам активации майонезов, имеющих на рынке. Эти исследования необходимы не только для углубления теоретических знаний, но и для прогнозирования ведения технологического процесса, хранения и транспортирования продукции с учетом ее агрегатной устойчивости.

Энергетические функции вязкого течения структурированных систем (свободная энергия, энтропия активации вязкого течения и их производные по температуре и напряжению сдвига) могут служить источником информации о процессах образования и распада структур и их прочности.

Объекты и методика исследований. Целью исследований явилось определение прочности структуры майонезов различных групп по калорийности при повышенных температурных режимах и заданных параметрах напряжения сдвига.

| <i>Провансаль 50, жирность 50,0 % (среднекалорийный)</i> | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 293 | 6,51 | 1,38 | 0,56 | 0,29 | 0,18 | 0,12 | 0,08 | 0,06 | 0,05 |
| 303 | 0,51 | 0,24 | 0,15 | 0,11 | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| 313 | 0,34 | 0,15 | 0,10 | 0,07 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| 333 | 0,22 | 0,09 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | |
| 353 | 0,10 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | |
| <i>Школьный, жирность 45,0 % (среднекалорийный)</i> | | | | | | | | | |
| 293 | 1,46 | 0,42 | 0,20 | 0,12 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| 303 | 0,28 | 0,11 | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| 313 | 0,22 | 0,10 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| 333 | 0,15 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 353 | 0,12 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| 363 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| <i>Провансаль 37, жирность 37,0 % (низкокалорийный)</i> | | | | | | | | | |
| 293 | 0,30 | 0,11 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |
| 303 | 0,16 | 0,075 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |
| 313 | 0,10 | 0,048 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 333 | 0,07 | 0,028 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| 353 | 0,06 | 0,022 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| <i>Провансаль Минский, жирность 32,0 % (низкокалорийный)</i> | | | | | | | | | |
| 293 | 23,66 | 5,19 | 2,13 | 1,14 | 0,70 | 0,47 | 0,33 | 0,25 | 0,19 |
| 303 | 12,21 | 3,29 | 1,53 | 0,88 | 0,58 | 0,41 | 0,31 | 0,24 | 0,19 |
| 313 | 8,93 | 2,33 | 1,06 | 0,61 | 0,39 | 0,28 | 0,21 | 0,16 | 0,13 |
| 333 | 5,95 | 1,47 | 0,65 | 0,36 | 0,23 | 0,16 | 0,12 | 0,09 | 0,07 |
| 353 | 3,68 | 0,97 | 0,45 | 0,26 | 0,17 | 0,12 | 0,09 | 0,07 | 0,05 |
| 363 | 2,04 | 0,56 | 0,27 | 0,16 | 0,10 | 0,07 | 0,05 | 0,04 | 0,03 |
| <i>Провансаль Делюкс, жирность 20,0 % (низкокалорийный)</i> | | | | | | | | | |
| 293 | 24,39 | 3,04 | 0,90 | 0,38 | 0,19 | 0,11 | 0,07 | 0,05 | 0,03 |
| 303 | 3,00 | 0,77 | 0,34 | 0,20 | 0,13 | 0,09 | 0,07 | 0,05 | 0,04 |
| 313 | 3,03 | 0,67 | 0,28 | 0,15 | 0,09 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| 333 | 3,62 | 0,63 | 0,23 | 0,11 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| 353 | 1,27 | 0,30 | 0,13 | 0,07 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |

Как видно из таблицы 1, эффективная вязкость майонезов при температуре 293 К и напряжении сдвига 25 Па наивысшая (структура не разрушена) по сравнению с эффективной вязкостью при повышении температуры и при повышении напряжения сдвига. При этом высокая эффективная вязкость присуща низкокалорийным майонезам Провансаль Минский и Провансаль Делюкс, но очень низкая эффективная вязкость у низкокалорийного майонеза Провансаль 37. Это, очевидно, обусловлено свойствами применяемых компонентов.

Корреляция между эффективной вязкостью и напряжением сдвига обратная и колеблется от заметной до высокой ($r = -0,62 \dots 0,81$), между эффективной вязкостью и температурой обратная – от заметной до весьма высокой ($r = -0,63 \dots -1$). Оценка значимости параметров взаимосвязи между указанными показателями проведена по [7] и установлено, что $t_{расч} > t_{табл}$ при заданном уровне вероятности и $(n - 2)$ степеней свободы.

Эффективная вязкость майонезов снижается под влиянием высокой температуры и под воздействием напряжения сдвига.

Реограммы майонезов представлены на рисунке 1 (на примере трех наименований майонезов). Как видно из рисунка 1, по высококалорийным и среднекалорийным майонезам кривые зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига при температуре 293 К имеют значительную удаленность от кривых при более высоких температурах на определен-

ном участке значений напряжения сдвига. Реограммы при температурах 303–353 К располагаются ближе к оси X и практически имеют близкие значения.

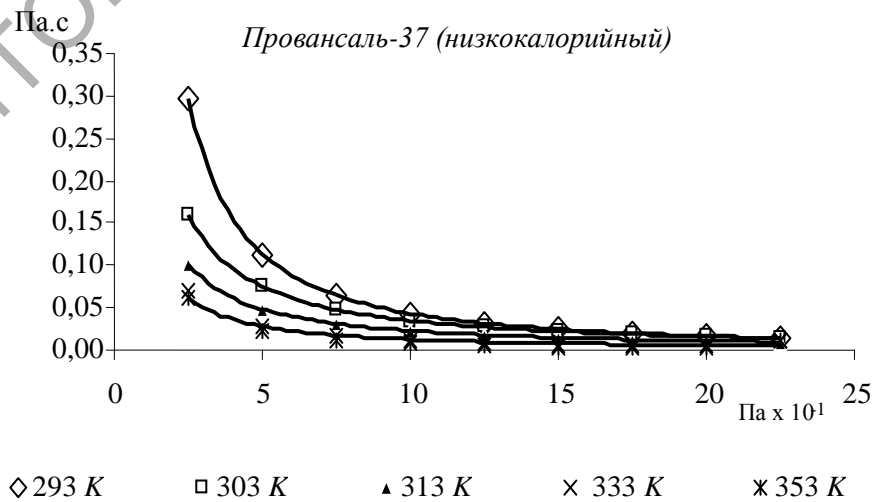
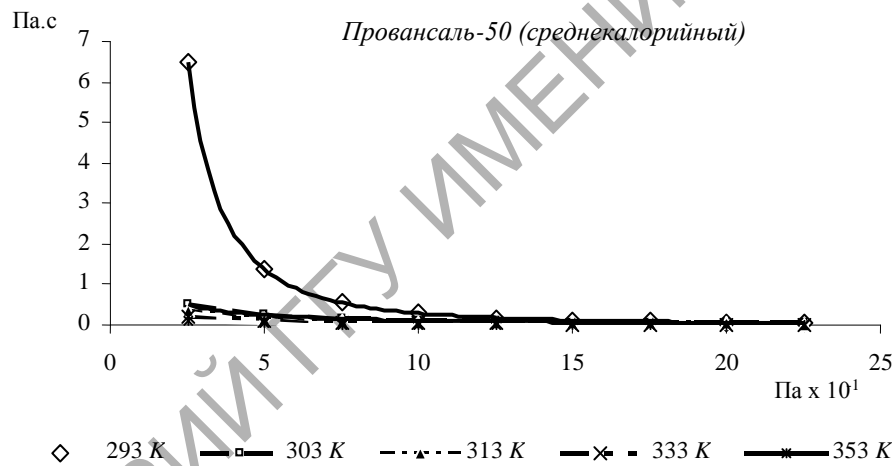
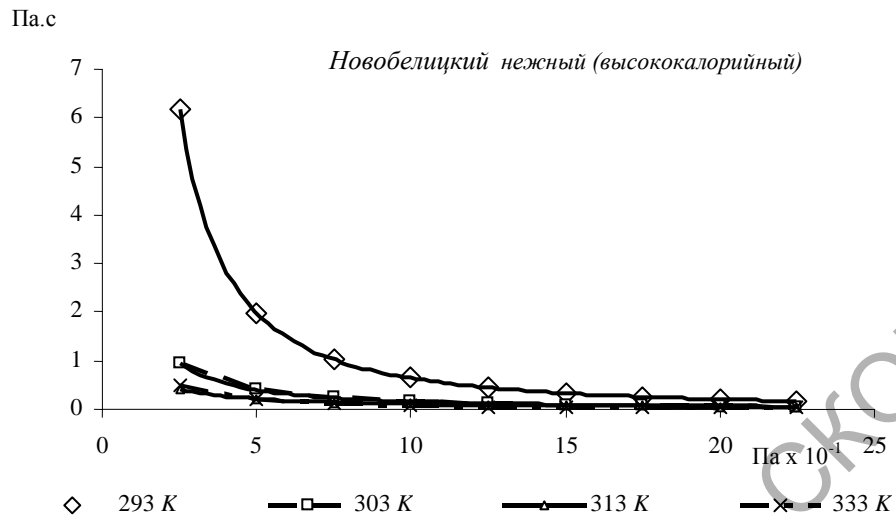


Рисунок 1 – Зависимость эффективной вязкости майонезов от напряжения сдвига при разных температурных параметрах

У низкокалорийного майонеза Провансаль 37 кривые при температурах 293-333 К имеют несколько иной характер течения и равноудалены друг от друга на определенном участке значений напряжения сдвига.

Функции связи между эффективной вязкостью и напряжениями сдвига представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Регрессионные модели зависимости эффективной вязкости (Y) майонезов от напряжения сдвига (x) при разных температурных режимах

| Наименование | T, K | Регрессионная модель | T, K | Регрессионная модель | T, K | Регрессионная модель |
|-------------------------|------|-----------------------|------|----------------------|------|----------------------|
| Высококалорийные | | | | | | |
| Провансаль | 293 | $Y = 22,07x^{-1,44}$ | 313 | $Y = 4,94x^{-1,16}$ | 353 | $Y = 12,07x^{-2,35}$ |
| Мой родны кут | 303 | $Y = 5,60x^{-1,12}$ | 333 | $Y = 12,11x^{-1,68}$ | | |
| Новобелицкий нежный | 293 | $Y = 27,57x^{-1,64}$ | 313 | $Y = 1,04x^{-0,98}$ | | |
| | 303 | $Y = 3,14x^{-1,29}$ | 333 | $Y = 1,86x^{-1,42}$ | | |
| Провансаль Экстра | 293 | $Y = 66,40x^{-1,88}$ | 313 | $Y = 10,57x^{-1,58}$ | 353 | $Y = 2,98x^{-1,59}$ |
| | 303 | $Y = 12,36x^{-1,63}$ | 333 | $Y = 3,67x^{-1,54}$ | | |
| Среднекалорийные | | | | | | |
| Бодрость | 293 | $Y = 11,51x^{-2,45}$ | 313 | $Y = 0,79x^{-1,41}$ | 353 | $Y = 0,85x^{-2,08}$ |
| | 303 | $Y = 1,47x^{-1,56}$ | 333 | $Y = 0,82x^{-1,79}$ | 363 | $Y = 0,43x^{-2,01}$ |
| Провансаль 50 | 293 | $Y = 50,67x^{-2,24}$ | 313 | $Y = 1,001x^{-1,16}$ | 353 | $Y = 0,36x^{-1,37}$ |
| | 303 | $Y = 1,38x^{-1,09}$ | 333 | $Y = 0,68x^{-1,24}$ | | |
| Школьный | 293 | $Y = 7,52x^{-1,79}$ | 313 | $Y = 0,63x^{-1,17}$ | 353 | $Y = 0,50x^{-1,54}$ |
| | 303 | $Y = 0,93x^{-1,30}$ | 333 | $Y = 0,58x^{-1,50}$ | 363 | $Y = 0,16x^{-1,55}$ |
| Низкокалорийные | | | | | | |
| Провансаль 37 | 293 | $Y = 1,06x^{-1,39}$ | 313 | $Y = 0,28x^{-1,09}$ | 353 | $Y = 0,25x^{-1,53}$ |
| | 303 | $Y = 0,44x^{-1,10}$ | 333 | $Y = 0,24x^{-1,33}$ | | |
| Провансаль Минский | 293 | $Y = 175,95x^{-2,19}$ | 313 | $Y = 52,74x^{-1,94}$ | 353 | $Y = 21,45x^{-1,92}$ |
| | 303 | $Y = 69,18x^{-1,89}$ | 333 | $Y = 37,77x^{-2,02}$ | 363 | $Y = 11,16x^{-1,86}$ |
| Провансаль Делюкс | 293 | $Y = 382,15x^{-3,00}$ | 313 | $Y = 22,10x^{-2,17}$ | 353 | $Y = 8,56x^{-2,09}$ |
| | 303 | $Y = 18,20x^{-1,97}$ | 333 | $Y = 36,61x^{-2,53}$ | | |

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что реологическая модель зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига при разной температуре во всех видах майонезов имеет степенной характер (R^2 близок к 1).

Наибольший коэффициент отмечается у модели при температуре 293 К, особенно у низкокалорийных майонезов Провансаль Делюкс и Провансаль Минский. Очень низкий коэффициент в уравнении при указанной температуре у низкокалорийного майонеза Провансаль 37.

Результаты расчета энергии активации представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Энергия активации майонезов при постоянных напряжениях сдвига

| T, K | ΔE_{τ} , кДж/моль | | | | | | $\Delta E_{стр}$, кДж/моль | | | | | |
|------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------|
| | $\tau = 5 \text{ Па} \cdot 10^{-1}$ | | | $\tau = 7,5 \text{ Па} \cdot 10^{-1}$ | | | $\tau = 5 \text{ Па} \cdot 10^{-1}$ | | | $\tau = 7,5 \text{ Па} \cdot 10^{-1}$ | | |
| | Провансаль Мой родны кут | Новобелицкий нежный | Провансаль Экстра | Провансаль Мой родны кут | Новобелицкий нежный | Провансаль Экстра | Провансаль Мой родны кут | Новобелицкий нежный | Провансаль Экстра | Провансаль Мой родны кут | Новобелицкий нежный | Провансаль Экстра |
| 293 | 11,56 | 13,17 | 14,81 | 13,62 | 12,69 | 14,16 | 2,32 | 3,93 | 5,57 | 4,07 | 3,14 | 4,61 |
| 303 | 7,69 | 4,29 | 7,90 | 9,89 | 4,60 | 7,82 | 0,55 | -2,85 | 0,76 | 1,76 | -3,53 | -0,31 |
| 313 | 6,15 | 0,74 | 7,66 | 9,04 | 1,80 | 7,68 | 1,40 | -4,01 | 2,91 | 3,22 | -4,02 | 1,86 |
| 333 | 6,93 | | 1,82 | 8,67 | | 1,94 | 5,22 | | 0,11 | 6,44 | | -0,29 |

| | Бод- ро- сть | Про- ван- саль 50 | Шко- ль- ны й | Бод- ро- сть | Про- ван- саль 50 | Шко- ль- ный | Бод- ро- сть | Про- ван- саль 50 | Шко- ль- ный | Бод- ро- сть | Про- ван- саль 50 | Шко- ль- ный |
|-----|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 293 | 14,54 | 19,95 | 19,30 | 13,55 | 17,98 | 18,76 | 5,30 | 10,7 | 10,1 | 4,00 | 8,43 | 9,20 |
| 303 | 11,37 | 10,47 | 12,41 | 12,43 | 11,14 | 12,99 | 4,23 | 3,3 | 5,3 | 4,30 | 3,01 | 4,86 |
| 313 | 9,56 | 8,20 | 11,76 | 11,02 | 8,71 | 12,69 | 4,81 | 3,5 | 7,0 | 5,21 | 2,90 | 6,87 |
| 333 | 3,68 | 5,48 | 8,60 | 3,50 | 5,82 | 8,74 | 1,97 | 3,8 | 6,9 | 1,27 | 3,59 | 6,51 |
| 353 | | | | | | 7,77 | | | | | | |
| | Про- ван- саль 37 | Про- ван- саль Мин- ский | Про- ван- саль Де- люкс | Про- ван- саль 37 | Про- ван- саль Мин- ский | Про- вансаль Делюкс | Про- ван- саль 37 | Про- ван- саль Мин- ский | Про- ван- саль Де- люкс | Про- ван- саль 37 | Про- ванса- ль Минс- кий | Про- ванса- ль Де- люкс |
| 293 | 9,24 | 12,44 | 13,01 | 9,55 | 11,69 | 10,92 | - | 3,20 | 3,77 | - | 2,1 | 1,37 |
| 303 | 7,14 | 10,23 | 5,46 | 8,13 | 10,14 | 5,74 | - | 3,09 | -1,68 | - | 2,0 | -2,39 |
| 313 | 4,75 | 8,50 | 4,86 | 5,82 | 8,30 | 4,65 | - | 3,75 | 0,11 | - | 2,5 | -1,16 |
| 333 | 1,71 | 6,12 | 4,74 | 2,23 | 5,71 | 3,60 | - | 4,42 | 3,03 | - | 3,5 | 1,37 |
| 353 | - | - | - | - | 3,50 | | | | | | | |

Из таблицы 3 видно, что независимо от изменений значений напряжения сдвига у всех исследуемых майонезов повышение температуры в основном способствует понижению энергии активации (ΔE_T).

Коэффициент корреляции между температурой и энергией активации составляет в среднем $r = -0,93$. Несколько ниже средней корреляция у майонезов Провансаль Мой родны кут и Провансаль Делюкс ($-0,82 \dots 0,85$).

Среднекалорийные майонезы отличаются от высококалорийных и низкокалорийных майонезов повышенной средней энергией активации при каждом исследуемом температурном параметре.

Наибольшая E_T при постоянном напряжении сдвига и температуре 293 K присуща среднекалорийным майонезам Провансаль 50 и Школьный. При повышении температуры на 10-20 K самая низкая ΔE_T у майонеза Новобелицкий нежный, несмотря на то, что этот майонез при температуре 293 K имеет среднюю энергию активации в сравнении с другими исследуемыми майонезами.

Анализируя энергию активации майонезов при температуре 293 K и исследуемых постоянных напряжениях сдвига, установлено, что майонезы отличаются ее интервалом. Так, у высококалорийных майонезов интервал составляет 3,25, среднекалорийных – 5,41, низкокалорийных – 3,77 кДж/моль.

Функции связи между энергией активации майонезов и обратной температурой отражены на рисунке 2, из которого видно, что эта связь является полиномиальной второй и третьей степени, исключая майонезы Провансаль Минский, Провансаль 37 и Новобелицкий нежный (связь линейная).

Структурная энергия активации, рассчитанная по отношению к майонезу Провансаль 37 (см. таблицу 3), показывает следующее: наибольшая структурная энергия активации при постоянных исследуемых напряжениях сдвига присуща майонезу Школьный (среднекалорийный) при температурных режимах 293-333 K и майонезу Бодрошь (среднекалорийный) при 303-313 K.

У других исследуемых майонезов этот показатель ниже, что обусловлено, очевидно, уменьшением силы взаимодействия между частицами дисперсной фазы вследствие расклинивающих сил за счет внедрения частиц в межструктурное пространство и последующей адсорбции дисперсионной среды на их поверхности. Для этих майонезов необходимо увеличение усилий при подготовке эмульсий.

Имеется обратная связь между напряжением сдвига и структурной энергией активации при всех температурных режимах почти у всех видов майонезов.

Исключение составляют высококалорийный майонез Провансаль Мой родны кут (связь прямая) и среднекалорийный майонез Бодрость (тенденция не установлена).

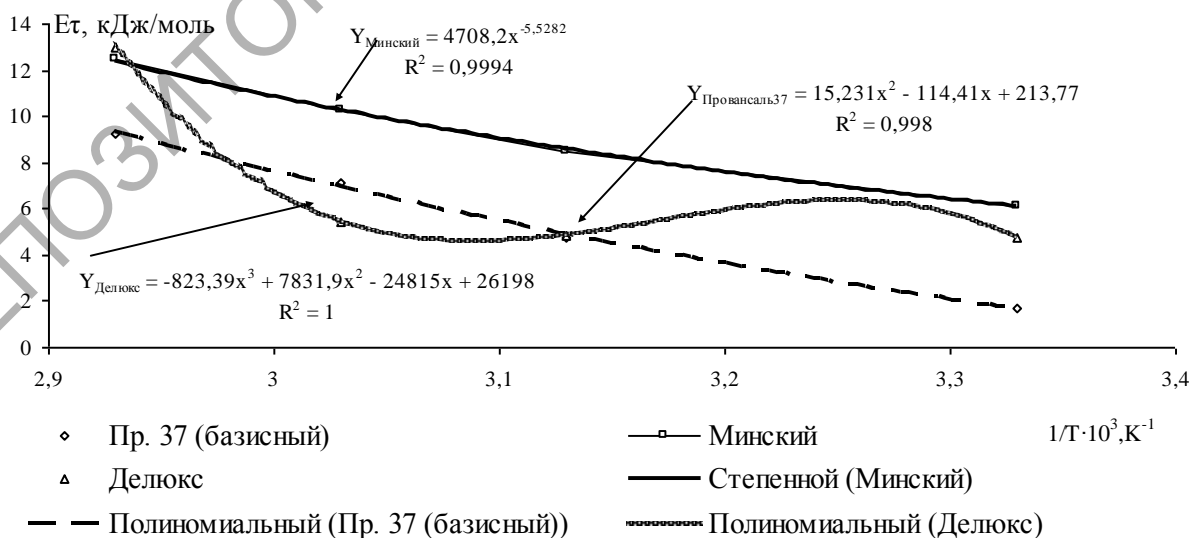
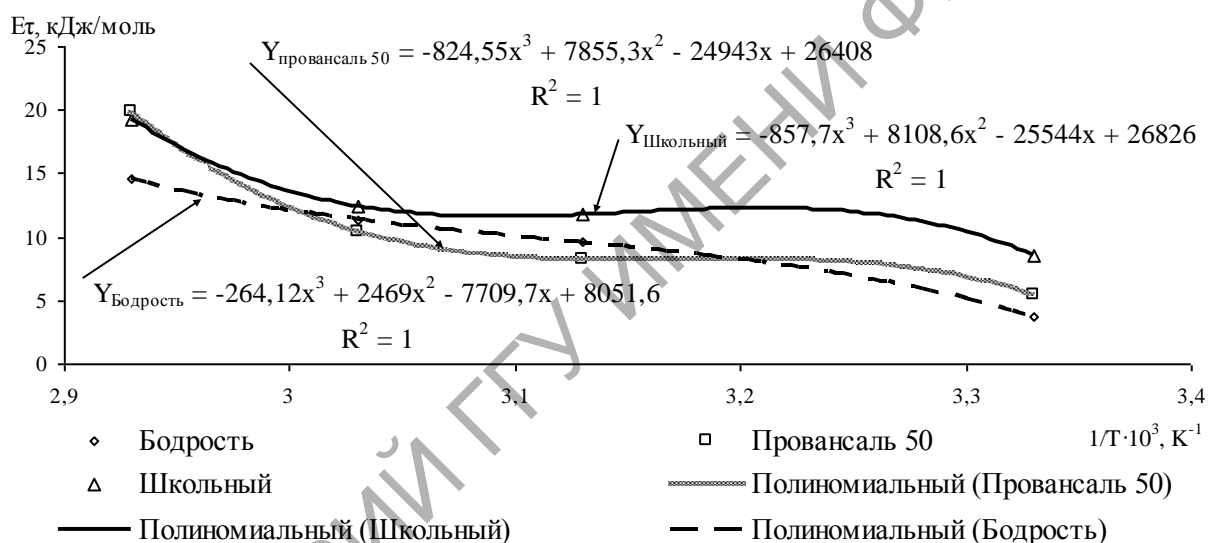
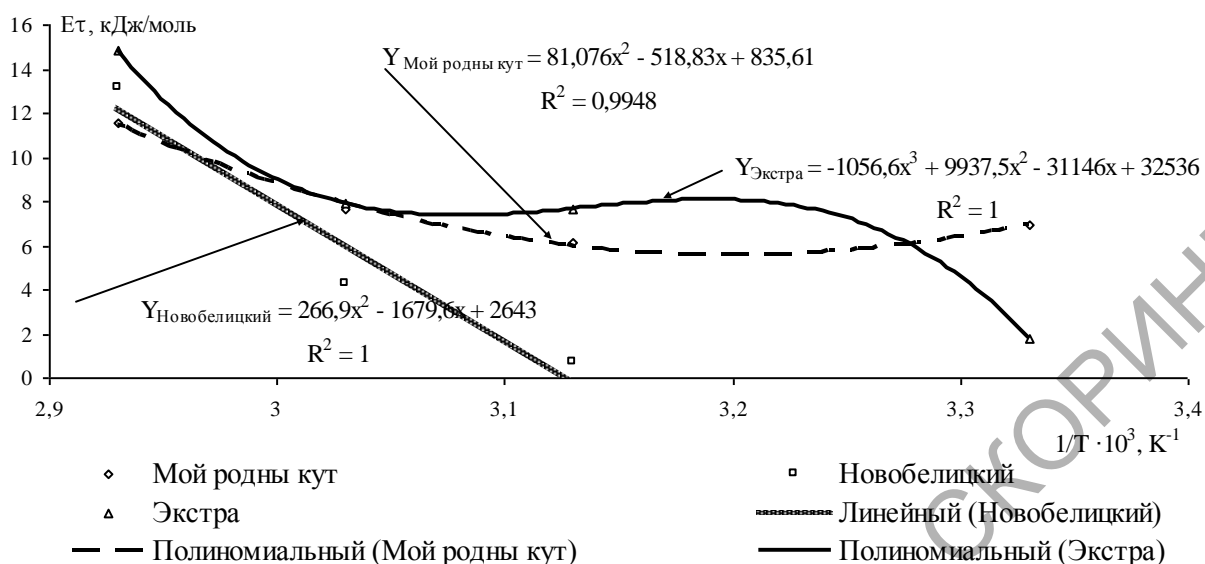


Рисунок 2 – Зависимость энергии активации E_a майонезов от обратной температуры

Заключение

• Установлена тенденция понижения эффективной вязкости майонезов под влиянием повышенной температуры и напряжения сдвига независимо от содержания в них жира. Но не обнаружена теснота связи между энергией активации и содержанием жира в майонезах. Повидимому, структурная прочность майонезов в большей степени предопределяется специфичностью других вводимых компонентов (например, загустителей и стабилизаторов) или их совместимостью.

• Функции связи между эффективной вязкостью и напряжением сдвига во всех исследуемых майонезах являются степенными, а между энергией активации и обратной температурой как полиномиальными, так и линейными. В большей степени однородность структуры присуща среднекалорийным майонезам, а высококалорийные и низкокалорийные майонезы способны как к разрушению, так и упрочнению структуры, исходя из условий среды. В связи с этим более работоспособными моделями для их применения являются зависимости, определенные для майонезов, имеющих содержание жира в пределах 40-50 %.

Abstract. The paper studies the determination of the structural durability of mayonnaises of different groups on calorificity at higher temperature modes and set parameters of the pressure of shift. The effective viscosity of mayonnaises at various temperatures and pressures of shift and also the energy of activation at constant pressures of shift are determined, and the interrelation of the parameters is established.

Литература

1. Лисовская, Д. П. Сравнительная оценка реологических свойств майонезов / Д. П. Лисовская, Е. Б. Суконкина, Л. А. Галун // Масложировая промышленность.– 2006.– № 6.– С. 30-32.
2. Лисовская, Д. П. Тиксотропия майонеза / Д. П. Лисовская, Е. Б. Суконкина, Л. А. Галун // Масложировая промышленность.– 2007.– № 5.– С. 20-24.
3. Суконкина, Е. Б. Прогнозирование параметров термодеструкции майонезов/ Е. Б. Суконкина [и др.]//Торговля в XXI веке: тенденции, развитие, инновации: сборник научных трудов междунар. науч.-практ. конф., Гомель, 11-12 окт. 2007 г. –Гомель: учреждение образования «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», 2007, С. 168–170.
4. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина.– М.: Высш. шк., 1992.
5. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии/ Д. А. Фридрихсберг.– Л.: Химия, 1995.
6. Реометрия пищевого сырья и продуктов: справочник/ под ред. Ю. А. Мачихина.– М.: Агропромиздат, 1990.– 271 с.
7. Акулич, М. В. Статистика в таблицах, формулах и схемах/ М. В. Акулич.– СПб.: Питер, 2009. – 128 с.