

Emulzie mliečného tuku stabilizované laktoproteinátmi

BERNADETTA KRKOŠKOVÁ

Súhrn. Sledovala sa kvalita a stabilita emulzií mliečného tuku stabilizovaných laktoproteinátmi, a to v závislosti od formy tuku (filtrovaný tuk z masla a smotana), jeho koncentrácie a od koncentrácie emulgátora. Pri nižšej koncentrácii tuku (do 45 hmot. %) jeho forma nevplývala na kvalitu emulzií a prídavok laktoproteinátu v nízkej koncentrácii sa neprejavil priaznivo. Zistil sa štatisticky významný zlepšujúci vplyv vyššej koncentrácie emulgátora (0,2 hmot. %). Pri vysokej koncentrácii tuku (nad 60 hmot. %) sa zistil štatisticky významný vplyv formy tuku na kvalitu emulzií. Prídavok laktoproteinátu zhoršoval emulzie zo smotany a zlepšoval emulzie z filtrovaného tuku.

V prirodzených emulzných systémoch mliečného tuku, v mlieku a smotane, je tuk v koloidne dispergovanej forme, pričom sú jednotlivé častice tuku obalené membránou z fosfolipidov a lipoproteínov. Molekuly membránových bielkovín majú zložitú povahu; z fyzikálneho hľadiska je dôležité, že majú emulgačný účinok, ktorý je základom stability emulzného systému. Homogenizácia stabilizuje tukovú suspenziu mlieka a tento účinok pokračuje, až kým množstvo tuku v produkte neprekročí 25 hmot. %. Pri obsahu tuku 30 hmot. % má už sama homogenizácia za následok porušenie emulzie v dôsledku prevahy nového tukového povrchu nad proteínom, ktorý je na tento povrch adsorbovaný. Na stabilizovanie emulzií s vyšším obsahom tuku treba pridať do systému ďalšiu látku, ktorá absorpciou na novovytvorenom povrchu emulziu stabilizuje. Úlohu emulgátorov dobre plnia aj rozličné bielkovinové, najmä mliečne a sójové prípravky. Pôsobenie rozličných proteínov sa prejavuje špecifickým mechanizmom a kinetikou adsorpcie, ako aj tvorbou povrchových filmov rôznej štruktúry. Množstvo bielkoviny adsorbovanej na tukových časticiach ovplyvňuje typ bielkoviny i veľkosť povrchu. Torn-

berg [1] pri štúdiu emulgačných vlastností sójových a mliečnych bielkovín zistil, že väčšie množstvo sójovej bielkoviny sa adsorbuje pri malom povrchu tuku, t. j. v hrubej disperzii, kým kazeinát sa lepšie adsorboval v jemnej disperzii, pri veľkom povrchu tuku. Množstvo adsorbovanej bielkoviny ako funkcia plochy povrchu naznačuje, že kazeinát prednostne pokrýva v procese emulgovania novovzniknutý povrch, kým sójová bielkovina sa adsorbuje na rozhraní.

Z hľadiska aplikácie emulgátorov a regulovania stability emulzií má význam poznanie kritickej koncentrácie micel, t. j. hraničnej koncentrácie emulgátora, najúčinnnejšej pri znižovaní povrchového napätia. Kako a Sherman [2] sledovali stabilitu syntetických mliek z kukuričného oleja, stabilizovaných práškovým odstredeným mliekom a monoacylglycerolovým emulgátorom.

Zistili, že stabilita uvedených emulzií závisí nielen od absolútnej koncentrácie oboch látok s emulgačnými účinkami, ale aj od pomeru ich koncentrácie. Existuje kritický pomer koncentrácií, pri ktorom stabilita tukových častíc proti koalescencii dosahuje maximum. Dobrú stabilitu pripisujú tvorbe komplexu v ochrannom filme membrány. Hydrofóbne zvyšky molekúl plazmových bielkovín vytvárajú komplex s uhľovodíkovými reťazcami mastných kyselín monoacylglycerolov. Zistil sa aj výskyt mozaikovej štruktúry membrány tukových častíc v emulziách mliečného tuku stabilizovaných zmesou monoacylglycerolov a sorbitanových esterov [3]. Ak je v emulzii kazeinát, tvorí na rozhraní ďalšiu vrstvu, ktorá pokrýva vrstvu mozaiky.

V predchádzajúcej práci sme sa zamerali na uplatnenie koncentrátov mliečnych bielkovín — laktoproteinátov pri príprave emulzií mliečného tuku. Experimenty ukázali, že laktoproteináty možno použiť ako emulgátory pri vyššom obsahu tuku v emulzii. Pri nižšom obsahu tuku sa nepodarilo pripraviť dobré emulzie ani pomocou aplikácie prídavných emulgátorov [4].

Vychádzajúc z predpokladu, že aj forma tuku môže ovplyvniť kvalitu a stabilitu emulzií, urobili sme sériu pokusov, v ktorých sa mliečny tuk aplikoval pri príprave emulzií vo forme sladkej smotany s obsahom tuku 40 hmot. % a vo forme filtrovaného tuku. Časť výsledkov týchto prác už bola publikovaná. V tejto práci uvádzame výsledky sledovania kvality a stability emulzií stabilizovaných laktoproteinátmi.

Experimentálna časť

Ako základné zložky na prípravu emulzií sa použili mliečny tuk a voda. V jednotlivých pokusoch sa tuk aplikoval buď vo forme filtrovaného tuku získaného z masla, buď vo forme sladkej smotany s obsahom tuku 40 hmot. %.

Koncentrácia tuku v emulziách sa menila v rozsahu 35—45 hmot. % a 55—70 hmot. %, vždy s 5 % rozdielom medzi jednotlivými vzorkami.

Ako materiál s emulgačnými účinkami sa použil koncentrát všetkých mliečnych bielkovín — laktoproteinát, ktorý vyrobili poloprevádzkovo vo Výskumnom ústave mliekárskom v Žiline. Laktoproteinát bol pred konečnou technologickou úpravou sušením ešte modifikovaný prídavkom emulgátora C v množstve 5 hmot. %. Upravený preparát mal toto zloženie:

celkový obsah bielkovín min. 80 %,

z toho srvátkové bielkoviny min. 10 %, max. 20 %,

obsah vody max. 10 %,

obsah tuku 1,5 %,

obsah laktózy 1,5 %,

obsah vápnika 1,9 %,

pH 6,97.

Laktoproteinát sa aplikoval v práškovej forme; jeho koncentrácia sa v jednotlivých pokusoch menila v rozsahu 0,05—0,2 hmot. % na obsah tuku.

Tuková zložka, voda a emulgátor sa miešali na laboratórnom homogenizátore pri definovaných podmienkach:

počet otáčok: 14 000 min⁻¹,

doba miešania: 1 min,

teplota tuku: 35 °C, teplota vody: 15 °C.

Sledoval a vyhodnocoval sa vplyv formy a koncentrácie mliečneho tuku a koncentrácie emulgátora v emulzii na

— organoleptické vlastnosti, najmä vzhľad,

— konzistenčné vlastnosti hodnotené pomocou penetrometra AP 4/2,

— reologické vlastnosti zisťované na rotačnom viskozimetri Rheotest 2.

Hodnoty penetrácie sa určili pri teplote vzorky 9 a 18 °C, za štandardných podmienok merania. Zaznamenávala sa hodnota vzniku kónusu bezprostredne po dopade na povrch vzorky. Tabelované hodnoty sú priemerné hodnoty z troch meraní.

Merania na rotačnom viskozimetri sa robili pomocou cylindrickej meracej zostavy prístroja. Reologické vlastnosti emulzií sa sledovali v priebehu temperovania vzoriek v teplotnom rozsahu 28—40 °C. Určili sa charakteristické hodnoty dotyčnicového napätia τ , a to statická medza toku τ_1 , dynamická medza toku τ_2 a najvyššia medza toku τ_3 .

Pokusy boli usporiadané podľa schémy faktorového pokusu 2³. Vplyv jednotlivých variabilít a ich interakcie na charakteristiky emulzií sa zistil štatisticky metódou analýzy rozptylu podľa ČSN 01 0250. Významnosť jednotlivých variabilít sa hodnotila na 95 % hladine významnosti.

Výsledky a diskusia

V prvej sérii pokusov sa pripravili emulzie s koncentráciou mliečného tuku 30, 40 a 45 hmot. %. Výsledky hodnotenia senzorických vlastností a fyzikálnych meraní uvádza tabuľka 1.

Senzorické vlastnosti sa hodnotili vizuálne podľa zvolenej stupnice. Pri nižšom obsahu tuku v emulziách sa vplyv formy tuku neprejavil na kvalite emulzií; zo smotany i z filtrovaného tuku sa pripravili bez laktoproteinátu (porovnávacia séria emulzií bez emulgátora) emulzie dobrej kvality, s malými závadami. Emulzie zo smotany boli krémovitej konzistencie, z filtrovaného tuku tuhé.

Rôzne prídavky laktoproteinátu sa prejavovali odlišne. Malé prídavky do 0,1 hmot. % zhoršovali emulzie zo smotany i z filtrovaného tuku. Prídavok

Tabuľka 1. Charakteristiky emulzií s nižším obsahom tuku
Table 1. Characteristics of emulsions with lower fat contents

Koncentrácia mliečného tuku [hmot. %] ⁽¹⁾	Koncentrácia laktoproteiná- tu [hmot. %] ⁽²⁾	Vzhľad ⁽³⁾	Penetrácia ⁽⁴⁾		Dotýčnicové napätie ⁽⁵⁾		
			9 °C	18 °C	τ_1	τ_2 [Pa]	τ_3
Smotana ⁽⁶⁾							
35	—	2	183	—	39,3	70,0	80,2
40	—	2	198	—	55,0	77,0	78,6
45	—	2	157	—	62,9	78,6	78,6
35	0,05	2	87	136	47,1	68,4	69,2
40	0,05	2	232	—			
45	0,05	3	113	145			
35	0,1	3	126	—	47,1	68,4	69,2
40	0,1	3	103	138			
45	0,1	3	61	156			
35	0,2	1	—	—	47,1	68,4	69,2
40	0,2	1	—	—			
45	0,2	2	—	—			
Filtrovaný tuk ⁽⁷⁾							
40	—	2	57	120	117,1	147,7	154,0
45	—	2	52	123	70,7	110,0	116,3
35	0,05	3	43	156	66,8	113,2	125,8
40	0,05	2	58	198			
45	0,05	2	35	168			
35	0,1	3	64	—	66,8	113,2	125,8
40	0,1	3	14	159			
45	0,1	3	37	172			
40	0,2	2	53	61	66,8	113,2	125,8
45	0,2	1	32	62			

⁽¹⁾Milk fat concentration [mass %], ⁽²⁾Lactoprotein concentration [mass %], ⁽³⁾Appearance, ⁽⁴⁾Penetration, ⁽⁵⁾Contact stress, ⁽⁶⁾Cream, ⁽⁷⁾Filtered fat.

0,2 hmot. % emulzie zlepšil. Výraznejšie zlepšenie sa prejavilo v emulziách pripravených zo smotany. Zlepšujúci vplyv vysokej koncentrácie emulgátora bol aj štatisticky významný.

Ako sme už uviedli, emulzie zo smotany pripravené bez emulgátora boli mäkkej, krémovitej konzistencie. Z hodnôt penetrácie sa zisťovali iba hodnoty pri chladničkej teplote, pri laboratórnej teplote boli vzorky kvapalné. Prídavok laktoproteinátu v nižších koncentráciách (0,05 a 0,1 hmot. %) zvýšil tvrdosť emulzií; prejavilo sa to znížením hodnôt penetrácie pri chladničkej teplote a pri laboratórnej teplote najmä v emulziách s obsahom mliečneho tuku 45 hmot. %. Prídavok emulgátora v množstve 0,2 hmot. % pôsobil opačne, znížil tvrdosť emulzií natoľko, že ich nebolo možné merať.

Emulzie pripravené z filtrovaného tuku boli tuhej konzistencie. Prídavok laktoproteinátu sa prejavil miernym znížením hodnôt penetrácií meraných pri chladničkej teplote. Všetky použité koncentrácie emulgátora pôsobili rovnako. Pri laboratórnej teplote sa vo vzorkách s nízkou koncentráciou emulgátora zistili vyššie hodnoty penetrácie, t. j. tvrdosť vzoriek sa znížila. Pri emulziách s koncentráciou emulgátora 0,2 hmot. % sa tvrdosť výrazne zvýšila.

Forma tuku a koncentrácia emulgátora štatisticky významne vplývala na zistené hodnoty penetrácií.

Viskozimetrické merania sa v tejto sérii pokusov robili iba na vybraných vzorkách emulzií pripravených zo smotany a filtrovaného tuku bez emulgátora, resp. s 0,05 % prídavkom laktoproteinátu. Zistené hodnoty medzí toku pre emulzie zo smotany sú nižšie v porovnaní s hodnotami zistenými pre emulzie rovnakého zloženia pripravené z filtrovaného tuku. Je to dôsledok odlišnej konzistencie a je v súlade s výsledkami merania penetrácie i so senzorickým hodnotením. Prídavok emulgátora v prípade emulzií zo smotany znížil hodnoty medzí toku; pri emulziách z filtrovaného tuku sa zvýšila hodnota najvyššej medze toku. Vzhľadom na obmedzený rozsah meraní a malú škálu vzoriek nemožno z výsledkov vyvodiť jednoznačné závery.

V druhej sérii pokusov sa pripravili emulzie s vysokým obsahom tuku, 55–70 hmot. %. Výsledky hodnotenia senzorických vlastností a fyzikálnych meraní týchto emulzií uvádza tabuľka 2. Tabuľka 3 zhrňa výsledky štatistického hodnotenia.

Emulzie na báze smotany boli výbornej akosti, tuhé, hladké, roztierateľné s výnimkou emulzie s obsahom tuku 55 hmot. %, kde sa vyskytli malé závary. So stúpajúcim obsahom tuku v týchto emulziách sa znižuje obsah vody a relatívne malý povrch vodnej dispergovanej fázy v emulziách typu „voda v oleji“ je dobre stabilizovaný lipoproteínmi prítomnými v smotane. Emulzie z filtrovaného tuku mali malé závary, neboli celkom rovnorodé a hladké. Výborná, bez závad bola iba emulzia s obsahom tuku 70 hmot. %. Filtrovaný

Tabuľka 2. Charakteristiky emulzií s vyšším obsahom tuku
Table 2. Characteristics of emulsions with higher fat contents

Koncentrácia mliečného tuku [hmot. %] ⁽¹⁾	Koncentrácia laktoproteiná- tu [hmot. %] ⁽²⁾	Vzhľad ⁽³⁾	Penetrácia ⁽⁴⁾		Dotyčnicové napätie ⁽⁵⁾		
			9 °C	18 °C	τ_1	τ_2 [Pa]	τ_3
Smotana ⁽⁴⁾							
55	—	2	23	53	47,2	80,2	95,9
60	—	1	33	131			
65	—	1	38	122			
70	—	1	25	88			
55	0,05	1	61	92	47,2	72,3	75,5
60	0,05	1	73	89			
65	0,05	1	53	71			
70	0,05	3	41	61			
55	0,1	1	70	84	39,3	72,3	75,5
60	0,1	1	58	68	47,2	69,2	73,9
65	0,1	3	25	73	47,2	62,1	64,5
70	0,1	2	31	31	47,2	63,7	66,0
Filtrovaný tuk ⁽⁷⁾							
55	—	2	35	128	78,6	106,9	110,0
60	—	2	29	136	66,5	74,9	89,6
65	—	2	19	116	86,5	116,3	127,3
70	—	1	43	104	62,9	94,3	102,1
55	0,05	2	39	73	47,2	70,7	77,0
60	0,05	2	52	82	55,0	70,0	72,3
65	0,05	1	61	69			
70	0,05	1	51	64			
55	0,1	1	53	101			
60	0,1	2	39	53	55,0	78,6	84,9
65	0,1	2	49	63			
70	0,1	1	44	61			
55	0,2	1	29	48			
60	0,2	1	23	51			

(1)–(7) See Table 1.

tuk, použitý na prípravu emulzií, neobsahoval prirodzené emulgátory v takom množstve, aby postačovali na stabilizovanie emulzného systému.

Prídavok laktoproteinátu v najnižšej koncentrácii zlepšil smotanovú emulziu s obsahom tuku 55 hmot. %. Emulzie s vyšším obsahom tuku ovplyvňoval prídavok emulgátora nepriaznivo. Pri koncentrácii laktoproteinátu 0,05 hmot. percent sa zhoršila emulzia s obsahom tuku 70 hmot. %; prídavok 0,1 hmot. % emulgátora zhoršil aj emulziu s obsahom tuku 65 hmot. %. V procese emulgácie laktoproteinát vďaka svojej afinite k vode viaže časť vody prítomnej v systéme, čo pri emulziách s vysokým obsahom tuku, a teda nízkym obsahom vody, vedie k vzniku závad zhlukovaním časti vodnej fázy. Pri vyššom obsahu vody v emulzii (emulzia s obsahom tuku 55 hmot. %) je účinok tohto

Tabuľka 3. Výsledky štatistického hodnotenia
Table 3. Results of the statistical evaluation

Koncentrácia mliečného tuku [hmot. %] ⁽¹⁾	Koncentrácia laktoproteiná- tu [hmot. %] ⁽²⁾	Významnosť vplyvu na ⁽³⁾					
		vzhľad ⁽⁴⁾	penetráciu ⁽⁵⁾		dotyčnicové napätie ⁽⁶⁾		
			9 °C	18 °C	τ_1	τ_2 [Pa]	τ_3
35–40	0 – 0,05 0,1 – 0,2	— A	C A, AC	A, C A, B AB	B A, BC	A, B A, BC	A, B A, BC
40–45	0 – 0,05 0,1 – 0,2	— A	C A, AC	A A, AC	A A	— A	— A
55–60	0 – 0,05 0,05 – 0,1	— —	A C	— AB	— AB	C A, AB	C A, AB
	0,1 – 0,2	A, C	A	A	A, AB AC	A, AB AC	A, AB AC
65–70	0 – 0,05 0,05 – 0,1	— C	C C	A —	A, C C	A C	A C

A – koncentrácia emulgátora, B – koncentrácia tuku, C – forma tuku, AB – interakcia koncentrácie tuku a koncentrácie emulgátora, AC – interakcia formy tuku a koncentrácie emulgátora, BC – interakcia formy tuku a koncentrácie tuku.

⁽¹⁾Milk fat concentration [mass %], ⁽²⁾Lactoprotein concentration [mass %], ⁽³⁾Significance of influence on, ⁽⁴⁾Appearance, ⁽⁵⁾Penetration, ⁽⁶⁾Contact stress, A – emulsifier's concentration, B – fat concentration, C – fat form, AB – interaction between fat concentration and emulsifier's concentration, AC – interaction between fat form and emulsifier's concentration, BC – interaction between fat form and fat concentration.

mechanizmu priaznivý. Pri smotanových emulziách s vysokým obsahom tuku sa prídavkom laktoproteinátu nevhodne zvyšuje koncentrácia povrchovo aktívnych látok v systéme, čo vedie k tvorbe aglomerátov a zhoršuje stabilitu emulzií. Podľa Friberga [5] sa optimálna stabilita emulzií získa vtedy, keď sa na rozhraní tvoria kondenzované monovrstvy.

Pridavok laktoproteinátu do emulzií z filtrovaného tuku ich zlepšoval. Nízka koncentrácia priaznivo ovplyvnila emulziu s obsahom tuku 65 hmot. %; vyššia koncentrácia zlepšila aj emulzie s obsahom tuku 55 a 60 hmot. %. Emulzia s obsahom tuku 70 hmot. % si zachovala výbornú akosť aj po pridaní emulgátora. Pôsobenie laktoproteinátu je v súlade s už opísaným mechanizmom. Emulzie z filtrovaného tuku obsahujú iba nepatrné množstvá prirodzených zložiek s emulgačnými účinkami a prídavok laktoproteinátu ich koncentráciu vhodne zvyšuje. Účinné množstvo emulgátora sa zvyšuje s klesajúcim obsahom tuku, t. j. so zvyšujúcim sa obsahom vody v systéme.

Na vzhľad emulzií s prídavkom laktoproteinátu štatisticky významne

vplývali forma tuku a koncentrácia emulgátora, pri koncentrácii tuku nad 65 hmot. % iba forma tuku.

Zistené hodnoty penetrácií pre emulzie zo smotany sú pri chladničkovvej teplote nízke (tuhé vzorky) a pre jednotlivé emulzie sa iba málo líšia. Pri laboratórnej teplote sa zistila nízka hodnota penetrácie pre emulziu s obsahom tuku 55 hmot. % a vyššie hodnoty pre ostatné emulzie. Tieto hodnoty sa so stúpajúcim obsahom tuku znižujú, čo vystihuje rastúcu tvrdosť emulzií a je v súlade so senzorickým hodnotením konzistencie.

Prídavok laktoproteinátu spôsobil zníženie tvrdosti vzoriek a zvýšenie hodnôt penetrácií pri chladničkovvej teplote pri emulziách s obsahom tuku 60 a 55 hmot. % (pri tejto emulzii sa zvýšili hodnoty penetrácie aj pri laboratórnej teplote). Pri emulziách s obsahom tuku 65 a 70 hmot. % sa hodnoty penetrácií znížili; výraznejšie sa to prejavilo pri laboratórnej teplote a pri vyššej koncentrácii emulgátora.

Hodnoty penetrácií pre emulzie pripravené z filtrovaného tuku bez emulgátora sa líšia od hodnôt pre smotanové emulzie iba málo a vykazujú rovnaký trend zmien s teplotou a obsahom tuku. Prídavok laktoproteinátu neovplyvnil preukazne konzistenciu emulzií pri chladničkovvej teplote. Hodnoty penetrácie merané pri laboratórnej teplote sa výrazne znížili, teda emulzie boli mäkšie. Na hodnoty penetrácií štatisticky významne vplývala koncentrácia emulgátora a forma tuku.

Podobne ako v predchádzajúcej sérii pokusov hodnoty dotýčnicového napätia sa zisťovali iba pri obmedzenom počte vzoriek. Hodnoty medzí toku pre jednotlivé emulzie s rozličným obsahom tuku sa výrazne nelíšili. Prídavkom emulgátora sa znižovali hodnoty medzí toku v súlade so zvyšovaním hodnôt penetrácie i senzorickým nálezom.

Literatúra

1. TORNBERG, E.: J. Sci. Food Agric., 29, 1978, č. 10, s. 867.
2. KAKO, M.—SHERMAN, P.: Milchwissenschaft, 29, 1974, č. 12, s. 733.
3. KAKO, M.—KONDO, S.: Bull. Snow Brand Milk Prod. Co., 1980, s. 21.
4. KRKOŠKOVÁ, B.—VACOVÁ, T.: Prům. Potr., 33, 1982, č. 2, s. 84.
5. FRIBERG, S.: Food Emulsions. New York—Basel, Marcel Dekker 1976.

Эмульсии молочного жира, стабилизированные лактопротеинами

Резюме

Изучались качество и стабильность эмульсий молочного жира, стабилизированных лактопротеинами, в зависимости от формы жира (фильтрованный жир из масла и сливки), его концентрации и от концентрации эмульгатора. При более низкой концентрации жира (до 45 масс. %) его форма не оказывает влияния на качество

эмульсии и добавление лактопротеината в низкой концентрации не проявилось благоприятно. Было обнаружено статистически значимое улучшающее влияние более высокой концентрации эмульгатора (0,2 масс. %). При высокой концентрации жира (свыше 60 масс. %) было обнаружено статистически значимое влияние формы жира на качество эмульсии. Добавление лактопротеината ухудшало эмульсии из сливок и улучшало эмульсии из фильтрованного жира.

Emulsions of milk fat stabilized by lactoproteins

Summary

Quality and stability of milk fat emulsions stabilized by lactoproteins were investigated with respect to their dependence on fat form (filtered fat from butter and cream), its concentration and on the concentration of the emulsifier. At lower fat concentration (up to 45 mass %) fat form did not influence the quality of emulsions and also the addition of lactoprotein in low concentration did not appear to be favourable. An improving effect of emulsifier's higher concentration (0,2 mass %) was found statistically significant. At a high fat concentration (over 60 mass %) a statistically significant influence of fat form on the quality of emulsions was observed, too. The addition of lactoprotein did, on the other hand, impair the quality of emulsions from cream and on the other, it improved the quality of emulsions from filtered fat.