

КУКУШКИНА АНАСТАСИЯ НИКОЛАЕВНА

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ БЫЧЬЕГО
СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Специальность: 02.00.11 – коллоидная химия и физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва 2009

Работа выполнена в ФГОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет» («МГТУ») на кафедре химии.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Деркач Светлана Ростиславовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Симакова Галина Александровна;
доктор химических наук, профессор
Грузинов Евгений Владимирович

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

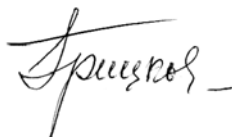
Защита состоится “23” апреля 2009 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.120.04 в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Отзывы на автореферат можно направлять по адресу:
119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, МИТХТ, им. М.В. Ломоносова

Автореферат размещен на сайте www.mitht.ru “23” марта 2009 г.
Автореферат разослан “23” марта 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор химических наук, профессор



Грицкова И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание высококонцентрированных эмульсионных систем, необходимых для производства на их основе разнообразных пищевых продуктов, является важной проблемой современной коллоидной химии. Обычно для стабилизации таких эмульсий используются высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) – белки, в том числе альбумины, причем достаточно часто они применяются в смесях с низкомолекулярными ПАВ.

Однако способы получения высококонцентрированных эмульсий масло/вода и их свойства представлены весьма скудно, что связано как со сложностью самой системы, так и взаимосвязи факторов, обеспечивающих ее устойчивость. В связи с этим, актуальной задачей является определение путей оптимизации процессов получения высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных комплексами БСА с низкомолекулярными ПАВ, в целях улучшения качества создаваемых пищевых продуктов.

Цель работы Получение высококонцентрированных эмульсий масло/вода, стабилизированных комплексами БСА с низкомолекулярными ПАВ различной природы, и изучение их устойчивости и реологических свойств.

Научная новизна

- Впервые установлен интервал молярных соотношений альбумина и низкомолекулярного ПАВ различной природы, в котором наблюдается высокая эмульгирующая способность белка и обеспечивается устойчивость капель эмульсии к коалесценции.

- Получены значения чисел связанных молекул ПАВ, констант связывания и коэффициента кооперативности при комплексообразовании БСА с ионогенными (ДСН, ЦТАБ, ОДМАХ и ЦПХ) и неионными (Твин-80) ПАВ.

- Определены термодинамические параметры межфазных адсорбционных слоев комплексов БСА с низкомолекулярными ПАВ. Показана возможность регулирования коллоидно-химических свойств межфазных адсорбционных слоев комплексов путем варьирования концентрации компонентов в системе.

- Рассчитаны значения адсорбции, толщины и коэффициента преломления межфазного адсорбционного слоя при различных молярных соотношениях $[\text{ПАВ}]/[\text{БСА}]$ и показано, что при комплексообразовании белка и ПАВ наблюдается уменьшение этих значений.

- Показано, что увеличение молярного соотношения $[\text{ПАВ}]/[\text{БСА}]$ приводит к уменьшению прочности и упруговязких свойств межфазных адсорбционных слоев. Найдено критическое молярное соотношение компонентов, при котором упругость и вязкость межфазных слоев уменьшается на 3-4 порядка.

- Показано, что комплексообразование БСА с низкомолекулярными ПАВ является фактором, регулирующим реологическое поведение высококонцентрированных эмульсий.

- Установлено, что при концентрации низкомолекулярного ПАВ выше критического значения в системе наблюдается коалесценция эмульсии вследствие уменьшения вязкости и изменения состава межфазных стабилизирующих слоев.

Практическая значимость работы Предложены новые рецептуры эмульсий рыбьего жира, которые используются для наполнения рыбных полуфабрикатов, позволяющие повысить потребительские качества конечного продукта.

Автор защищает

1. Условия получения устойчивых высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных комплексами БСА с низкомолекулярными ПАВ.
2. Результаты исследований объемных и поверхностных свойств смесей БСА с ионогенными и неионными ПАВ в широком интервале их молярных соотношений.
3. Данные по структурным и реологическим свойствам межфазных адсорбционных слоев комплексов БСА с низкомолекулярными ПАВ на жидких границах раздела фаз.
4. Результаты исследований реологического поведения высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных БСА с ПАВ, проявляющегося при различных режимах сдвигового деформирования.
5. Закономерности изменения реологического поведения высококонцентрированных эмульсий вследствие уменьшения вязкости и изменения состава межфазных стабилизирующих слоев.
6. Разработку принципов создания рецептур эмульсионных систем, используемых в пищевой промышленности.

Апробация работы Результаты работы были представлены на XXIII Симпозиуме по реологии (Валдай, 2006 г.), XXIV Симпозиуме по реологии (Карачарово, 2008 г.); VI Международной конференции по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 2006 г.); Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006", "Ломоносов-2007" (Москва, 2006 г., 2007 г.); Международной научной конференции «Инновации в науке и образовании» (Калининград, 2007 г., 2008 г.); Международной научно-технической конференции «Наука и образование» (Мурманск, 2005 г., 2006 г., 2007 г.); Научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья

Кольского полуострова» (Апатиты, 2007 г.); Научной сессии научного совета по коллоидной химии и физико-химической механике РАН «Применение ПАВ в пищевой промышленности» (Мурманск, 2008 г.); III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2008 г.).

Публикации По материалам диссертации опубликовано 6 статей (из которых 5 статей в журналах из перечня ВАК) и 13 статей в материалах международных и российских конференций.

Структура и объем работы Диссертация изложена на 195 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (277 наименований), приложения; включает 16 таблиц и 58 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность разрабатываемой проблемы, сформулирована цель, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Глава 1. В литературном обзоре проведен подробный анализ публикаций по реологическим свойствам концентрированных эмульсий и их устойчивости в системах, содержащих в качестве стабилизаторов белки и низкомолекулярные поверхностно-активные вещества. Рассмотрены результаты исследования реологических свойств межфазных адсорбционных слоев белков и их смесей с поверхностно-активными веществами и комплексообразования белков с ПАВ различной природы.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Описаны вещества, материалы и методы исследования, использованные в работе. Бычий сывороточный альбумин (БСА) производства *Sigma* с содержанием белка 95 %. Катионные ПАВ: октадеценил-бис-(2-гидроксиэтил)-метиламмоний хлорид (ОДМАХ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ); анионное ПАВ: додецилсульфат натрия (ДСН); неионное ПАВ: полиоксиэтилен(20)сорбитан моноолеат (Твин-80).

Растворы готовили, используя бидистиллированную воду с удельной электрической проводимостью $6.7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ (при 22 °С). Смеси БСА с ПАВ получали смешением исходных водных растворов компонентов. В качестве антисептика добавляли азид натрия, 0.001 М.

Углеводородная фаза: толуол нормальный эталонный, ГОСТ 14710-78; растительное масло, ГОСТ 1129.

Эмульсии получали диспергированием углеводородной и водной фазы при комнатной температуре с последующей седиментацией в течение 48 часов. Размер частиц дисперсной фазы измеряли с использованием оптического микроскопа *Carlzeiss (Ergaval)*, снабженного фотонасадкой.

Реологические параметры высококонцентрированных эмульсий измеряли в условиях сдвиговой деформации с использованием реометра *RheoStress 1 (Haake)*, измерительная ячейка «конус-плоскость», диаметр ячейки 60.002 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1.989 град, зазор между усеченной частью конуса при его вершине и плоскостью 0.104 мм.

Измерение реологических параметров межфазных адсорбционных слоев на границе раздела вода/воздух и вода/углеводород проводили на поверхностном эластовискозиметре. Межфазное натяжение измеряли методом Вильгельми. Адсорбцию, толщину и коэффициент преломления межфазных адсорбционных слоев определяли методом эллипсометрии на эллипсометре (*Optrel*). Взаимодействие БСА с ПАВ в объеме водной фазы изучали методом флуоресценции с использованием спектрофлуориметра *Элюмин-2М*.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

1. Взаимодействие БСА с ПАВ в объеме водной фазы

Исследования взаимодействия БСА с низкомолекулярными ПАВ в объеме водной фазы проводили в широком диапазоне молярного соотношения компонентов [ПАВ]/[БСА]. Метод флуоресценции широко применяется для изучения избирательного связывания белками различных веществ. БСА, как и многие белки, содержит флуорофоры: два триптофана (Trp^{135} , Trp^{214}). Триптофан весьма чувствителен к полярности окружения, и спектры флуоресценции могут дать информацию о процессе связывания молекул ПАВ и конформационных изменениях белка.

На рис. 1 представлены зависимости относительной интенсивности флуоресценции БСА I/I_0 (где I_0 , I – интенсивность флуоресценции БСА в отсутствие и в присутствии тушителя (ПАВ), соответственно) от концентрации ПАВ при постоянной концентрации белка в растворе $C_{БСА}=2 \cdot 10^{-5}$ М. Относительная интенсивность флуоресценции резко уменьшается в определенном диапазоне концентраций ПАВ, что свидетельствует о сильном тушении флуоресценции БСА в присутствии ионогенных и неионных ПАВ и, соответственно, о связывании белком молекул ПАВ.

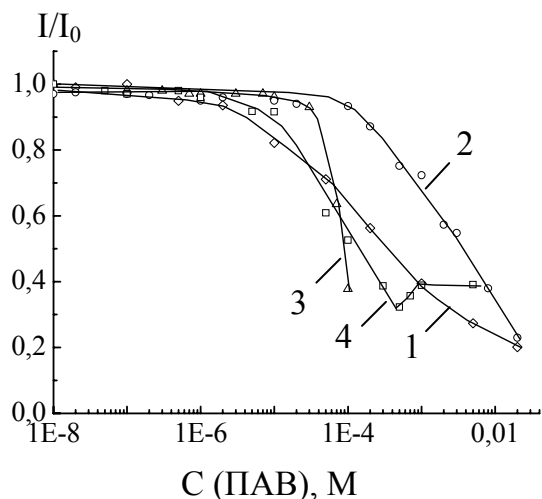


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции БСА ($C_{\text{БСА}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М) от концентрации добавленного ПАВ: ДСН (1), Твин-80 (2), ЦПХ (3), ОДМАХ (4)

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективным тушителем является катионное ПАВ ЦПХ (кривая 3). Так, при низких концентрациях ЦПХ ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М) до ККМ интенсивность флуоресценции составляет 60% от исходного значения интенсивности, соотношение компонентов при этом равно 5 молекул ЦПХ на макромолекулу белка. В качестве сравнения необходимо отметить, что в случае неионного ПАВ Твина-80 (кривая 2) изменение интенсивности флуоресценции БСА наблюдается лишь в области больших концентраций ПАВ (выше ККМ).

Полученные экспериментальные данные (рис. 1) в области низких концентраций ПАВ проанализированы в рамках уравнения Штерна-Фольмера

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] = 1 + k_q \cdot \tau_0 [Q] \quad (1)$$

где I_0 , I – интенсивность флуоресценции флуорофора (БСА) в отсутствие и в присутствии тушителя (ПАВ), соответственно; $[Q]$ – концентрация тушителя (ПАВ); K_{SV} – константа Штерна-Фольмера (константа тушения); k_q – константа скорости реакции тушения; τ_0 – время жизни флуоресценции в отсутствие тушителя.

Определено истинное время жизни флуоресценции БСА τ_0 , оно равно $3,9 \cdot 10^{-9}$ с и не зависит от концентрации ПАВ, что свидетельствует о тушении по статическому механизму. Эти результаты совпадают с литературными данными. Линейный характер зависимостей интенсивности флуоресценции БСА от концентрации ПАВ (в рамках уравнения 1) свидетельствует об образовании комплекса БСА-ПАВ. При этом (в случае статического механизма тушения) константа Штерна-Фольмера K_{SV} представляет собой константу равновесия образования комплекса (таблица 1).

Экспериментальные данные по тушению флуоресценции позволяют построить изотермы связывания и рассчитать максимальное число (n) молекул ПАВ, связанных одной молекулой белка, с учетом кооперативности процесса

$$\nu = \frac{n(K[S])^{n_H}}{1 + (K[S])^{n_H}} \quad (2)$$

где ν - мольное соотношение [ПАВ]/[БСА], n – максимальное число лигандов (молекул ПАВ), связанных одной молекулой белка, K – константа связывания ПАВ белком, n_H - коэффициент кооперативности, $[S]$ – концентрация лиганда (ПАВ).

Таблица 1. Параметры связывания ПАВ альбумином (БСА), рассчитанные по уравнению Штерна-Фольмера и по изотермам связывания, pH 5.7-6.0

ПАВ	$K_{SV} \cdot 10^{-3}, M^{-1}$	$k_q \cdot 10^{-12}, M^{-1}c^{-1}$	n	n_H	$K \cdot 10^{-3}, M^{-1}$
ДСН	6.5 ± 0.1	1.7	98 ± 12	1.47 ± 0.02	0.8 ± 0.2
Твин-80	0.7 ± 0.1	0.2	35 ± 15	1.74 ± 0.02	1.2 ± 0.2
ЦПХ	1.7 ± 0.3	0.4	85 ± 5	3.18 ± 0.04	3.8 ± 0.4
ЦТАБ	4.7 ± 0.2	1.2	75 ± 3	1.57 ± 0.01	1.2 ± 0.1
ОДМАХ	4.3 ± 0.4	1.1	70 ± 26	1.38 ± 0.06	1.2 ± 0.4

При низких концентрациях ПАВ комплексообразование характеризуется низкой кооперативностью $1 < n_H < 2$ (табл. 1). Значения константы тушения K_{SV} , представляющей собой константу равновесия связывания молекул ПАВ белком, лежат в интервале от $0.7 \cdot 10^3$ до $6.5 \cdot 10^3$. Низкое значение константы в случае Твина-80 свидетельствует о слабом взаимодействии БСА с неионным ПАВ по сравнению с ионогенными ПАВ.

2. Поверхностные свойства смесей БСА с ПАВ

В разделе рассматриваются свойства межфазных адсорбционных слоев БСА, и слоев, сформированных из смесей БСА с ПАВ, в том числе комплексами БСА-ПАВ, на межфазной границе вода/углеводород. Такие параметры как межфазное натяжение, адсорбция, структурные и реологические свойства межфазных слоев служат основой для направленного регулирования стабильности и реологического поведения термодинамически неустойчивых эмульсий.

Термодинамические свойства (межфазное натяжение)

На рис. 2 представлены изотермы межфазного натяжения σ смесей БСА-ОДМАХ (кривая 1) и растворов ОДМАХ (кривая 2) на границе с толуолом от концентрации ПАВ. Аналогичный вид имеют изотермы в случае других ПАВ на границе с толуолом и на границе с воздухом. При этом изотермы σ смесей БСА с ионогенным ПАВ при постоянной концентрации БСА (кривая 1) характеризуются рядом общих особенностей. В области концентраций ОДМАХ, меньших его ККМ, на изотерме появляется плато, $\sigma = (9.0 \pm 0.2)$ мН/м, что обуславливается адсорбцией образованных в объеме поверхностно-активных комплексов БСА-ОДМАХ, способных насыщать межфазную границу.

В системе, содержащей БСА и ЦТАБ при той же концентрации БСА, значение межфазного натяжения на границе с толуолом в области плато равно (10.0 ± 0.2) мН/м.

При увеличении концентрации ПАВ происходит понижение межфазного натяжения, которое определяется появлением в объеме водной фазы молекул ПАВ, не связанных белком. Эти свободные молекулы ПАВ конкурируют с комплексами БСА-ПАВ при адсорбции, постепенно вытесняя БСА из межфазного слоя. При достижении критического значения C^* концентрации ПАВ межфазное натяжение становится равным σ растворов ПАВ (без БСА) выше ККМ. Это указывает на то, что при данном составе системы белок полностью вытеснен из межфазного адсорбционного слоя молекулами низкомолекулярного ПАВ, а в объеме водной фазы при этом находятся БСА (в составе гидрофилизированного комплекса с ПАВ), мицеллы и свободные молекулы ПАВ.

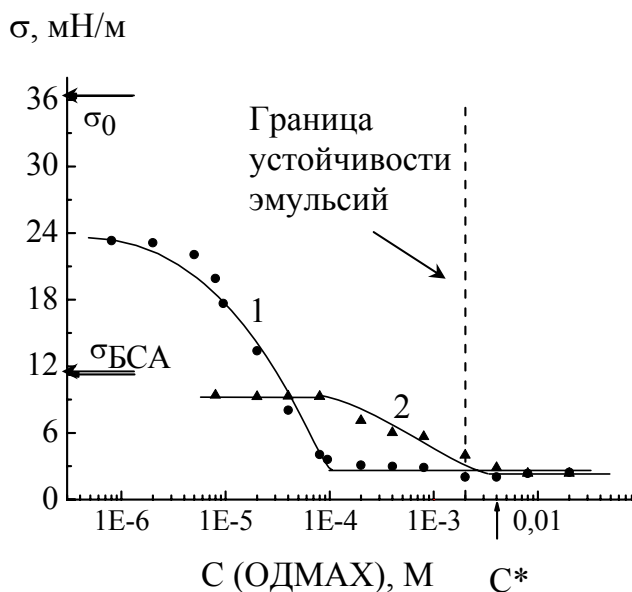


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения раствора ОДМАХ (1), смеси БСА-ОДМАХ (2) на границе с толуолом от концентрации ПАВ. $C_{\text{БСА}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М. $t = 22$ °С, $\text{pH} = 7.0$.

Полученные результаты свидетельствуют об изменении состава межфазного адсорбционного слоя на жидких границах при увеличении молярного соотношения $[\text{ПАВ}]/[\text{БСА}]$.

Адсорбция и толщина межфазных адсорбционных слоев

Как с научной, так и с практической точки зрения важно знать адсорбцию поверхностно-активных компонентов на жидкой межфазной границе, а также иметь информацию о структуре слоя — значениях толщины и показателя преломления. Введение ПАВ в систему является одним из способов направленного изменения структурных, а следовательно, и реологических характеристик межфазных слоев белков.

На рис. 3 приведены значения адсорбции (а) и толщины (б) межфазных слоев смесей БСА с Твином-80 при разных молярных соотношениях компонентов. При

низких молярных соотношениях $[Твин-80]/[БСА] < 20$ в смеси адсорбция незначительно превышает адсорбцию БСА, а значения толщины ($d=6.5\div 9.5$ нм) и показателя преломления ($n=1.370\div 1.358$) находятся в пределах между соответствующими значениями для адсорбционных слоев, сформированных из растворов индивидуальных компонентов, что указывает на определяющее влияние белка при формировании слоя. Экспериментально установленная толщина адсорбционного слоя БСА ($d=3.7$ нм) согласуется с литературными данными. Слой БСА представляет собой плотноупакованную структуру по сравнению со смешанными слоями (слоями комплексов БСА-Твин-80), которые являются менее компактными и характеризуются при этом большей толщиной по сравнению с белком.

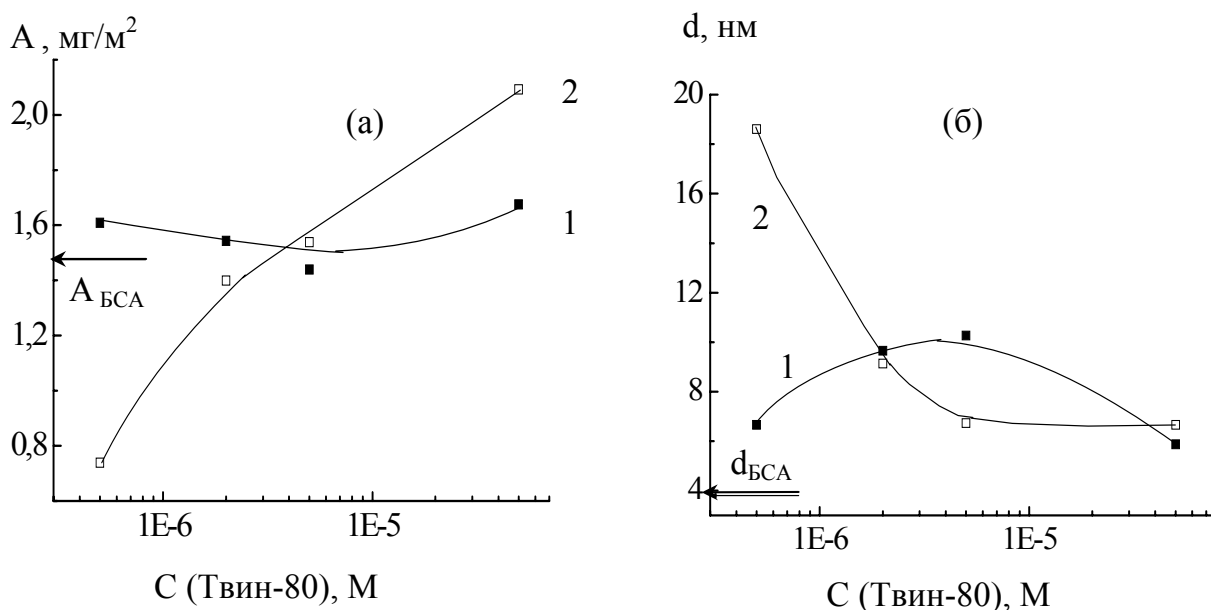


Рис. 3. Зависимость адсорбции (а) и толщины слоя (б) БСА, смесей БСА-Твин-80 (1) и Твина-80 (2) от концентрации ПАВ.

При молярном соотношении компонентов $[Твин-80]/[БСА]=50$ (рис. 3) толщина слоя достигает наибольших значений $d=10.0$ нм, а показатель преломления – наименьших значений $n=1.352$. Дальнейший рост содержания Твина-80 в системе приводит к уменьшению адсорбции, при этом значения толщины и показателя преломления межфазного слоя стремятся достигнуть соответствующих значений слоев Твина-80, что указывает на постепенное вытеснение белка с межфазной границы низкомолекулярным ПАВ.

Реологические свойства межфазных адсорбционных слоев

Исследование реологических свойств межфазных слоев белков и ПАВ на границах жидких фаз представляет самостоятельный интерес, поскольку эти свойства

в значительной степени определяют устойчивость эмульсий к коалесценции (структурно-механический барьер).

Определены реологические параметры межфазных слоев, образованных БСА и ПАВ (в широком диапазоне молярных соотношений компонентов) на границе вода/воздух и вода/толуол, в условиях сдвиговых деформаций. Вначале определяли время достижения квазиравновесных значений реологических параметров, оно зависит от концентрации белка и ПАВ и составляет для исследованных систем 4-6 часов.

Реологические параметры существенно зависят от концентрации БСА и ПАВ, что и следовало ожидать на основании изотерм адсорбции. Межфазные слои характеризуются ярко выраженными упруговязкими свойствами и имеют предел текучести, значение которого уменьшается с ростом концентрации ПАВ в смеси с белком. На рис. 4 приведены вязкость и модуль упругости сформированных межфазных слоев БСА и его смесей с катионным ПАВ ЦТАБ на границе с воздухом и толуолом в зависимости от молярного соотношения компонентов в объеме водной фазы.

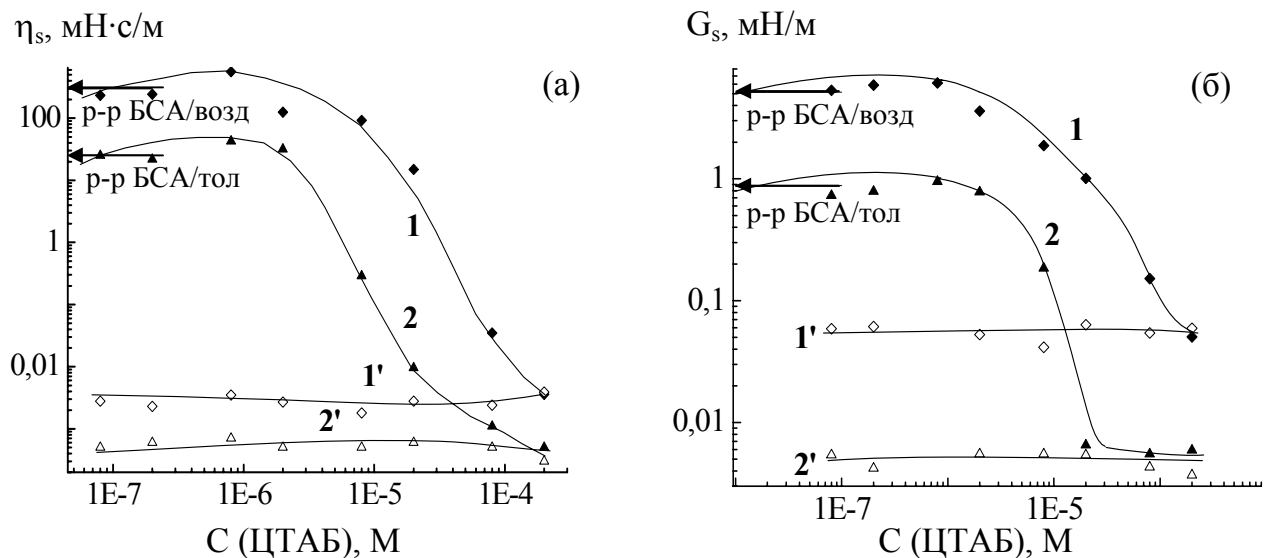


Рис. 4. Зависимость вязкости (а) и модуля упругости (б) межфазных адсорбционных слоев смесей БСА-ЦТАБ (1, 2) и растворов ЦТАБ (1', 2') на границе с воздухом (1, 1') и толуолом (2, 2'). $C_{\text{БСА}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М, $t = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.0$, время формирования слоя 6 ч.

Введение ЦТАБ в водный раствор бычьего сывороточного альбумина приводит к существенным изменениям упруговязких свойств межфазных адсорбционных слоев (рис. 4). При небольших концентрациях ЦТАБ сдвиговый модуль упругости и вязкость изменяются незначительно. Затем при увеличении молярного соотношения $[\text{ПАВ}]/[\text{БСА}]$ реологические параметры значительно уменьшаются на 3-4 порядка. При больших концентрациях ПАВ модуль упругости достигает значений $\sim 10^{-2}$ мН/м,

а вязкость $\sim 10^{-3}$ мН·с/м, сравнимых по величине с соответствующими параметрами слоев растворов ПАВ (без БСА). При этом реологические параметры на границе с органической жидкостью примерно на порядок ниже, чем на границе с воздухом.

Аналогичные результаты были получены при исследовании межфазных адсорбционных слоев БСА ($C_{\text{БСА}}=1 \cdot 10^{-7}$ М) в присутствии неионного ПАВ Твина-80 на границе с воздухом. При низких концентрациях Твина-80 в смеси модуль упругости и вязкость межфазных слоев БСА-ПАВ находятся в пределах между соответствующими значениями для адсорбционных слоев, сформированных из растворов индивидуальных компонентов. С увеличением содержания Твина-80 в смеси модуль упругости и вязкость уменьшаются до величин, сравнимых с соответствующими параметрами слоев растворов Твина-80.

Полученные методами тензиометрии, эллипсометрии и поверхностной реологии данные указывают на изменение состава межфазного слоя – постепенное вытеснение БСА низкомолекулярным компонентом (ПАВ). Введение ПАВ в систему является фактором, регулирующим структурно-реологические свойства межфазных слоев белка. Полученные результаты позволяют найти молярные соотношения [ПАВ]/[БСА], при которых смешанный слой может выступать стабилизатором эмульсионных систем.

3. Реологические свойства высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных смесями БСА с ПАВ

В работе исследованы реологические свойства высококонцентрированных эмульсий толуола в воде и растительного масла в воде, стабилизированных БСА и смесями БСА с низкомолекулярным ПАВ (рис. 5). Концентрация дисперсной фазы в эмульсиях составляла 78-82 %.

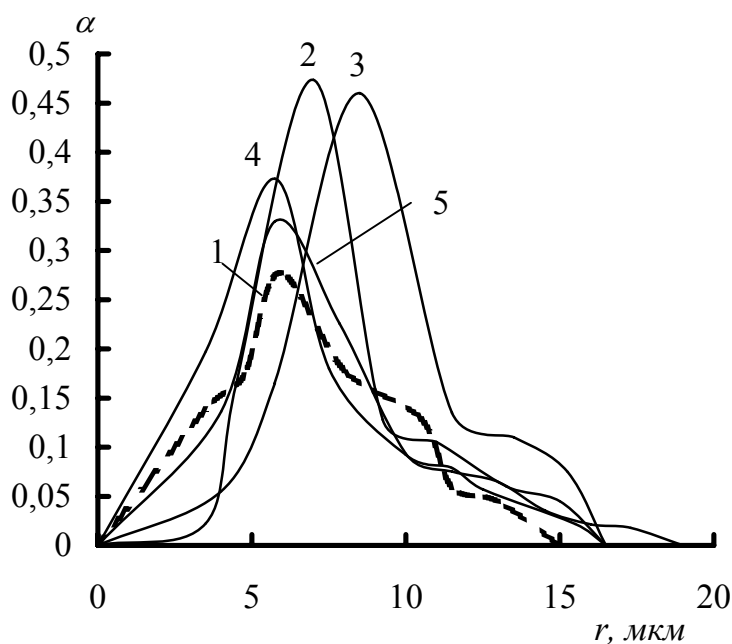


Рис. 5. Распределение по размерам капель эмульсий толуола в воде, стабилизированных БСА (1) и смесями БСА-ЦТАБ (2-6) при $C_{\text{ЦТАБ}}$, М:
2 - $2 \cdot 10^{-6}$; 3 - $8 \cdot 10^{-6}$; 4 - $2 \cdot 10^{-5}$; 5 - $8 \cdot 10^{-5}$.
 $C_{\text{БСА}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М.

Необходимо было выяснить, что происходит, когда низкомолекулярное ПАВ в малых концентрациях (до ККМ) добавляется к биополимеру (белку), стабилизирующему высококонцентрированную эмульсию, и какова при этом роль природы ПАВ в проявлении реологических свойств и стабильности эмульсий. Для этого в работе проведено исследование изменения реологических свойств и физики стабилизации таких эмульсий с учетом состава и свойств стабилизирующих межфазных слоев.

Прежде всего, были найдены области молярных соотношений стабилизаторов $R=[\text{ПАВ}]/[\text{БСА}]$ в водной фазе, при которых образуются эмульсии, устойчивые к коалесценции. Найденные критические значения приведены в таблице 2. Показано, что введение ПАВ увеличивает эмульгирующую способность белка. При $C_{\text{ПАВ}}$, превышающей критическое значение $C^*_{\text{ПАВ}}$ и, соответственно при $R > R^*$ эмульсии расслаиваются.

Измерения реологических параметров устойчивых эмульсий выполняли при следующих режимах: деформирование при различных фиксированных напряжениях сдвига ($1 \cdot 10^{-2} \div 20$ Па); осцилляционные (динамические) измерения в широком диапазоне частот ($0.1 \div 10$ Гц) и напряжений сдвига ($0.01 \div 3.0$ Па); деформирование в режиме ползучести-восстановления ($\tau = 0.015 \div 0.15$ Па, $t = 100$ с).

Таблица 2. Области получения устойчивых эмульсий толуола в воде, стабилизированных смесями БСА с ПАВ

$C_{\text{БСА}} \cdot 10^5, \text{ М}$	ПАВ	$C^*_{\text{ПАВ}} \cdot 10^3, \text{ М}$	$R^* = [\text{ПАВ}]/[\text{БСА}]$
5	Твин-80	1	20
8	ЦТАБ	2	25
8	ОДМАХ	2	25

Кривые течения (вязкости) эмульсий толуола в воде, стабилизированных БСА и его смесями Твином-80, приведены на рис. 6а. Вертикаль, показанная на кривой вязкости, имеет смысл истинного предела текучести, τ_Y . Отсутствие течения при $\tau < \tau_Y$ непосредственно подтверждается прямым экспериментом. При $\tau > \tau_Y$ на кривых течения обнаруживается явно выраженная область наибольшей ньютоновской вязкости η_0 . При более высоких напряжениях эффективная вязкость уменьшается.

Присутствие неионного ПАВ Твина-80 приводит к уменьшению предела текучести и ньютоновской вязкости. В то же время вязкость в неньютоновской области уменьшается (кривые 2-5 лежат ниже кривой 1). Этот эффект усиливается с ростом содержания ПАВ в системе. Все эмульсии обнаруживают неньютоновское поведение.

Аналогичный эффект наблюдается и при введении катионных ПАВ – ОДМАХ или ЦТАБ (рис. 6б).

Кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ в нелинейной области можно описать с помощью реологической модели Хершеля-Балкли или Кэссона (рис. 6б) с хорошей корреляцией в области низких значений скоростей сдвига от $1.0 \cdot 10^{-3}$ до 1.2 c^{-1} ,

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_{HB}^* + K\dot{\gamma}^n ; \quad \tau^{1/2}(\dot{\gamma}) = (\tau_C^*)^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad (3)$$

где τ_{HB}^*, τ_C^* – предел текучести по Хершелю-Балкли и по Кэссону, соответственно, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, K – коэффициент консистенции, n – индекс течения (для исследованных эмульсий n изменяется от 0.53 до 0.40), η_p – пластическая вязкость. Для исследованных эмульсий η_p изменяется в диапазоне от $4.1 \cdot 10^{-1}$ до $1.4 \cdot 10^{-1}$ Па·с, незначительно уменьшаясь с увеличением концентрации ПАВ.

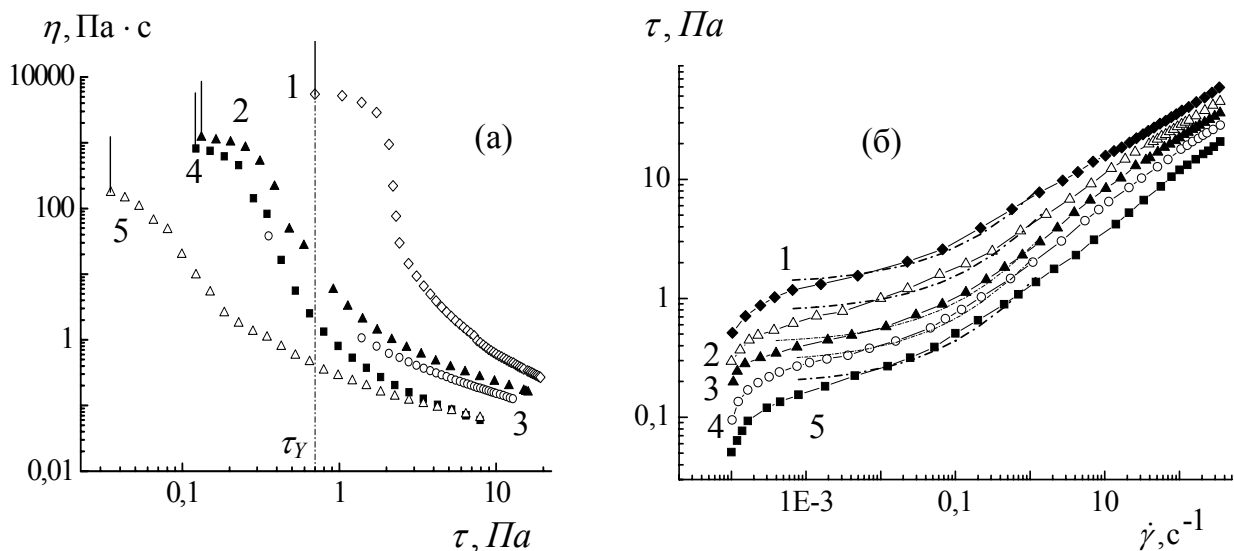


Рис. 6. Кривые течения $\eta(\tau)$ (а) и $\tau(\dot{\gamma})$ (б) эмульсий толуола в воде, стабилизированных смесями:

а) БСА ($C_{БСА} = 5 \cdot 10^{-5}$ М) с Твином-80, $C_{ТВИН-80}$, М: 0 (1); $3 \cdot 10^{-6}$ (2); $3 \cdot 10^{-5}$ (3); $3 \cdot 10^{-4}$ (4); $8 \cdot 10^{-4}$ (5); б) БСА ($C_{БСА} = 8 \cdot 10^{-5}$ М) с ЦТАБ, $C_{ЦТАБ}$, М: 0 (1); $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $8 \cdot 10^{-6}$ (3); $8 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-4}$ (5). Пунктирные линии – модель Кэссона. $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сопоставление значений предела текучести эмульсий, стабилизированных БСА и его смесями с Твином-80, ОДМАХ и ЦТАБ, проиллюстрировано на рис. 7а. Как видно, предел текучести изменяется при добавлении неионного ПАВ таким же образом, как и наибольшая ньютоновская вязкость η_0 (рис. 7б). Полученные данные показывают существование двух областей резких изменений реологических свойств эмульсий: первая при добавлении даже незначительных количеств ПАВ ($3 \cdot 10^{-6}$ М) и вторая - при критической концентрации полного замещения белка в межфазном слое, близкой к $2 \cdot 10^{-3}$ М, при которой молярное соотношение [ПАВ]/[белок] равно 20-25 (таблица 1). При заметном превышении этого порога эмульсия становится неустойчивой. Эти результаты отчетливо демонстрируют подавление

межмолекулярных контактов высокомолекулярного стабилизатора при добавлении в систему ПАВ, способного вытеснить белок с межфазной границы.

Влияние различных низкомолекулярных ПАВ на падение реологических параметров эмульсии одинаково, потому что доминирующим является факт присутствия биополимера в межфазном стабилизирующем слое, а добавление любого низкомолекулярного ПАВ приводит только к снижению содержания биополимера. При этом концентрация ПАВ недостаточна, чтобы обеспечить стабилизирующую роль низкомолекулярного ПАВ.

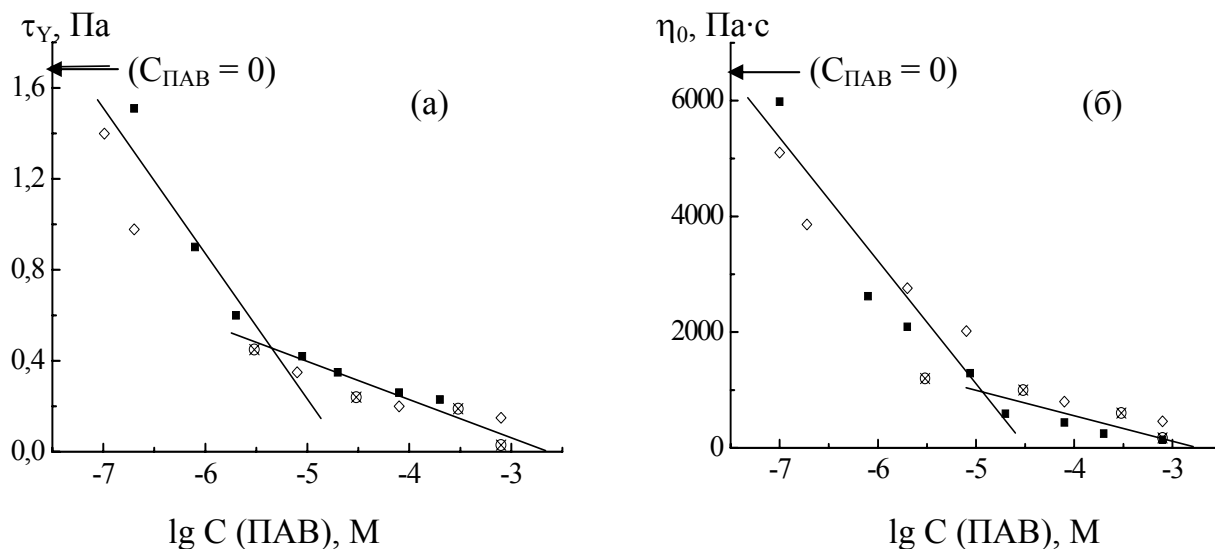


Рис. 7. Зависимость истинного предела текучести (а) и наибольшей ньютоновской вязкости (б) эмульсий толуола в воде, стабилизированных смесями БСА-ЦТАБ (незакрашенные символы), БСА-ОДМАХ (закрашенные символы), БСА-Твин-80 (зачеркнутые символы), от концентрации ПАВ. $C_{\text{БСА}} = (5 \div 8) \cdot 10^{-5}$ М.

Реологическое поведение эмульсий исследовали также методом измерения развития деформации образца во времени при постоянном приложенном напряжении и кинетики обратного спада деформаций после мгновенной разгрузки, который позволяет разделить упругую и вязкую реакцию образца. Необходимо обратить внимание, что значения деформации (податливости) возрастают с увеличением содержания низкомолекулярного ПАВ, например, ОДМАХ (рис. 8) в эмульсиях. Снятие нагрузки приводит только к частичному восстановлению формы образца, существовавшей до испытания.

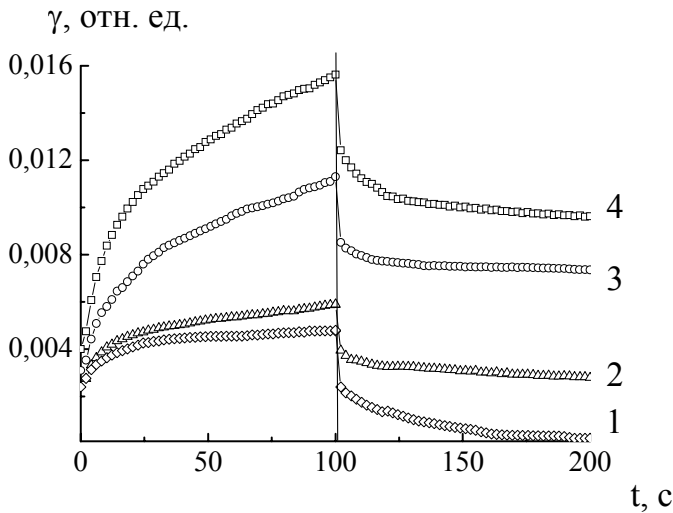


Рис. 8. Развитие деформации при $\tau=0.15$ Па и упругий отклик после снятия нагрузки эмульсий толуола в воде, стабилизированных БСА и смесями БСА-ОДМАХ при $C_{\text{ОДМАХ}}$, М: 1 - 0; 2- $2 \cdot 10^{-6}$; 3 - $9 \cdot 10^{-6}$; 4 - $8 \cdot 10^{-5}$. $C_{\text{БСА}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М

На рис. 9 представлены результаты динамических испытаний эмульсий при фиксированной частоте 1 Гц с разверткой по амплитуде приложенных напряжений, τ_0 .

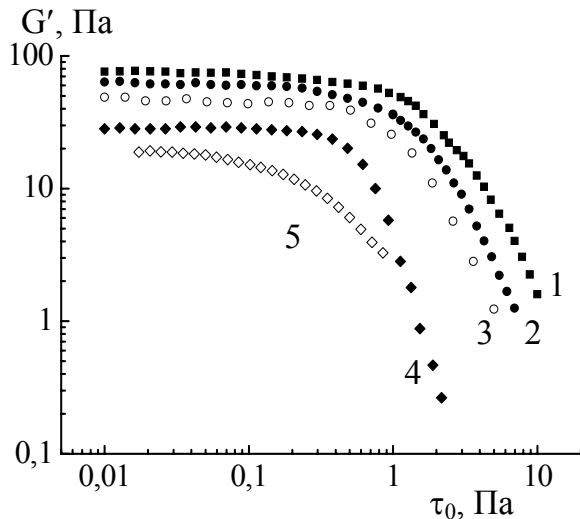


Рис. 9. Зависимость G' от амплитуды напряжения сдвига ($f = 1$ Гц) эмульсий, стабилизированных смесями БСА ($C_{\text{БСА}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М) с ОДМАХ при $C_{\text{ОДМАХ}}$, М: 0 (1), $2 \cdot 10^{-6}$ (2), $9 \cdot 10^{-6}$ (3), $2 \cdot 10^{-4}$ (4), $8 \cdot 10^{-4}$ (5).

Как видно из рис. 9, модуль упругости (накопления) G' не зависит от амплитуды в некотором диапазоне напряжений, вплоть до значения τ_0^* , выше которого G' резко уменьшается. Величина τ_0^* , определяющая границу области линейной вязкоупругости, уменьшается с увеличением концентрации ОДМАХ в системе, демонстрируя явную тенденцию к исчезновению области плато при высоких концентрациях ПАВ, что коррелирует с эффектом приближения к расслоению системы.

Интересно заметить, что величина τ_0^* коррелирует со значениями пределов текучести по Кэссону и Гершелю-Балкли, и пределов текучести, при которых наблюдаются отклонения от ньютоновского течения. Хотя граница линейности оценивается довольно условно, но всё же рис. 10 дает качественное представление о такой корреляции.

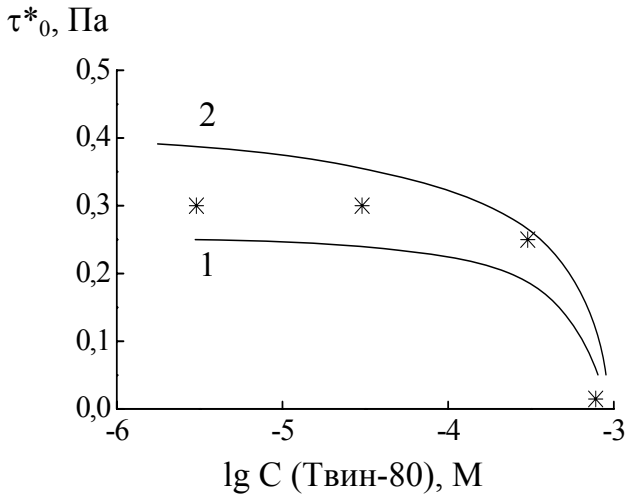


Рис. 10. Зависимости величины τ^*_0 , характеризующей границу линейности по амплитуде напряжения при динамических измерениях вязкоупругих свойств эмульсий, стабилизированных БСА-Твин-80, от концентрации Твина-80. Сплошные линии представляют пределы текучести по Хершеллю-Балкли (1) и по Кассону (2)

Анализ механического спектра в линейной вязкоупругой области (рис. 11) показывает, что модуль накопления всегда больше, чем модуль потерь в области экспериментальных частот (от $6.3 \cdot 10^{-1}$ до $6.3 \cdot 10^1$ с^{-1}), что указывает на преимущественно упругое поведение эмульсий при низких частотах. Обнаруживается образование плато на частотной зависимости G' , что характерно для твердообразных материалов, и увеличение G'' с ростом частоты. Таким образом, наблюдается тенденция обеих вязкоупругих функций к пересечению при высоких частотах. Увеличение концентрации ПАВ (Твина-80) приводит к уменьшению модуля упругости и модуля вязкости системы и понижению времени релаксации, аналогично тому, как это было описано выше для других реологических параметров, определенных при стационарном течении.

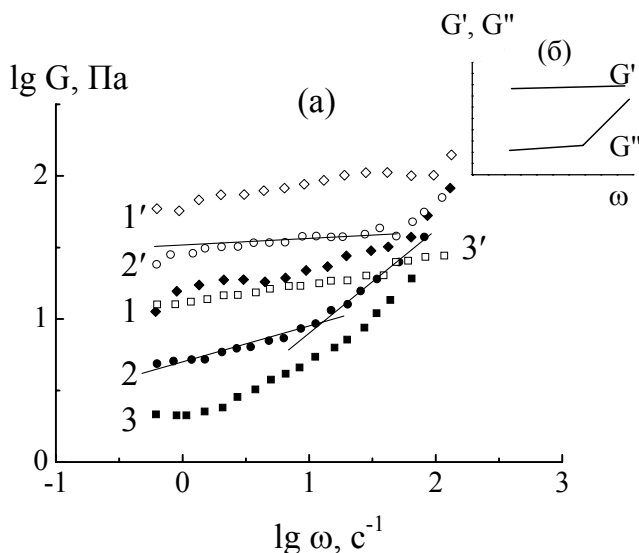


Рис. 11. а) Экспериментальные зависимости G' (незакрашенные символы) и G'' (закрашенные символы) от угловой частоты ω при $C_{\text{Твин-80}}, \text{M}: 0 (1, 1'), 3 \cdot 10^{-6} (2, 2'), 3 \cdot 10^{-4} (3, 3')$.
б) Аппроксимация экспериментальных данных.

Пронормировав модуль упругости G' на величину лапласовского давления σ/r (где σ – межфазное натяжение, r – радиус капель), получили постоянную величину (0,045-0,065) для всех исследованных эмульсий, стабилизированных БСА и его смесями с низкомолекулярными ПАВ (рис. 12). Очевидно, что в условиях одинаковой

объемной доли дисперсной фазы (в работе это $\sim 80\%$), т.е. в условиях одинаковой геометрии упаковки капель, упругость определяется межфазным натяжением.

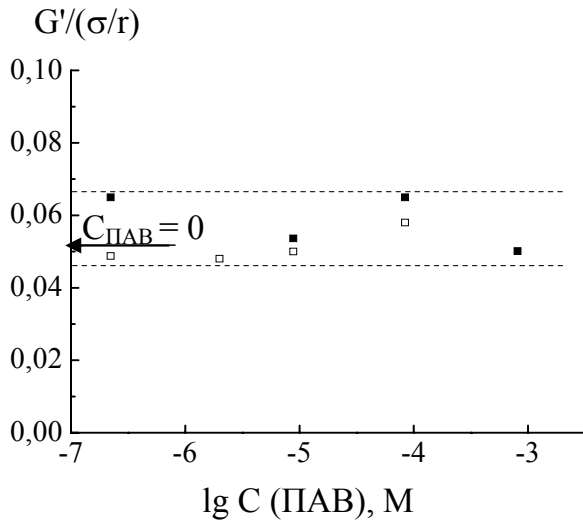


Рис. 12. Величина $G'/(σ/r)$ для эмульсий, стабилизированных смесями БСА-ЦТАБ (незакрашенные символы) и смесями БСА-ОДМАХ (закрашенные символы), при $C_{\text{БСА}}=8 \cdot 10^{-5}$ М и различных концентрациях ПАВ.

Прямое сопоставление динамических и стационарных реологических свойств эмульсий показывает, что характер частотной зависимости динамической вязкости $\eta' = G''/\omega$ (где G'' – модуль потерь) аналогичен зависимости эффективной вязкости в режиме установившегося течения от скорости сдвига (рис. 12). Полученные данные служат косвенным подтверждением («правило Cox-Merz») того, что вязкоупругость эмульсий обусловлена присутствием высокомолекулярного компонента (белка) в стабилизирующем межфазном слое.

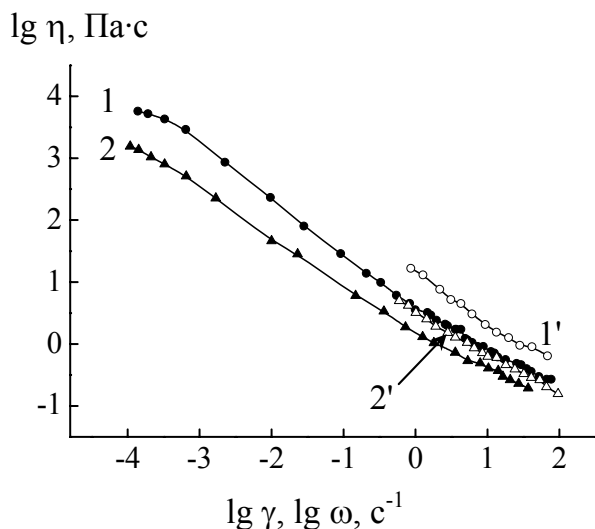


Рис. 13. Зависимость динамической вязкости (незакрашенные символы) и вязкости при установившемся течении (закрашенные символы) при сопоставимых частотах и скоростях сдвига эмульсий, стабилизированных БСА ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М) (1, 1') и смесью БСА-Твин-80 ($C = 3 \cdot 10^{-6}$ М) (2, 2').

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показал, что при добавлении низкомолекулярного ПАВ (в концентрациях до ККМ) к биополимеру (белку), стабилизирующему высококонцентрированную эмульсию масло/вода, ПАВ замещает биополимер в межфазном слое, при этом межфазный слой постепенно

теряет уникальные вязкоупругие свойства, присущие белку. Соответственно, это сопровождается снижением предела текучести, модулей упругости, вязкости эмульсии и времени релаксации. Существует предел замещения белка низкомолекулярным ПАВ, при достижении которого полностью исчезает упругость, утрачивается стабильность, и эмульсия коалесцирует.

Глава 4. Использование высококонцентрированных эмульсий типа масло/вода для оптимизации технологии получения пищевых продуктов.

Снижение платежеспособности населения привело к падению потребления рыбных продуктов, что, в значительной мере, вызвало образование дефицита полиненасыщенных жирных кислот в рационе питания. В целях ликвидации этого дисбаланса представляется возможным расширение использования высококонцентрированных эмульсий рыбьего жира для нагнетания в полуфабрикаты рыбных изделий.

Глубокая переработка биоресурсов в рыбоперерабатывающей промышленности усложняется тем, что при термической обработки мяса большинства гидробионтов происходит потеря влагоудерживающих способностей белкового матрикса. Продукт теряет значительную часть веса становится сухим и жестким, кисловатым на вкус, либо вообще не имеет ни вкуса, ни запаха. Замаскировать существующие недостатки или улучшить функциональные свойства сырья можно лишь с помощью комплексных добавок, которые входят в состав жидкой системы для шприцевания рыбных полуфабрикатов.

К смесям для шприцевочных систем выдвигаются особые требования: наряду с высоким качеством и функциональностью, они должны производиться по простой технологии, доступной для предприятий малого и среднего бизнеса, а их компоненты нейтральны при взаимодействии друг с другом. Основными показателями качества готовой продукции являются не только органолептические, но и показатели безопасности продукта для конечного потребителя. Снижение содержания в смесях нормируемых ингредиентов (фосфат, нитрит натрия) позволяют рекомендовать их для широкого использования.

Использование в качестве нагнетаемой системы высококонцентрированной эмульсии рыбьего жира, стабилизированной комплексом БСА/Гвин-80 позволяет: улучшению консистенции, сочности, нежности и товарного вида продукта переработки рыбы; снижения риска образования бульонно-жировых отеков; уменьшения содержания холестерина в готовом продукте; улучшает

экономические показатели производства за счет: высвобождения рыбного сырья; снижения себестоимости продукции (1 часть смеси заменяет 6-7 частей рыбного сырья); повышения выходов готовой продукции за счет снижения потерь при термической обработке; наиболее рационального использования рыбного сырья пониженной сортности.

Высококцентрированная эмульсия рыбьего жира, стабилизированная комплексом БСА/Твин-80 способна при шприцевании рыбного полуфабриката заполнять полости между волокнами белка. Существующее в настоящее время оборудование позволяет нагнетать эмульсионную систему в белковые объекты только при вязкости эмульсии и пределе текучести После выполненной обработки рыбного полуфабриката можно выполнять другие операции, характерные для технологических процессов получения разнообразных рыбных продуктов. Можно обсыпать специями, обжарить горячим дымом, прокоптить и сварить.

Другим практическим применением установленных физико-химические закономерности получения устойчивых высококонцентрированных эмульсий, комплексами белка с Твином-80, является производство бесхолестеринового майонеза на основе изолята рыбного белка (ИРБ), полученного из мяса рыб тресковых пород (сайки).

Изготавливали опытную партию бесхолестеринового майонеза на основе ИРБ из мяса сайки. В качестве сырья использовали сайку мороженую по ГОСТ 1168-86 «Рыба мороженая. Технические условия». Закладку ингредиентов проводили в соответствии с разработанной технологической схемой, содержание компонентов определялось на основе ГОСТ Р 50174-92 «Майонезы. Общие технические условия». В рецептуру бесхолестеринового майонеза на основе ИРБ из мяса сайки входят следующие компоненты (%): белковый изолят – 41, масло растительное – 52, уксус – 3, сахар-песок – 2.45, соль – 1.22, горчица – 0.33. Образцы майонезов получали в производственной лаборатории «Современные технологические процессы переработки гидробионтов» кафедры технологии пищевых производств Мурманского государственного технического университета.

Использование в рецептуре добавки Твин-80 позволило обеспечить высокую устойчивость полученной эмульсии, даже, при снижении содержания ИРБ на 30%.

Введение ПАВ осуществлялось на стадии смешивания белкового изолята, горчицы, соли и сахара до начала эмульгирования растительного масла.

По органолептическим и физическим показателям майонезы на основе ИРБ из мяса сайки с добавлением Твина-80 соответствуют требованиям ГОСТ Р 50174-92.

Стойкость полученной эмульсии соответствовала ГОСТ 30004.2-93 «Майонезы. Правила приемки и методы испытаний». Сравнительный анализ органолептических, физических показателей качества изготовленных майонезов на основе ИРБ из мяса сайки с добавлением Твина-80 и без ПАВ позволяет сделать вывод о эффективности применения предложенного низкомолекулярного ПАВ для улучшения потребительских свойств повышения рентабельности производства соусов, типа "Майонез".

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены диаграммы устойчивости высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных комплексами БСА с катионным ПАВ (ОДМАХ и ЦТАБ) и неионным ПАВ (Твин-80).
2. Определены значения констант связывания ПАВ белком в комплексах, образующихся при введении в раствор БСА низкомолекулярных ПАВ ЦПХ, ОДМАХ, ЦТАБ, ДСН и Твина-80, равные: $3.8 \cdot 10^3$, $1.2 \cdot 10^3$, $1.2 \cdot 10^3$, $0.8 \cdot 10^3$, $1.2 \cdot 10^3$ M^{-1} , соответственно.
3. Обнаружено, что комплексообразование БСА с Твином-80 приводит к росту значений адсорбции белка. Адсорбционные слои комплексов характеризуются большей толщиной ($d=10$ нм) по сравнению с адсорбционными слоями индивидуального белка.
4. Показано, что введение низкомолекулярного ПАВ приводит к снижению межфазного натяжения системы, сопровождающееся заменой БСА в межфазном слое на низкомолекулярный компонент. Найдено критическое соотношение между БСА и низкомолекулярным ПАВ, приводящее к фазовому расслоению системы вследствие полного вытеснения белка с межфазной границы.
5. Показана возможность регулирования коллоидно-химических свойств межфазных адсорбционных слоев комплексов БСА с низкомолекулярными ПАВ путем варьирования концентрации компонентов в системе. При увеличении концентрации низкомолекулярных ПАВ происходит уменьшение вязкости и модуля упругости на 3-4 порядка, а также предела текучести.
6. Установлено, что образование комплексов БСА с низкомолекулярным ПАВ независимо от их химического строения существенно изменяет свойства межфазных адсорбционных слоев на границах толуол/вода и растительное масло/вода.
7. Изучены свойства высококонцентрированных эмульсий и показано, что увеличение содержания низкомолекулярных ПАВ (в комплексах с БСА) приводит к понижению значений реологических параметров системы (предел текучести, вязкость и модуль упругости).
8. Разработаны принципы создания новых рецептур эмульсионных систем для применения в пищевой промышленности.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Деркач, С.Р. Неньютоновское поведение концентрированных эмульсий, стабилизированных глобулярным белком в присутствии неионного ПАВ / С.Р. Деркач, С.М. Левачев, А.Н. Кукушкина, Н.В. Новоселова, А.Е. Харлов, В.Н. Матвеевко // Коллоид. журн. - 2006. – Т. 68. - № 6. – С. 769-776.
2. Деркач, С.Р. Вязкоупругость концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии неионного ПАВ / С.Р. Деркач, С.М. Левачев, А.Н. Кукушкина, Н.В. Новоселова, А.Е. Харлов, В.Н. Матвеевко // Коллоид. журн. - 2007. - Т. 69. - № 2. - С. 170-177.
3. Левачев, С. М. Реологическое поведение концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии Твина-80 / С.М. Левачев, А.Е. Харлов, А.Н. Кукушкина, Н.В. Новоселова, В.Н. Матвеевко, С.Р. Деркач // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. - 2006. - Т. 47. - № 3. - С. 218-222.
4. Derkatch, S.R. Rheological Properties of Concentrated Emulsions Stabilized by Globular Protein in the Presence of Nonionic Surfactant / S.R. Derkatch, S.M. Levachov, A.N. Kukushkina, N.V. Novosyolova, A.E. Kharlov, V.N. Matveenko // Colloid and Surfaces. A.: Physicochem. Eng. Aspects. - 2007. - V. 298. – P. 225-234.
5. Деркач, С.Р. Влияние низкомолекулярных ПАВ на свойства межфазных слоев глобулярного белка / С.Р.Деркач, А.Н. Кукушкина // Жидкие кристаллы и их практич. использо. - 2007. - Вып. 3. - С. 59-69.

Статьи в журналах и материалы конференций:

6. Кукушкина, А.Н. Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с катионными поверхностно-активными веществами по данным флуоресценции / А.Н. Кукушкина, С.Р. Деркач, Б.М. Ужинов, С.М. Левачев, М.А Сакварелидзе // Известия КГТУ. - 2008. - №13. - С. 59-62.
7. Кукушкина, А.Н. Свойства эмульсий, стабилизированных смесями белка с неионным ПАВ // Материалы научно-техн. конф. молодых ученых «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова» (Апатиты, 8-10 апреля 2007 г.). – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. - 2007. – С. 89-95.
8. Кукушкина, А.Н. Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с неионным ПАВ по данным поверхностного натяжения // Наука и образование-2005: Материалы междунар. научно-техн. конф. (Мурманск, 6-14 апреля 2005 г.): В 7 ч. – Мурманск: МГТУ. - 2005. Ч. 5. – С. 144-145.

9. Кукушкина, А.Н. Взаимодействие глобулярного белка с поверхностно-активными веществами по данным флуоресценции / А.Н. Кукушкина, С.Р. Деркач, Б.М.Ужинов // Наука и образование-2006: Материалы междунар. научно-техн. конф. (Мурманск, 04-12 апреля 2006 г.).- Мурманск: МГТУ. - 2006. – С. 435-437.
10. Кукушкина, А.Н. Структура и реологические свойства межфазных слоев и эмульсий, стабилизированных смесями белок-ПАВ // Материалы XIII Междунар. конф. молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» (Москва, 12-15 апреля 2006 г.). - М.: ХИМИЯ, т.1., 2006. – С. 162.
11. Деркач, С. Р. Реология межфазных слоев и эмульсий, стабилизированных смесями белок-ПАВ / С. Р. Деркач, А.Н. Кукушкина, Д.О. Григорьев, Р. Миллер // Материалы XXIII Симпозиума по реологии Реологического общества им. Г.В. Виноградова (Валдай, 19-24 июня 2006 г.). – М.: ИНХС им. А. В. Топчиева РАН. - 2006. – С. 50.
12. Кукушкина, А.Н. Влияние низкомолекулярных ПАВ на свойства межфазных слоев глобулярного белка / А.Н. Кукушкина, С.Р. Деркач // Материалы VI Междунар. конф. по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 17-21 октября 2006 г.). – Иваново: Изд-во "ИВГУ". - 2006. -С.18.
13. Кукушкина, А.Н. Поверхностные свойства смесей бычьего сывороточного альбумина с катионными ПАВ / А.Н. Кукушкина, С.Р. Деркач // Наука и образование-2007: Материалы междунар. научно-техн. конф. (Мурманск, 04-13 апреля 2007 г.).- Мурманск: МГТУ. - 2007. – С. 439-441.
14. Кукушкина, А.Н. Реологические свойства межфазных слоев и эмульсий, стабилизированных смесями бычьего сывороточного альбумина и цетилтриметиламмоний бромида // Материалы XIV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2007" (Москва, 11-14 апреля 2007 г.). - М.: Химия, ООО "Книжный дом "Университет". - 2007. – С. 412.
15. Кукушкина, А.Н. Комплексообразование в системах, содержащих белок и поверхностно-активное вещество / А.Н. Кукушкина, С.Р. Деркач // Материалы V Междунар. научной конф. «Инновации в науке и образовании-2007» (23-25 октября 2007 г.). – Калининград: Изд-во КГТУ. - 2007. - С. 285-286.
16. Кукушкина, А.Н. Реология смешанных слоев, содержащих белок и ПАВ / А.Н. Кукушкина, Л.А. Петрова, Т.А. Дякина, С.Р. Деркач // Материалы XXIV Симпозиума по реологии Реологического общества им. Г.В. Виноградова (3-7 июня 2008 г., Карачарово). - М.: ИНХС им. А. В. Топчиева РАН. - 2008. - С. 73.
17. Деркач, С.Р. Влияние природы ПАВ на реологию концентрированных эмульсий / С.Р. Деркач, А.Н. Кукушкина, Т.А. Дякина // III Междунар. конф. по коллоидной

химии и физико-химической механике, посвященная двухсотлетию открытия Электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейсом (24-28 июня 2008 г.), Москва, МГУ им. Ломоносова (ИС-ССРСМ 2008), С. 42.

18. Кукушкина, А.Н. Поверхностная реология систем, стабилизированных смесями белок-ПАВ // III Междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, посвященная двухсотлетию открытия Электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейсом (24-28 июня 2008 г.), Москва, МГУ им. Ломоносова (ИС-ССРСМ 2008), С. 47.
19. Деркач, С.Р. Реология высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных смесями белок-ПАВ / С.Р. Деркач, А.Н. Кукушкина // Материалы VI Юбилейной междунар. научной конф. «Инновации в науке и образовании-2008», посвященной 50-летию пребывания КГТУ на Калининградской земле (Калининград, 21-23 октября 2008 г.), Калининград, КГТУ. Изд-во КГТУ. – 2008. - С. 224-227.