

ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОСТІ МОЛОЧНО-ЖИРОВИХ КОМПОЗИЦІЙ В ЗОНІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ СПРЕДІВ**Майборода Ю.В., к.т.н.***п.н.с. відділу масло- та сироробства**Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна**ORCID 0000-0001-7127-383X*<https://doi.org/10.31073/foodresources2020-14-12>

Спреди, які виробляють підприємства молочної промисловості, продовжують займати досить широку нішу в складі комбінованих жиркових продуктів. Відмінності в сировинному складі масла й комбінованих жиркових продуктів є причиною іншої, за характером, кристалізації гліцеридів у процесі маслоутворення й впливають на процес формування структури готового продукту. Процес обернення фаз у спредах проходить значно повільніше, кристалізація гліцеридів триває вже в тарі, що спричиняє виникнення пороків структури й знижує якість готового продукту. Слід зазначити, що для жиркових композицій в зоні структуроутворення, де йдуть процеси кристалізації певних груп тригліцеридів і структура жирової системи ще не досягла стану рівноваги, надзвичайно складно отримати аналітичний опис цього явища. У зв'язку з існуючими відмінностями хімічного складу молочно-жирових композицій виникла необхідність дослідити в'язкість жиркових композицій із різним співвідношенням у зоні структуроутворення. У статті наведено дані досліджень зміни в'язкості молочно-жирових композицій різного співвідношення в зоні структуроутворення, інтервал температур 6-25 °С. Отримані результати виявили певну залежність в'язкості молочно-жирових композицій від температури, часу перебування зразка в зоні кристалізації і швидкості деформації, а також від співвідношення жирів. Для узагальнення результатів досліджень при виведенні рівнянь в роботі використані визначальні показники вільного об'єму та швидкості деформації, які впливають на в'язкість. Отримані математичні емпіричні залежності ефективної в'язкості жиркових композицій для розрахунку теплообмінних апаратів маслоробного та жирового виробництва.

Ключові слова: *в'язкість, спред, молочно-жирові композиції, структуроутворення, швидкість деформації, вільний об'єм*

THE STUDY OF THE VISCOSITY OF MILK FAT COMPOSITIONS IN THE AREA OF STRUCTURE FORMATION IN THE PRODUCTION OF SPREADS**Mayboroda Yurii, PhD, Technics***Leading Researcher of Department Butter and Cheese Making**Institute of Food Resource of NAAS, Kyiv, Ukraine**ORCID 0000-0001-7127-383X*<https://doi.org/10.31073/foodresources2020-14-12>

Spreads manufactured by dairy enterprises are continuing to occupy a fairly wide niche in the market of combined fatty products. Differences in the raw material composition of butter and combined fat products cause differences in the nature of the crystallization of glycerides in the process of butter formation and affect the process of formation of the structure of the finished product. The process of phase reversal in spreads is much slower, crystallization of glycerides continues in packaging's, which leads to the formation of structural defects and reduces the quality

of the finished product. It should be noted that for fat compositions in the zone of structure formation, where are the crystallization processes of certain groups of triglycerides and the structure of the fat system has not yet reached equilibrium, it is extremely difficult to obtain an analytical description of this phenomenon. In connection with the existing differences in the chemical composition of milk fat compositions, it becomes necessary to study the viscosity of fat compositions with different ratios in the structure formation zone. The article presents research data on changes in the viscosity of milk fat compositions of different ratios in the zone of structure formation, the temperature range of 6-25 °C. The obtained results showed a certain dependence of the viscosity of fat compositions on temperature, the exposure time of the sample in the crystallization zone and the strain rate, as well as on the ratio of fats. To summarize the research results when deriving the equations in the work, we used the defining indicators of free volume and strain rate, which affect the viscosity. Mathematical empirical dependences of the effective viscosity of fat compositions for calculating heat exchangers of oil and fat production are obtained.

Keywords: *viscosity, spread, fat compositions, structure formation, strain rate, free volume*

Останніми роками значну частину жирів, що використовуються у виробництві харчових продуктів, представлено комбінованими (молочно-рослинними жирами). Різновидом таких продуктів є спреди і топлєні жирові суміші.

Відповідно до ДСТУ 4445:2005, спред – це харчовий продукт, що складається з молочного та рослинного жиру, у якому вміст молочного жиру не менше 25% від загальної жирності і вмістом трансізомерів не вище 5% [1]. Міжнародними вимогами передбачається висока харчова цінність жирів і безпека їх для людського організму. У країнах Євросоюзу норма трансізомерів становить для бутербродних спредів 1% і для маргаринів 5%.

До теперішнього часу для вироблення спредів застосовуються маслоробне обладнання і, практично, маслоробні технології. Однак, у зв'язку з істотними відмінностями хімічного складу заміників молочного жиру (ЗМЖ) і молочного жиру (МЖ), для усунення вад якості продукції доводиться знижувати продуктивність обладнання і змінювати технологічні параметри виробництва. Дослідження впливу термомеханічної обробки на процеси структуроутворення заміників молочного жиру і їх композицій показали, що питома потужність жирових композицій при термомеханічній обробці є відображенням зміни в'язкості жирових композицій. Виникає необхідність знайти взаємозв'язок між параметрами зміни потужності, в'язкістю та температурою, а також швидкістю обробки – параметрами, які впливають на процеси структуроутворення жирових композицій.

Для вирішення зазначених завдань необхідно мати фізичні дані про властивості сумішей молочного та рослинного жирів, основним із яких є в'язкість.

Оцінюючи літературні дані з фізичних властивостей жирів, слід зазначити, що є публікації, присвячені зазначеним властивостям МЖ та рослинних жирів [2-6]. Однак, дані щодо в'язкості жирових композицій МЖ та ЗМЖ в зоні структуроутворення, де відбувається кристалізація окремих груп тригліцеридів, абсолютно відсутні.

Слід зазначити, що для жирових композицій в зоні структуроутворення, де йдуть процеси кристалізації певних груп тригліцеридів, надзвичайно складно отримати аналітичний опис цього явища, у зв'язку з чим і виникає необхідність експериментальних досліджень.

Метою роботи є отримання числових значень в'язкості сумішей молочного та рослинного жирів в зоні структуроутворення, встановити визначальні показники, які на неї впливають та на основі цих даних отримати емпіричні математичні залежності для розрахунку обладнання і удосконалення технологічних режимів виробництва жирових продуктів, зокрема спредів.

Матеріали й методи. Об'єктом досліджень були молочно-рослинні суміші, які склалися із молочного жиру й заміників молочного жиру у співвідношеннях МЖ/ЗМЖ: 25/75; 50/50; і 75/25. У досліді використовували зразки ЗМЖ, трьох великих масложирових підприємств України: Києва, Вінниці та Одеси.

Основними показниками, які впливають на фізичні властивості жирів, зокрема в'язкість є температура, час витримки і інтенсивність механічного впливу, у нашому випадку – швидкість деформації. Тому методика визначення в'язкості жирових середовищ передбачала такі операції: охолодження розплаву жиру до заданої температури та вимірювання в'язкості за певної швидкості деформації на встановлених витримках.

Дослідження в'язкості виконували в зоні структуроутворення, що відповідає інтервалу температур 6-25°C. В'язкість вимірювали на ротаційному віскозиметрі RV-2 і розраховували за формулою:

$$\mu = \tau / \dot{\gamma}, \quad (1)$$

де μ - в'язкість, Па·с,

τ - напруження зсуву, Па,

$\dot{\gamma}$ - швидкість деформації, с⁻¹.

Відповідно до методики визначення в'язкості на ротаційному віскозиметрі фактично вимірюється напруження зсуву, на основі якого розраховується сама в'язкість. Визначення питомого об'єму у статичних умовах проводили методом об'ємної дилатометрії [7].

Математичну обробку результатів досліджень здійснювали з використанням обчислювальної техніки із використанням програм «Exel», «Harvard ChartXL» точність обчислень і округлень визначали стандартними способами [8].

Результати й обговорення. Результати деяких експериментів з визначення напруження зсуву наведені на рис. 1 та 2. Аналіз отриманих результатів показує наступне. Напруження зсуву зростає з підвищенням швидкості деформації, причому темп її зростання пропорційна температурі середовища.

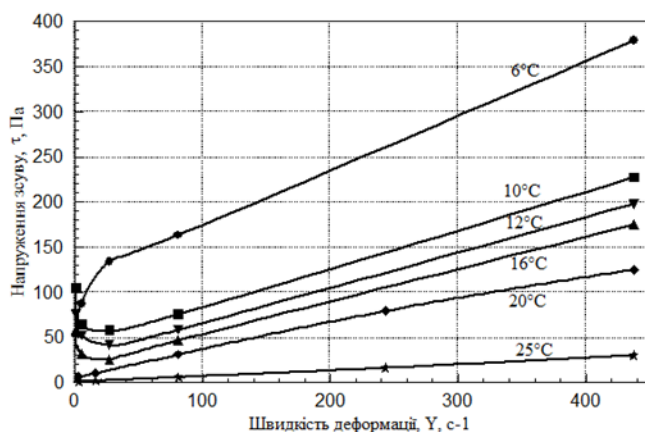


Рис. 1. Залежність напруження зсуву від швидкості деформації композиції 3МЖ Віолія/МЖ у співвідношенні 75/25, інтервал температур від 6-25°C, витримка 15 хв.

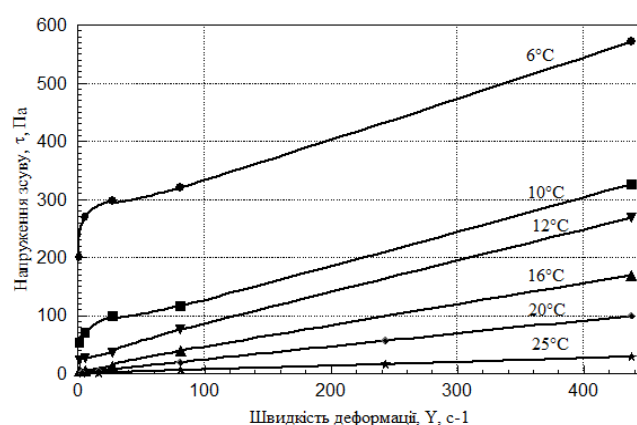


Рис. 2. Залежність напруження зсуву від швидкості деформації композиції 3МЖ Олікс / МЖ у співвідношенні 50/50, інтервал температур від 6-25°C, витримка 15 хв

Аналіз отриманих результатів показує наступне. Підвищення швидкості деформації супроводжується збільшенням напруження зсуву. При цьому ступень зростання τ збільшується із зростанням температури, хоча значення τ зменшується. Так середні значення для композиції 3МЖ Олікс/3МЖ (50:50) із зміною швидкості деформації від 5,4 до 437,4 с-1 веде до зростання напруження зсуву при 6°C від 268,2 до 541 Па у 3,7 рази, а при 20 °C від 4,6 до 100 Па майже у 22 рази.

Напруження зсуву також збільшується із зниженням температури, що зумовлено збільшенням частки кристалічної фази. Слід також зазначити, що підвищення температури до 25°C змінює структурно-механічні властивості жирової системи, які наближаються до властивостей ньютонівської рідини, і знижує величину напруження зсуву.

Відповідно до закону Ньютона, в'язкість є коефіцієнтом пропорційності між дотичним напруженням, що виникає під час руху рідини, і градієнтом швидкості. Для простих (ньютонівських) рідин в'язкість не залежить від градієнта швидкості, тобто за постійної температури в'язкість постійна. На практиці, разом з простими речовинами, доводиться мати справу з аномальними або неньютонівськими рідинами, в'язкість яких залежить від швидкості деформації. Тоді в'язкість, визначається співвідношенням між напругою зсуву і швидкістю деформації, називається ефективною в'язкістю. Більшість харчових, і у тому числі рослинно-молочних продуктів, мають аномально в'язкі властивості.

Експериментальні дані про в'язкості композиції ЗМЖ Олмікс/МЖ із різним співвідношенням заміни молочного жиру представлені на рис. 3-5. З отриманих матеріалів випливає, що основним чинником, що визначає ефективну в'язкість, є температура. Так, зниження температури з 25 до 6°C для ЗМЖ Олмікс/МЖ (50/50) за швидкості деформації $5,4 \text{ c}^{-1}$ збільшує в'язкість у 258 разів, а саме з 0,192 до 49,66 Па·с.

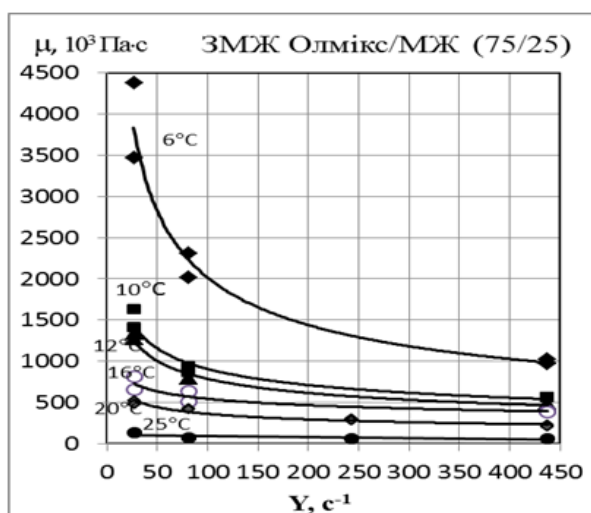


Рис. 3. Залежність ефективної в'язкості від швидкості деформації композиції ЗМЖ Олмікс/МЖ у співвідношенні 75/25, інтервал температур від 6-25°C, витримка 15 хв

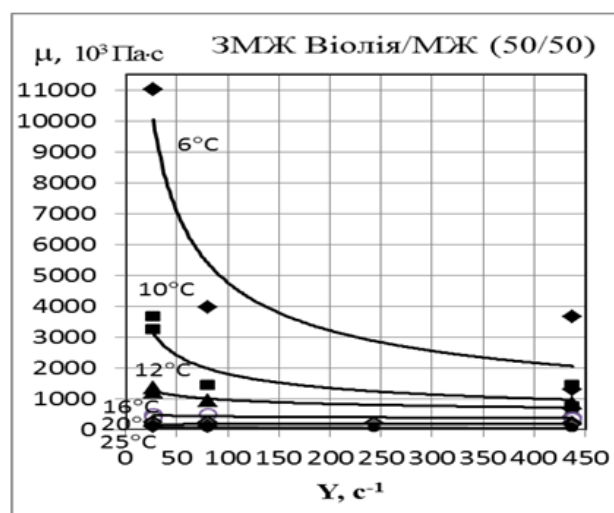


Рис. 4. Залежність ефективної в'язкості від швидкості деформації композиції ЗМЖ Олмікс/МЖ у співвідношенні 50/50, інтервал температур від 6-25°C, витримка 15 хв

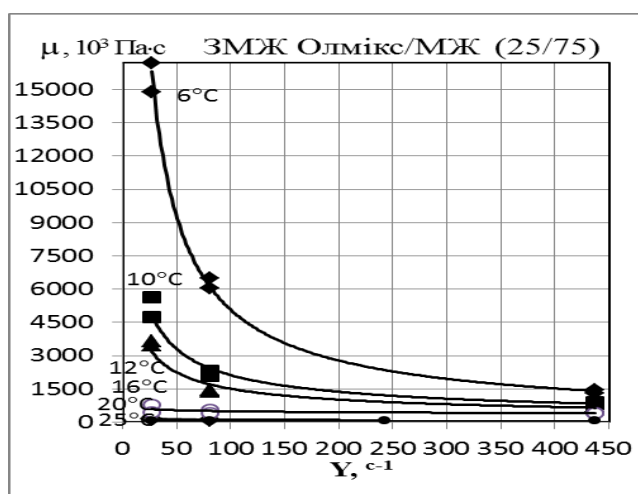


Рис. 5. Залежність ефективної в'язкості від швидкості деформації композиції ЗМЖ Олмікс/МЖ у співвідношенні 25/75, інтервал температур від 6-25°C, витримка 15 хв

Зміна концентрації молочного жиру у рослинно-молочних сумішах також суттєво впливає на в'язкість. В'язкість молочного жиру вища, чим у ЗМЖ у 1,2-1,5 рази. Із отриманих результатів видно, що для Олмікса при співвідношень (ЗМЖ75% /МЖ25%) за швидкості деформації $5,4 \text{ с}^{-1}$ при однаковій температурі 10°C та витримці ефективна в'язкість складає $7857,6 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при (ЗМЖ50% /МЖ50%) $12955,6 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а при (ЗМЖ25% /МЖ75%) $22672,2 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Таким чином з додаванням молочного жиру на 25% в'язкість при однакових умовах збільшується на 57%. При температурі 25°C , незалежно від часу витримки і для всіх швидкостей деформації, в'язкість жирових композицій майже однакова, тобто жирова система поводить як ньютонівська рідина.

Всі методи визначення ефективної в'язкості передбачають процедуру зміни в'язкості за вимушеного руху рідини під впливом зовнішньої сили. У той же час цей силовий вплив руйнує структуру рідини і знижує величину в'язкості. Причому це руйнування тим більше, чим вище швидкість переміщення частинок рідини.

Другим істотним фактором окрім збільшення концентрації МЖ є швидкість деформації. Так підвищення швидкості деформації з $5,4$ до $437,4 \text{ с}^{-1}$ для композиції Олмікс знижує в'язкість в 17,0 разів з 15475 до $906 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Якщо відлік збільшення швидкості деформації почати з 1 до $437,4 \text{ с}^{-1}$ то зниження в'язкості перевершує два порядки.

У цьому зв'язку, певний інтерес представляє величина в'язкості рідини з незруйнованою або, більш точно, майже незруйнованою структурою, яку маємо за швидкості деформації 1 с^{-1} . Результати вимірювання ефективної в'язкості, при швидкості деформації 1 с^{-1} , швидкості обертання ротора 5/9 оборотів в сек показали, що найбільші значення в'язкості в жирових сумішах збільшуються із підвищенням концентрації в композиціях (ЗМЖ 25%/МЖ 75%) молочного жиру. Максимальна ефективна в'язкість може досягати значень $174900\text{-}192390 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 6°C при витримці 15 хв.

Визначення в'язкості розплавів жирів в зоні структуроутворення досить складне. Це зумовлено хімічним складом жирової системи, яка складається з декількох груп тригліцеридів, що мають не тільки різний склад, але також різні температурні зони кристалізації, спорадичне виникнення зародків кристалізації і різні швидкості затвердіння.

Крім цього, істотним чинником, що прискорює кристалізацію жиру, є інтенсивність механічної дії, що передається жировій системі зовнішньою силою, у виробничому процесі – робочими органами маслоутворювача, а в нашому випадку – ротором віскозиметра. Тому досить важко визначитися з фізичними факторами, які дозволяють розрахунковим шляхом обчислити величину в'язкості. В хронології досліджень закономірностей в'язкого руху використовували такі характеристики рідин як молекулярна вага, температура, енергія випаровування і питома об'єм. Далі зазначені показники були доповнені вільним об'ємом.

У попередніх роботах із заміниками молочного жиру [6] встановлено визначальний вплив вільного об'єму на структурно-механічні властивості жирових систем, що знаходяться в стані розплаву, зона температур $40\text{-}90^{\circ}\text{C}$. Підтвердження цього положення отримано і в даній роботі.

Встановлено, що збільшення питомої об'єму МЖ в інтервалі температур від повного затвердіння до повного розплавлення ($-45 \text{ -- } +33^{\circ}\text{C}$) становить 10%, в той час як вільний об'єм зростає на 47%. Аналогічно для ЗМЖ і композицій – в інтервалі температур $-35 \text{ -- } +36^{\circ}\text{C}$ зазначені зміни становлять 11 і 50%.

Відповідно до викладеного, для розрахунку ефективної в'язкості були використані показники – приведений об'єм у вигляді відношень V/V_f , який враховує температуру жиру та час витримання жиру при даній температурі і швидкість деформації у вигляді співвідношення γ_p/γ . У наведених співвідношеннях V – питомих і V_f – вільний об'єми, γ – швидкість деформації, γ_p – швидкість деформації, що максимально руйнує структуру жирової системи і наближає її властивості до властивостей ньютонівської рідини, знаходиться на рівні швидкості деформації $340\text{-}350 \text{ с}^{-1}$.

Зміну ефективної в'язкості деяких композицій залежно від приведенного об'єму з урахуванням індексу впливу швидкості деформації показано на рис 6 та 7.

За отриманими експериментальними даними виведено формули для розрахунку ефективної в'язкості молочно-жирових сумішей, що зведені у таблиці 1.

Слід зазначити, що наведені формули ефективної в'язкості виведені в діапазоні температур від 10 до 25°C та мають достатню точність для емпіричних формул. Максимальна похибка результатів при розрахунку складає $\pm 6,5\%$. Вмісті кристалічної фази композицій складає 16%-30%. Подальше підвищення вмісту твердої фази буде спричиняти підвищення похибки визначення в'язкості.

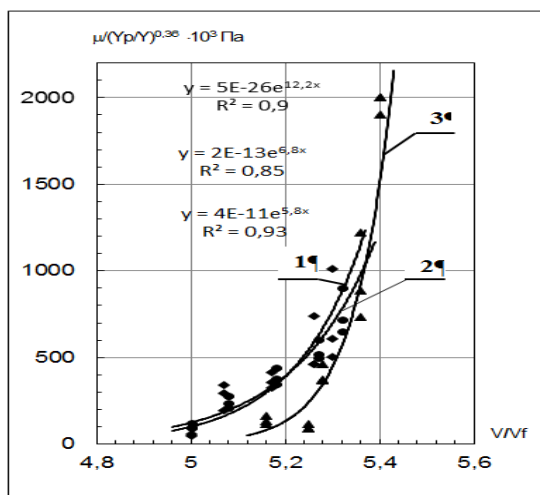


Рис.6. Залежність в'язкості композицій ЗМЖ ВІОЛІА/МЖ від приведенного об'єму та індексу γ_p/γ . Співвідношення:
1. ЗМЖ 75/МЖ 25; 2. ЗМЖ 50/МЖ 50;
3. ЗМЖ 25/МЖ 75

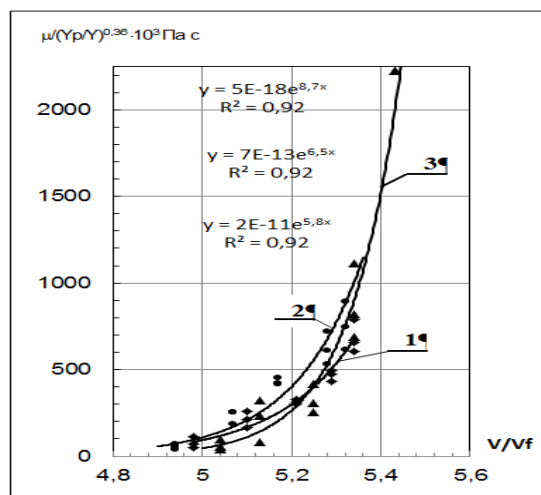


Рис.7. Залежність в'язкості композицій ЗМЖ ТЗ/МЖ від приведенного об'єму та індексу γ_p/γ . Співвідношення:
1. ЗМЖ 75/МЖ 25; 2. ЗМЖ 50/МЖ 50;
3. ЗМЖ 25/МЖ 75

Таблиця 1

Формули для розрахунку ефективної в'язкості молочно-жирових сумішей

Композиція ЗМЖ ВІОЛІА / МЖ		
75% / 25%	50% / 50%	25% / 75%
$\mu = 5 \cdot 10^{-26} \cdot e^{12,2\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$	$\mu = 2 \cdot 10^{-13} \cdot e^{6,8\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$	$\mu = 4 \cdot 10^{-11} \cdot e^{5,8\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$
Композиція ЗМЖ ОЛІМІКС / МЖ		
75% / 25%	50% / 50%	25% / 75%
$\mu = 10^{-18} \cdot e^{8,9\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$	$\mu = 10^{-17} \cdot e^{8,7\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$	$\mu = 7 \cdot 10^{-13} \cdot e^{6,6\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$
Композиція ЗМЖ ТЗ / МЖ		
75% / 25%	50% / 50%	25% / 75%
$\mu = 5 \cdot 10^{-18} \cdot e^{8,7\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$	$\mu = 7 \cdot 10^{-13} \cdot e^{6,5\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$	$\mu = 2 \cdot 10^{-11} \cdot e^{5,8\left(\frac{V}{V_f}\right)} \left(\frac{\gamma}{\gamma_{max}}\right)^{0,36}$

Висновки. Досліджено в'язкості рослинно-молочних жирових сумішей із співвідношенням ЗМЖ/МЖ (75%/25%; 50%/ 50%; 25%/75%) в зоні структуроутворення, інтервал температур 6-30°C.

Встановлено визначальний вплив на ефективну в'язкість показників - температури та часу перебування зразка в зоні кристалізації, які у роботі виражені через приведений об'єм. Другим істотним чинником, що визначає величину в'язкості, є швидкість деформації або інтенсивність механічної енергії, що передається жировій системі робочими органами апарату, в даному випадку ротором віскозиметра. Підвищення швидкості деформації від 1 до 437,4 s^{-1} знижує в'язкість на два порядки.

Виведені емпіричні формули для розрахунку ефективної в'язкості жирових композицій із різним співвідношенням, які можуть бути використані для корегування технологічних режимів маслоутворення та розробки нового обладнання.

Бібліографія

1. ДСТУ 4445:2005 Спреди і суміші жирові. Загальні технічні умови [Чинний від 2006-07-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 22 с.
2. О'Прайен Р. Жири и масла. Производство, состав и свойства. СПб. Профессия, 2007, 752 с.
3. Ересько Г. А., Самойлов А. В. Удельные объемы жировых композиций. Молочная индустрия. 2013, №2, с.34-35.
4. Самойлов А. В., Ересько Г. А., Жукова Я. Ф. Исследование теплофизических свойств заменителей молочного жира и молочно-жировых смесей. Вісник аграрної науки, 2013, №10, с.55-58.
5. Ересько Г. А., Самойлов А. В. Изменение свойств молочного жира и растительных масел в зависимости от их соотношения. Хранение и переработка сельхозсырья. 2013, №11, с.29-31.
6. Ересько Г. А., Ерошенко С. И., Бугера И. П., Самойлов А. В. Вязкость заменителей молочного жира в области жидкого состояния. Молочная индустрия, 2014, №1, с.53-55
7. Ересько Г. А., Работягова Л. И. Дилатометрический метод исследования отвердевания молочного жира: Республиканский межвед. научно-технич. сборник Пищевая промышленность. Киев: Техника. 1977. №23. С. 61-64.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. 831 с.

References

1. DSTU 4445:2005 Spreidy i sumishi zhyrovi. Zahalni tekhnichni umovy. [Spreads and fat mixtures. General specifications]. [In force from 2006-07-01]. Offic. edition. Kyiv: Derzhspozhyvstandard Ukrainy, 2006. 22 p.
2. O`Praien R. (2007). Zhyry y masla. Proyzvodstvo, sostav y svoistva [Fats and oils. Production, composition and properties]. SPb. Professyia, P. 752.
3. Eresko G. A., Samoilov A. V. (2013). Udelnyye obyemy zhirovyykh kompozitsiy. [The specific volume of fat compositions]. Molochnaia yndustryia [Dairy industry], 2013, № 2, P. 34-35.
4. Samoilov A. , Eresko G. , Zhukova Ya. (2013). Issledovaniye teplofizicheskikh svoystv zameniteley molochnogo zhira i molochno-zhirovyykh smesey [Study of the thermophysical properties of milk fat substitutes and milk fat mixtures]. Visnyk ahrarnoyi nauky [Bulletin of Agricultural Science]. № 10. P. 55-58.
5. Eresko G. , Samoilov A. (2013). Izmeneniye svoystv molochnogo zhira i rastitelnykh masel v zavisimosti ot ikh sootnosheniya [Change in the properties of milk fat and vegetable oils, depending on their ratio] Khraneniye i pererabotka selkhozsyria [Storage and processing of agricultural raw materials]. № 11. P. 29-31.
6. Eresko, G., Eroshenko, S., Buhera, Y., Samoilov A. (2014). Вязкость заменителей молочного жира в области жидкого состояния. Молочная индустрия [The viscosity of milk fat substitutes in the liquid state. Molochnaia yndustryia [Dairy industry]. № 1. P. 53-55.
7. Eresko, G., Rabotyagova, L. (1977). Dilatometricheskij metod issledovaniya otverdevaniya molochnogo zhira [Dilatometric method of research of milk fat solidification]. Respublikanskij mezhved. nauchno-tehnich. sbornik "Pishevaya prmyshlennost" [Republican inter-institutional scientific and technical collection Food industry]. Kyiv: Tehnika. P. 61-64.
8. Korn, G., Korn, T. (1978). Spravochnik po matematike dlya nauchnykh rabotnikov i izhenerov [Reference-book on mathematics for scientific workers and engineers]. M.: Nauka. 831 p.