



# EMULGAATORITE OMADUSED JA MÕJU PÄEVALILLESEEMNEVÕIDELE

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Anette Russ

Juhendaja: Katrin Laos, keemia ja biotehnoloogia instituut, kaasprofessor

Õppekava: Toidu- ja biotehnoloogia

Talinn 2024

# Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Anette Russ

28.05.2024

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Katrin Laos

28.05.2024

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Katrin Laos

28.05.2024

# Sisukord

Autorideklaratsioon .....	2
Sisukord .....	3
Lühendite loetelu .....	5
Sissejuhatus.....	6
1. Kirjanduse ülevaade .....	7
1.1 Emulsioon .....	7
1.2 Emulgaatorid.....	9
1.2.1 Hüdrogeenitud õlid .....	10
1.2.2 Mono- ja diglütseriidid .....	11
1.2.3 Letsitiin .....	12
1.3 Päevalillesemnevõie .....	12
2. Eksperimentaalosa .....	15
2.1 Metoodika.....	15
2.1.1 Materjalid .....	15
2.1.2 Meetodid.....	16
2.2 Tulemused ja arutelu .....	17
2.2.1 Emulgeerimisaktiivsus.....	17
2.2.2 Emulgeerimisindeks .....	19
2.2.3 Emulsiooni tüüp .....	22
2.2.4 Emulgaatorite mõju päevalillesemnevõide mikrostruktuurile .....	23
2.2.5 Sensorne analüüs .....	29
Kokkuvõte.....	31
Tänuavaldused .....	32
Kasutatud kirjandus .....	33
Annotatsioon.....	36
Abstract .....	37
Lisad .....	38
Lisa 1. Täielikult hüdrogeenitud palmiõli emulsioonikihi muutus.....	38
Lisa 2. Täielikult hüdrogeenitud rapsiõli emulsioonikihi muutus .....	39
Lisa 3. Täielikult hüdrogeenitud rapsi-päevalilleõli segu emulsioonikihi muutus .....	40

Lisa 4. Letsitiini emulsioonikihi muutus .....	41
Lisa 5. Hindamisleht .....	42
Lisa 6. Eraldunud õli uuritud päevalliliseemnevõietes, mis valmistati umbes aasta aega tagasi.....	43
Lisa 7. Päevalliliseemnevõide hoidmine lämmastikoksiidi arude käes joonised - alusates ning 4h möödudes .....	46
Lisa 8. 1,5% emulgaatorite sisaldusega päevalliliseemnevõiete sensoorsete omaduste joonised.....	47
Lisa 9. 2,5% emulgaatorite sisaldusega päevalliliseemnevõiete sensoorsete omaduste joonised.....	48

## Lühendite loetelu

HLB – hüdrofiilsus-lipofiilsus tasakaal

KP – kontrollproov

L – letsitiin

MDG – mono- ja diglütseriidid

O/W emulsioon – õli-vees emulsioon

PÕ – täielikult hüdrogeenitud palmiõli emulgaator

RÕ – täielikult hüdrogeenitud rapsiõli emulgaator

RPÕ – täielikult hüdrogeenitud rapsi-päevaliliseemneõli emulgaator

W/O emulsioon – vesi-õlis emulsioon

## Sissejuhatus

Taimsete võiete (pähkli- ja seemnevõided) tarbimine on viimaste aastakümnete jooksul kasvanud ning kui algselt oli piimatoodete alternatiiviks ainult maapähklivõie, siis aastate jooksul on tarbijate teadlikkus erinevate taimsete võiete olemasolust suurenenud. Pähkli- ja seemnevõided nagu maapähklivõie, sojavõie, mandlivõie, päevalilleseemnevõie ja seesamiseemnevõie on head valgu-, kiudainete- ja asendamatute rasvhapete allikad (Gorrepati jt, 2015).

Päevalilleseemnevõie on üks alternatiiv tarbijatele, kellel on allergia pähklite suhtes või tarbijatele, kes soovivad mitmekesisemat toidulauda. Võide valmistamise käigus (röstimine, purustamine, õhu eemaldamine, jahutamine, tempereerimine) tekib emulsioon kahe mitteseguneva faasi vahel: jahvatamise käigus vabanenud looduslikud õlid segunevad purustatud seemneosakestega.

Taimsetes võietes esinev sagedane probleem on seotud emulsiooni destabiliseerimisega, st emulsiooni lagunemisega, mis on põhjustatud õlitilkade omavahelisest ühinemisest ja eraldumisega võide pinnale. Õlikihi tekkimine võide pinnal põhjustab omakorda lipiidide oksüdatsiooni, kuna õlitilkadel on suurem võimalus kokkupuutuda õhuga. Lipiidide kokkupuutel õhuga muutub taimse võide maitse, lõhn, värvus ja tekstuur, lühendades sellega võide säilivusaega ja muutes toote tarbijale vastuvõtmatuks.

Emulsiooni stabiilsust ja valmistatud toote säilivusaega on võimalik pikendada võttes kasutusele emulgaatorid ja/või stabilisaatorid. Emulgaatorid on ained, mis muudavad algselt mittesegunevate faaside pindpinevust, et luua ühtlane emulsioon ning stabilisaatorid on ained, mis stabiliseerivad emulsioone, vähendades koostisosade eraldumist ja parandavad toote tekstuuri, muutes need viskoossemaks (Stauffer, 2002). Antud töös uuriti nelja emulgaatori emulgeerimisaktiivsusi, emulgeerimisindekseid ja emulsiooni tüüpe, välja selgitamiseks kuidas mõjutavad erinevad emulgaatorid erinevas kontsentratsioonis päevalilleseemnevõide mikrostruktuuri ja sensoorseid omadusi. Sensorsete omaduste hindamisel degusteeriti ca aasta säilinud proove, mis olid valmistatud 2023. aastal magistritööd kaitsnud Evelyn Lumi poolt ning võrreldi neid kolm kuud ja viis kuud säilinud võiete degusteerimise tulemustega, et uurida, kuidas mõjutavad emulgaatorid päevalilleseemnevõide sensoorseid omadusi pikema säilivusperioodi jooksul.

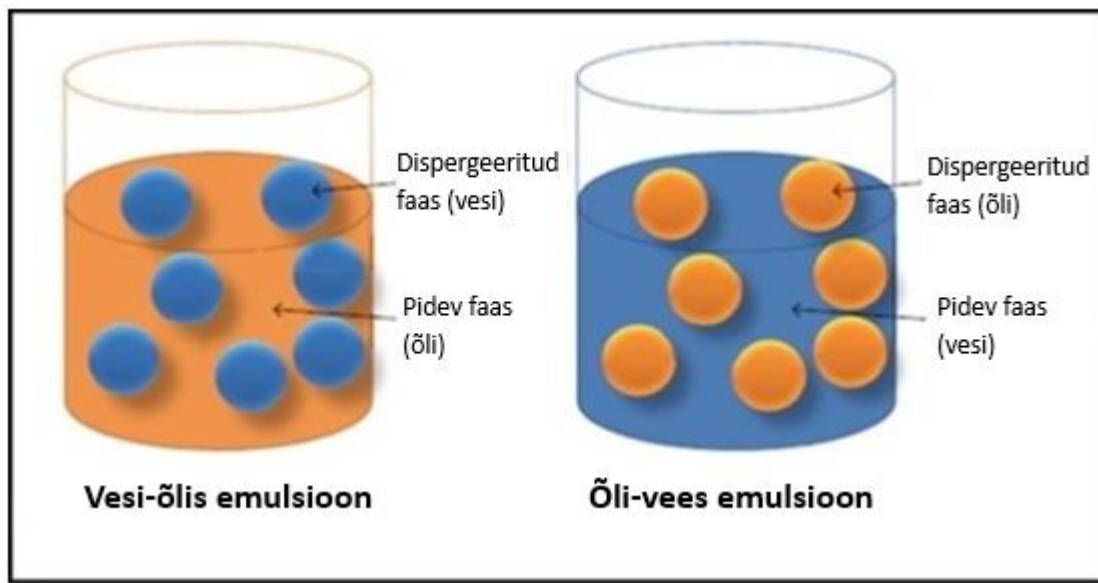
Töö eesmärgiks oli võrrelda erinevaid emulgaatoreid, nende omadusi ja mõju päevalilleseemnevõide mikrostruktuurile ning otsustada, milline uuritud emulgaatoritest on parimate emulgeerisomadustega päevalilleseemnevõide valmistamisel.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Emulsioon

Emulsioon on dispersne süsteem, mis koosneb kahest omavahel mittesegunevast vedelikust, moodustades kaks faasi: disperseeritud faasi ja pideva faasi. Kõikides emulsioonides on üheks faasiks vesi, teine faas on orgaaniline ja mittepolaarne vedelik, tihti õli. Disperseeritud faasis olev vedelik on tilkadena hajutatud teise vedeliku ehk pideva faasi sees (joonis 1) (Tereshchuk jt, 2018).

Emulsiooni tüüpe on erinevaid, õli-vees emulsioon (O/W) või vesi-õlis emulsioon (W/O) (joonis 1). Vastavalt emulsiooni tüübile on määratud ka emulsiooni erinevad faasid. O/W emulsiooni korral on õliltilgad disperseeritud vee faasi ning W/O puhul vastupidi, veetilgad on disperseeritud õli faasi. O/W emulsioonid on näiteks majonees, vahustatud kreemid, imiku piimasegud, salatkastmed ja kreemid, W/O emulsioonid on margariin, glasuurid ning mõned kätekreemid (O'Lenick, 2017).



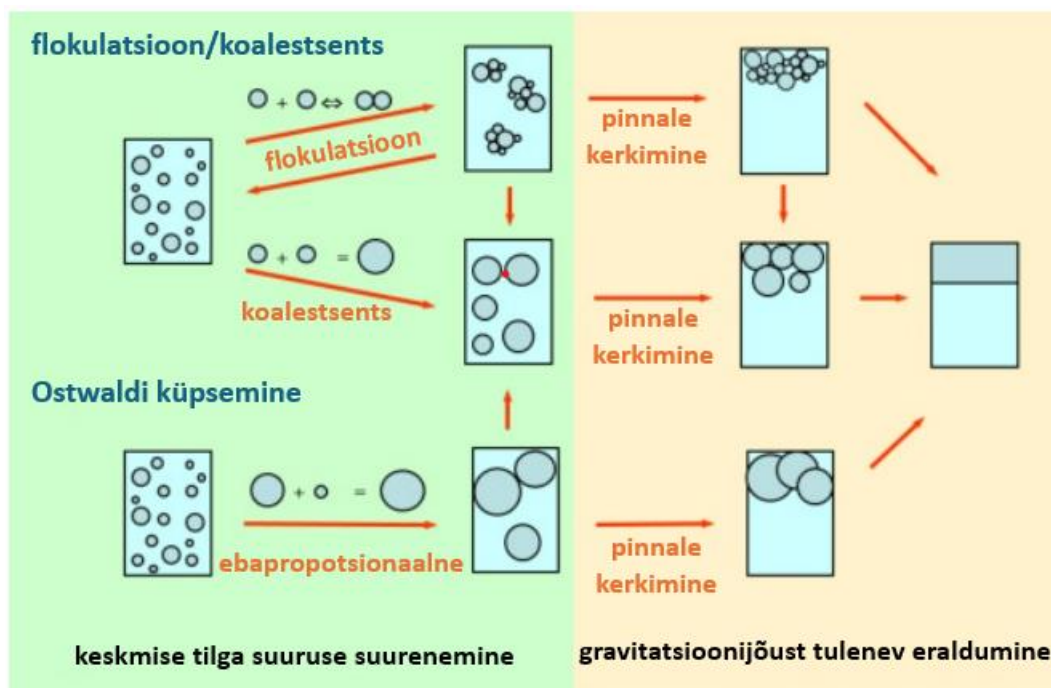
Joonis 1. W/O ja O/W emulsioonide skemaatiline esitus (Yahaya Khan jt, 2014)

Emulsiooni moodustumise protsess ja selle kasutusomadused sõltuvad sellistest teguritest nagu faaside pindpinevus ja heterogeense süsteemi piirpinna pinge. Pindpinevus on kõige olulisem parameeter, mis määrab emulsiooni stabiilsuse. Pindpinevuse vähenemine tagab süsteemi stabiilsuse suurenemise. Pinnaenergiat saab vähendada ainult pindpinevuse vähendamisega. Aine võimet muuta lahusti pindpinevust lahustumise ajal nimetatakse pindaktiivsuseks ning aineid, mis adsorbeeruvad kahe faasi vahelisele pinnale ja vähendavad pindpinevust nimetatakse pindaktiivseteks aineteks (Tereshchuk jt, 2018).

Õli-vees emulsiooni stabiilsust saab mõjutada nii pindaktiivsete ainete kui ka vesikeskkonnas sisalduvate komponentide omaduste muutmisega. Vesi-õlis emulsiooni stabiilsus sõltub rohkem kasutatud rasva või õli ja pindaktiivse aine omadustest kui vesifaasi omadustest ning seetõttu on vähem parameetreid, mida saab nende stabiilsuse reguleerimiseks muuta (e – PG Pathshala, 2024).

Emulsioonide valmistamiseks on erinevaid füüsikalisi ja keemilisi meetodeid: erinevate segajate kasutamine, rootor-staator homogeniseerimine, kõrgsurve homogeniseerimine, ultraheli homogeniseerimine, membraanne emulgeerimine ja mikrokanaliline emulgeerimine – füüsikalised meetodid ning faasipöörde emulgeerimine – keemiline meetod. Rotor-staator homogenisaatorid koosnevad kiiresti pöörlevast sisemisest rootorist ja statsionaarsest välimisest ümbrisest (staatorist) ning homogeniseerivad proovi mehaanilise rebimise, nihkejõudude ja/või kavitatsiooni kaudu. Kõrgsurve homogenisaatorites, mis on võimelised tootma väga stabiilseid emulsioone, rakendatakse kõrget rõhku proovile, mida juhitakse läbi kitsa pilu. Pilu läbimisel langeb rõhk järsult atmosfäärirõhuni, tekitades suure nihkepinge, mille tulemuseks on emulgeerimine. Faasipöörde emulgeerimine kulutab vähe energiat ning selle tulemusel on võimalik muuta O/W emulsioon W/O emulsiooniks, muutes pindaktiivse aine hüdrofiilset-lipofiilset tasakaalu. Faasipööre saavutatakse muutes elektrolüütide temperatuuri ja kontsentratsiooni või dispersiooni faasi mahuosa (Miyagawa & Adachi, 2017).

Emulsioonide destabiliseerimist põhjustavad peamiselt drenaaž ja gravitatsioonijõust tulenevad eraldumised nagu pinnale kerkimine, settimine, flokulatsioon, koalestsents ja Ostwaldi küpsemine (joonis 2). Kui pinnale kerkimist ja settimist põhjustavad peamiselt kahe vedeliku faasi tiheduste erinevused, siis teised nähtused on rohkem või vähem otseselt seotud vedelik-vedelik piirpinna omadustega (Ravera jt, 2021).



Joonis 2. Skeem peamistest mehhanismidest, mis põhjustavad emulsiooni destabiliseerimist (Ravera jt, 2021)



Flokulatsioon seisneb tilkade agregaatide moodustamises ning on põhjustatud emulsioonipiiskade pinnal adsorbeerunud kihtide vastastikusest toimest. Koalestsents on kahe tilga ühinemine üheks, mis on seotud nendevahelise vedelikukile hõrenemise ja purunemisega ning on seetõttu tugevalt mõjutatud adsorbeerunud kihtide pindmistest omadustest. Ostwaldi küpsemine seisneb dispergeeritud vedeliku faasi osalises lahustumises, mida põhjustab kapillaarne rõhk, mille tulemuseks on massi ülekandumine väikestelt tilkadelt suurematele. Kõigi eelnimetatud protsesside tagajärjeks on pinnale kerkimine ja lõpuks emulsiooni destabiliseerumine (Ravera jt, 2021).

## 1.2 Emulgaatorid

Emulgeeritud toodetel, näiteks päklivõietel, erinevatel kastmetel ja maiustustel, on probleemiks õli eraldumine, mis võib alguse saada koheselt peale emulsiooni tekkimist ja jätkuda toote säilimisel. Õli eraldumisega kaasneb mitu probleemi, mis võivad mõjutada tarbijate ostuotsust negatiivselt, viidates toote madalale kvaliteedile. Õlikihi tekkimisega muutub toote tekstuur ja sellega ka määratavus, lisaks võib muutuda ka toote värvus ja saastuda pakendimaterjal (Guenser & Zorba, 2014).

Pikendamaks emulsioonide agregatiivset stabiilsust, st säilitada dispersioonikeskkonda, lisatakse emulsioonidele emulgaatoreid. Emulsioonide stabiilsuse säilitamiseks lisaks võivad emulgaatorid parandada ka toote maitset, tekstuuri, funktsionaalsust ja säilivusaega (Miyagawa & Adachi, 2017).

Emulgaatorid, tuntud ka kui pindaktiivsed ained, koosnevad amfiifilsetest molekulidest, mis moodustavad ja stabiliseerivad kolloide, emulsioone ja vahte. Need toimivad vastastikku lahustumatute faaside vahelistes liidestest. Hüdrofiilne piirkond tõmbub veefaasi poole, samal ajal kui mittepolaarne rühm otsib lipiidi- või õhufaasi. Tahked emulgaatorid võivad kristalliseeruda mitmeks kristallstruktuuriks, mis on tuntud polümorfsete vormidena. Veega segamisel võivad molekulid agregeeruda mesofaasidesse, mis võivad osutada kasulikuks mõne toidu füüsikaliste omaduste kontrollimisel (Hasenhuetti, 2019).

Emulgaatoreid nimetatakse hüdrofiilseteks või lipofiilseteks sõltuvalt nende polaarsetest ja mittepolaarsetest osadest, mis mõjutavad nende lahustuvust vees või õlis. Polaarsed emulgaatorid on vees lahustuvad ja soodustavad seega O/W emulsioonide teket. Emulgaatorid, mis on vähem polaarsed, lahustuvad õlis ja soodustavad W/O emulsioonide teket. Hüdrofiilsus – lipofiilsus tasakaalu (*ingl k. hydrophile – lipophile balance*, HLB) määramiseks on erinevaid meetodeid ning HLB teadmine on abiks õige emulgaatori määramisel, emulsiooni valmistamisel või erinevate emulgaatorite segamisel õige HLB väärtuse saamiseks. W/O emulsioonidel on madal HLB väärtus, 4 – 6, O/W emulsioonide keskmine HLB väärtus on vahemikus 8 – 15 ning lahustuval ainel on kõrge HLB väärtus, 15 – 18 (Garti, 2001).

Toidu emulgaatorite tootmise põhitooraineks on triglütseriidid, st looduslikud rasvad ja õlid. Viimased ained eraldatakse paljudest sobivatest põllumajandustoodetest ja töödeldakse seejärel rafineeritud kvaliteedini, milles on vähe vabu rasvhappeid, fosfolipiide ja värvaineid, lisaks on need lõhna- ja maitsevabad. Emulgaatori rasvhapete allika valik on oluline parameeter, kuna emulgaatori faasidevahelisi omadusi saab kontrollida lipofiilse ahela pikkuse (st rasvhappeosa süsinikuarvu) ja ka oleofiinsidemete

arvu järgi rasvhapete rühmades. Teised peamised toorained on polüoolid nagu glütserool, sorbitool ja sahharoos. Glütserooli ja rasvhappeid toodetakse rasvadest ja õlidest triglütseriidide hüdrolyüsi kaudu ning vabade rasvhapete ja glütserooli järjestikuse eraldamise teel. Lisaks eelmainitutele on olulisteks tooraineteks ka orgaanilised hüdroksühapped nagu piimhape ja sidrunhape, mis mõlemad saadakse käärimisprotsessidest (Norn, 2015).

Toidu emulgaatorite peamised ülesanded on rasva kristalliseerumise kontrollimine, interaktsioonid süsivesikukomponentidega ja toimimine kile moodustavate ainetena, mis kontrollivad hapniku või niiskuse transporti. Emulgaatoriteks kasutatakse monoglütseriide, mono-diglütseriide, rasvhapete estreid, polüglütseroole, sorbitaani estreid ja polüsorbitaane (Krog & Sparso, 2004).

### 1.2.1 Hüdrogeenitud õlid

Toiduainetööstuses kasutatakse õlide hüdrogeenimist kahel põhjusel: kergesti oksüdeeruvate polüküllastumata õlikomponentide stabiilsuse suurendamiseks, et parandada maitseid ja rasvade sulamisomaduste muutmiseks, et võimaldada vedelate õlide muutmist poolvedelaks, näiteks margariini tootmiseks. Taimeõlide hüdrogeenimisprotsessis hüdrogeenitakse mono- ja polüküllastumata rasvhapete, sh oleiinhape, linool- ja linoleenhapped, kaksiksidemed (Izadifar & Jahromi, 2007).

Täielikult hüdrogeenitud õlised, mida nimetatakse ka tahketeks rasvadeks või steariinideks, kasutatakse kondiitirrasvade, margariinide, praadimisõlide ja maapähklivõide valmistamisel. Maapähklivõidele lisatakse tahkeid rasvu vältimaks õlikihi moodustumist toote pinnale ning andmaks läikiva välimuse (deMan jt, 1989).

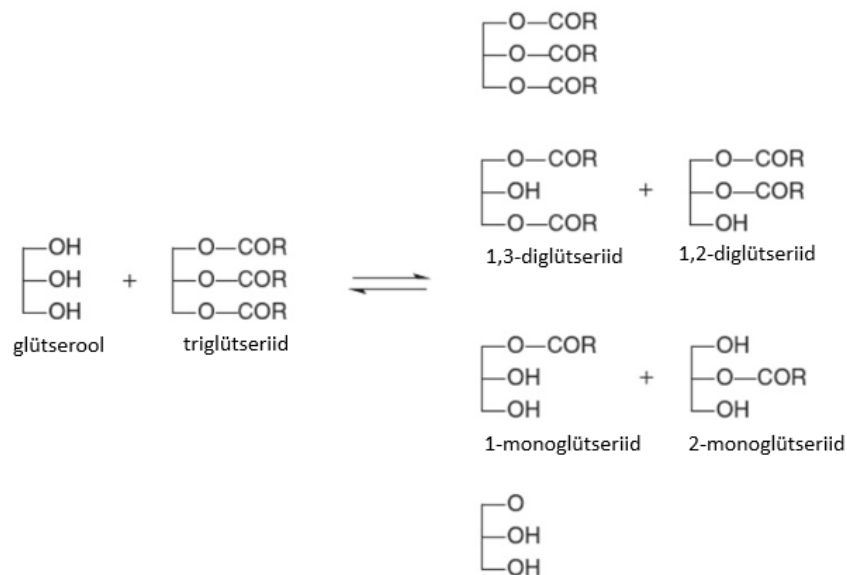
Hüdrogeenimine hõlmab reaktsiooni küllastumata vedela õli ja metallkatalüsaatorile adsorbeeritud vesiniku vahel. Õli segatakse sobiva katalüsaatoriga (tavaliselt nikkel), kuumutatakse (140 – 250°C) ja seejärel segatakse õli kokku vesinikuga 414 kPa rõhul. Esmalt moodustub olefiilne side mõlemas süsiniku ja metallikompleksi otstes. See vaheühend reageerib katalüsaatorile adsorbeeritud vesiniku aatomiga, moodustades ebastabiilse osaliselt hüdrogeenitud seisundi, kus olefiin (alkeen) on katalüsaatoriga seotud ainult ühe sidemega ja on seetõttu vabalt pöörlev. Osaliselt hüdrogeenitud ühend võib reageerida teise vesiniku aatomiga ja eralduda katalüsaatorist, et moodustada küllastunud toode või kaotada vesiniku aatomi nikli katalüsaatorile, et taastada kaksikside. Katalüsaator eemaldatakse hüdrogeenitud õlist filtrimisega (Jackson & Al-Taher, 2010).

Hüdrogeenimisprotsessis sõltuvad lõpptoote koostis ja omadused erinevatest tööteguritest, sealhulgas katalüsaatori tüübist ja kontsentratsioonist, segamisest, vesiniku rõhust ja temperatuurist. Nende tegurite hulgas on kõige olulisem katalüsaatori tüüp. Praegu on toiduõlide hüdrogeenimiseks kõige laialdasemalt kasutatav katalüsaator nikkel, mis on kinnitatud inertsele ainele (Karabulut jt, 2003).

## 1.2.2 Mono- ja diglütseriidid

Ligi 70% tänapäeval toodetud toiduemulgaatoritest on mono- ja diglütseriidid (MDG) ning nende derivaadid. Peamiselt kasutatakse MDG-sid saiades, kookides, margariinides, jäätistest, närimiskummides ja kummikommides. Küpsetistesse lisatakse MDG-sid tärglisse komplekseerumise ja aeratsiooni eesmärgil, margariinidesse ja määretesse emulsiooni moodustamiseks, jäätistesse de-emulgeerimiseks ja närimiskummidesse ühtlase segu saavutamiseks (Norn, 2015).

Mono- ja diglütseriide toodetakse tavaliselt ümberesterdamisel (glütserolüüsil), mille käigus toidurasvad või õlid reageerivad glütserooliga kõrgetel temperatuuridel (200 – 260°C) leeliselise katalüsaatori juuresolekul (joonis 3). MDG-d, mis on saadud glütserolüüsi käigus, sisaldavad 40-60% monoglütseriide ja ülejäänud koguses diglütseriide ja triglütseriide (Krog & Sparso, 2004).



Joonis 3. Triglütseriidi ja glütserooli ümberesterdamine (Norn, 2015)

Joonisel 3 on näidatud triglütseriidi ja glütserooli vahelist ümberesterdamist, mille käigus moodustuvad erinevad mono-, di- ja triglütseriidide reaktsioonisegud ning ka väikeses osas reageerimata glütserooli. Reaktsioonisegude proportsioonid sõltuvad triglütseriidide rasvhappe radikaalide juhusliku jaotuse alusel glütserooli hüdroksüülrühmade vahel, st kuidas rasvhapped on glütserooli külge kinnitunud. Monoglütseriidide sisaldus võib varieeruda 10%-st kuni 60%-ni, olenevalt glütserooli/rasva suhtest (Norn, 2015).

MDG-d võivad olla tahked või vedelad materjalid, olenevalt rasvhapetest, mis moodustavad molekuli. Peamiselt oleiinhapet või küllastumata rasvhappeid sisaldavad monoglütseriidid on vedelad ning rohkem tundlikumad oksüdatsioonile ja lagundamisele, samas kui küllastunud rasvhappeid sisaldavad monoglütseriidid on tahked pulbrid või vahased materjalid. Toote sulamistemperatuur sõltub rasvhapete päritolust, struktuurist ja koostisest (Garti, 2001).

Monoglütseriididele lisatakse erinevaid ühendeid, et luua uued emulgaatorid teistsuguste funktsioonidega. Mõned neist ühenditest hõlmavad etüleenoksiidi, suktsiinhappe anhüdrüüdi, viinhapet, sidrunhapet, piimhapet ja äädikhapet. Etoksüleeritud monoglütseriidid on hüdrofiilsed ühendid, mida kasutatakse emulgaatoritena kookides, külmutatud toodetes ja taimsetes O/W emulsioonides, mis on ettenähtud piima või koore asendajana. Monoglütseriidi tsitraadid on kasutusel emulgaatoritena vorstides ja pritsmisvastase toimeainena margariinides (Garti, 2001).

### 1.2.3 Letsitiin

Letsitiin on erinevate fosfolipiidide kompleksne segu, mis on kombineeritud erinevate koguste muude ainetega nagu triglütseriidid, rasvhapped ja süsivesikud. Letsitiinid on kasulikud laialdaselt erinevates tööstustes, peamiselt toiduainetööstuses ning ravimi- ja kosmeetikatööstuses (Pan jt, 2002).

Fosfolipiide leidub kõigis orgaanilistes kudedes, nii taimedes, loomades kui ka inimorganismis. Taimsetest organismidest leidub letsitiini kõige rohkem õliseemnetes (soja, päevalill jt), kuni 2,5% ning loomsetest organismidest munakollases, kus on selle sisaldus umbes 17% (Norn, 2015).

Letsitiini tootmine tööstluslikult sõltub tooraine päritolust. Taimseid letsitiine toodetakse taimeõlide rafineerimise kõrvalsaadusena, seda protsessi nimetatakse lahtikeetmiseks (*degumming*), st fosfolipiidide ja glükolipiidide eraldamine õlist. Toorõli kuumutatakse 70°C-ni, lisatakse 2% vett ning segu segatakse pool tundi kuni tund aega. Vee lisamine õlile hüdreerib polaarseid lipiide õlis, muutes need lahustumatuks. Tekkinud letsitiini segu eraldatakse tsentrifuugimisega. Loomsete letsitiinide jaoks on välja töötatud erinevad ekstraheerimisprotsessid. Munakollasest letsitiini kätte saamiseks kasutatakse ekstraheerimist etanooli või atsetooniga (Norn, 2015).

Toorletsitiinid on suurepäraseid W/O emulgaatorid, kuid modifitseeritud letsitiinid (hüdrokeenitud, etoksüleeritud, atsetüülitud jne) võivad emulgeerida nii W/O kui ka O/W emulsioone, olenevalt letsitiini modifikatsiooni tüübist ja süsteemi konkreetsetest parameetritest nagu pH, komponentide tüübid ja komponentide suhted ning tahke aine sisaldus. Erinevalt toorest letsitiinist on hüdroksüülitud letsitiinid stabiilsed happelistes süsteemides (pH <3,5) (Garti, 2001).

## 1.3 Päevalilleaseemnevõie

Seemnevõie on toiduaine, mis on valmistatud peamiselt pulbristatud söödavatest seemnetest, magusainetest, stabilisaatoritest ja soolast. Päevalilleaseemnevõie valmistamise tehnoloogia sarnaneb maapähklivõie tootmisele, sisaldades röstimist, jahvatamist, jahutamist ja temperereerimist (Chien, 2015).

Siiski ei ole päevalilleaseemnevõie tootmine nii lihtne kui maapähklivõie tootmine. Päevalilleaseemnevõie valmistamisel tekivad keerulised keemilised ja füüsikalised muutused, mida maapähklivõie töötlemisel ei toimu, mis lõppkokkuvõttes mõjutavad lõpptootte kvaliteeti. Seemnevõie tootmisel on oluline, et

sissetuleva tooraine kvaliteet oleks ühtlane ja kõrgel tasemel, lisaks on tähtis valida õiged töötlemisseadmed, tööparameetrid, tooraine tüübid ja kogused ning tempereerimistingimused, et säilitada ühtlane ja kõrge kvaliteediga toode.

Päevalilleaseemnevõide tootmise põhietapid (1 – 7):

#### 1. Eeltöötlus

Eeltöötlus hõlmab päevalilleaseemnete tuumade või jahu töötlemist, et eemaldada hallikasroheline värvus, mis tuleneb seemnetes esinevatest klorogeensete ja/või kofeiini- ja teiste fenoolsete ühendite sisaldusest.

#### 2. Röstimine

Röstimine on üks peamisi etappe päevalilleaseemnevõide tootmisel, kuna röstimisega saavutatakse soovitud värvus ja meeldiv maitse. Pidevprotsessi käigus liiguvad seemned transportöörlindil läbi mitmete ahjukambrite, kus seemnete temperatuur suureneb järk-järgult umbes 160°C-ni. Tüüpilised röstimise ajad on 10 – 40 minutit. Aja ja temperatuuri suhe on oluline parameeter, mõjutades mitmeid lõpp-produkti kvaliteedi omadusi, peamiselt värvust ja maitset.

Röstimise järel on oluline seemnete kiire maha jahtumine, et hoiduda edasisest röstimisest või toote värvuse tumenemisest ja edaspidisest töötlemisest, et hoiduda maitse omaduste halvenemisest, sest värskelt röstitud päevalilleaseemnete aroomiühendid on kergesti lenduvad ja maitseomadused muutuvad kiiresti.

#### 3. Purustamine/peenestamine/homogeniseerimine

Antud etapp on üks olulisemaid etappe võide tootmisel, olles otseselt seotud valmistoote kvaliteediga. Purustamisel on järjestikku ühendatud kaks hõõrdeskiit, millest esimene purustab seemned ja teine peenestab massi. Maksimaalne temperatuur peenestamisel ei tohi ületa 82°C, vältimaks “kõrbenud” maitset lõpptootes. Homogeniseerimist kasutatakse üksik- või viimistlusprotsessina, andes tootele kreemja tekstuuri ja sileda väljanägemise.

#### 4. Õhu eemaldamine

Varasemad etapid lisavad võidesse õhku, mis vähendavad toote säilivusaega. Õhu eraldamiseks kasutatakse roostevabast terasest degaseerimispaake, kus täisringlusega segisti eemaldab toote anuma seinalt ja paljastab pidevalt uut pinda, et õhk saaks vaakumi all väljuda.

#### 5. Jahutamine

Enne pakendamist on oluline toode jahutada umbes 32-43°C-ni. Toote väljalasketemperatuur purkidesse sõltub lisatavast stabilisaatorist, kuid peaks olema võimalikult madal, et kuumuse hajumine tempereerimise ajal oleks minimaalne. Õigete tööparameetritega on võimalik soodustada kristalliseerumist ja soovitud lõpptoote tekstuuri.

## 6. Tempereerimine

Valmistoodet tempereeritakse kuni 72 tundi temperatuuril 10 – 38 °C ning see on vajalik, et optimeerida toote kristalliseerumisomadusi.

## 7. Soovitud tekstuuri saavutamine

Taimsete võiete tekstuure on erinevaid: tükiline või ühtlane. Tükilise tekstuuri saavutamiseks segatakse päevalilleseemnete tükid enne pakendamist ühtlase massi sisse. Tükkide lisamisel suureneb õli eraldumine, kuna lisaks rasvade kristalliseerumisele eraldub õli ka seemnetükikestest. Liiga suure koguse tükkide lisamine raskendab võide määritavust ning just seetõttu lisatakse õli eraldumise vältimiseks ja paremaks määritavuseks toodetesse stabilisaatoreid (MacDonald jt, 1985).

Päevalilleseemnevõie sisaldab rohkem monoküllastumata rasvu, magneesiumit, fosforit, tsinki, vaske, rauda, mangaani, E-vitamiini ja seleeni ning vähem küllastunud rasvu kui maapähklivõi. Kuna päevalilleseemnetel on kiuline väliskiht, on sellega seotud ka niiskuse säilimine võides ebasobival röstimisel. Toiteväärtused on päevalilleseemnevõidel samaväärsed maapähklivõiga ning röstimistingimused mõjutavad toote sensorset kvaliteeti, värvust ja määritavust (Gorrepati jt, 2015).

## 2. Eksperimentaalosa

### 2.1 Metoodika

#### 2.1.1 Materjalid

Emulgaatorid saadi AS Letofinilt. Emulgaatoritena kasutati: 1) täielikult hüdrogeenitud palmiõli (monodiglütseriidide segu pulbri kujul); 2) täielikult hüdrogeenitud rapsiõli (monodiglütseriidide segu pulbri kujul); 3) täielikult hüdrogeenitud rapsi-päevaliliseemneõli (monoglütseriidide segu pulbri kujul); 4) letsitiini (viskoosne geel).

Päevaliliseemnevõided saadi Evelyn Lumilt, kes kasutas samu võided oma magistriöö eksperimentaalses osas 2023 aastal. Kasutusel oli 13 erinevat päevaliliseemnevõide proovi, erinedes emulgaatorite sisalduse ja emulgaatorite kontsentratsiooni poolest (tabel 1).

*Tabel 1. Töös kasutatud päevaliliseemnevõide proovid*

Proovi number	Emulgaator	Emulgaatori sisaldus, %
0	Emulgaatorita, KP	0
2	RPÕ	2
3	RPÕ	2,5
4	RPÕ	1,5
5	PÕ	1,5
6	PÕ	2
7	PÕ	2,5
8	L	1,5
9	L	2
10	L	2,5
11	RÕ	1,5
12	RÕ	2
13	RÕ	2,5

Sensoorsel hindamisel kasutatud referentstooted – Maapähkinävoi Jordnötssmör Smooth (Nuts About Nature) ja Kraži krõbisev mahe maapähklivõi (Natty OÜ), soetati kohalikust toidupoest. Emulsiooni moodustamiseks kasutatud Olivia päevalilleõli soetati kohalikust kauplusest.

Kemikaalidena olid kasutusel Sigma-Aldrich'i atsetoon (23301-2.5L,  $\geq 99.5\%$ ), Sigma Aldrich'i Sudan III värvaine (S4131-25G), Lach: ner'i heksaan (CAS 110-54-3) ja Sigma-Aldrich'i kontsentreeritud lämmastikhape (CAS 7697-37-2).

Töötarvikutest kasutati Tallinna Tehnikaülikoolis, Keemia ja biotehnoloogia instituudi laboris olevaid seadmeid – analüütiline kaal (Mettler Toledo, AB104-S), mehaaniline kaal (Mettler Toledo, PL4001-L), Vortex masinad (Scientific Industries, Vortex-Genie 2 ja VWR Analog Vortex Mixer), tsentrifuug (Hettich zentrifugen, Universal 32 R), 5 mL automaatpipett (Eppendorf, Research plus) ning valgusmikroskoop (Nikon Eclipse E200), millega kasutati suurendust 4x/0.10.

## 2.1.2 Meetodid

### Emulgeerimisaktiivsus ja emulgeerimisindeks

Valmistati 50 ml 1% emulgaatori vesilahus. Emulgaatori paremaks lahustamiseks vees kuumutati segu pliidil ning lasti jahtuda. Seejärel pipeteeriti 5 ml emulgaatori vesilahust katseklaasi, lisati 5 ml päevalilleõli ja segati Vortexil. Tekkinud segu kõrgus ja emulsioonikihi kõrgus mõõdeti 2 min möödudes. Edaspidi mõõdeti nii segu kõrgust kui ka emulsioonikihi kõrgust 1 tunni, 24 tunni, 168 tunni ja 336 tunni möödudes. Arvutati emulgeerimisaktiivsus (1h möödudes) ja emulgeerimisindeks (0, 24, 168 ja 336h möödudes), kasutades allpool välja toodud valemeid (Cooper & Goldenberg, 1987):

$$E_1 = \frac{h_e}{h_k} * 100 \quad (1)$$

$$E_{0, 24, 168, 336} = \frac{h_e}{h_k} * 100 \quad (2),$$

kus

$E_1$  – emulgeerimisaktiivsus, %

$E_{0, 24, 168, 336}$  – emulgeerimisindeks, %

$h_e$  – emulsioonikihi kõrgus, mm

$h_k$  – kogu segu kõrgus, mm

Palmiõlist, rapsiõlist ja letsiniist valmistati 50 ml 1% emulgaatori vesilahus, rapsi- ja päevalilleõli segu emulgaatorist aga 50 ml 1% emulgaatori õlilahus, kuna antud emulgaator ei lahustunud vesikeskkonnas.

### Emulsiooni tüüp

Uuriti, millise emulsiooni uuritavad emulgaatorid moodustavad – kas O/W või W/O emulsiooni.

Katseklaasi kaaluti 0,05 g emulgaatorit, lisati 5 ml dest. vett ja 5 ml Sudaan III-ga värvitud päevalilleõli (värvitud päevalilleõli saadi juhendajalt). Proovi segati ning tekkinud emulsioonist tilgutati paar tilka katseklaasile ja kaeti katteklaasiga. Emulsiooni uuriti mikroskoobi all – O/W emulsiooni korral on näha punaseid tilkasid valgel taustal, W/O emulsiooni korral valgeid tilkasid punasel taustal (Zungur jt, 2015).



## **Emulgaatorite mõju päevalilleaseemnevõide mikrostruktuurile**

Päevalilleaseemnevõide mikrostruktuuri uurides kasutati kolme meetodit: rasvafaasi analüüs, valgufaasi analüüs ja rasvavaba faasi analüüs (Ereifej jt, 2005).

Rasvafaasi analüüsid valmistati 5ml 0,01% Sudaan III atsetoonilahus ning 0,5 ml sellest lisati teelusikatäiele päevalilleaseemnevõidele. Õhuke kiht töödeldud päevalilleaseemnevõiet viidi mikroskoobiklaasile ja kaeti katteklaasiga. Proovi uuriti mikroskoobi all.

Valgufaasi analüüsil kasutati lämmastikhapet. 50 ml lämmastikhapet lisati keeduklaasi ning keeduklaas kaeti mikroskoobiklaasiga, millele oli viidud õhuke kiht päevalilleaseemnevõiet, nii et võide kiht jäi allapoole, lämmastikhappe aurude kätte. Proovil lasti 4 tundi toimida ning seejärel uuriti proovi mikroskoobi all.

Rasvavaba faasi analüüsil oli kasutusel heksaan. Tsentrifuugitopsi kaaluti 5 g päevalilleaseemnevõiet ja lisati 5 ml heksaani. Proov segati Vortexil, jäeti seisma 30 minutiks ja tsentrifuugiti 4000 pöörde juures 10 minutit. Tsentrifuugitud proovilt valati heksaani kiht ära, lisati uuesti 5ml heksaani ning tsentrifuugiti uuesti – kokku kolm korda. Peale kolmandat tsentrifuugi valati heksaani kiht ära ja proovid jäeti kuivama terveks päevaks. Järgmisel päeval viidi õhuke kiht töödeldud päevalilleaseemnevõiet mikroskoobiklaasile, kaeti katteklaasiga ning uuriti mikroskoobi all.

### **Sensoorne analüüs**

Sensoorsel analüüsil uuriti emulgaatorite mõju ca aasta säilinud päevalillevõietele – samad võided, mida valmistas kaitsnud magistrant E. Lumi. Assessoriteks olid inimesed, kes hindasid ka aasta tagasi E. Lumi poolt valmistatud päevalilleaseemnevõideid, lisaks ka praeguse töö autor, kokku kuus inimest. Sensoorses analüüsis kasutatud hindamisleht (lisa 5) võeti samuti E. Lumi magistritööst.

### **Statistiline analüüs**

Emulgeerimisaktiivsuse ja emulgeerimisindeksi uurimisel viidi läbi kolm paralleelkatset. Tulemuste töötlemisel kasutati tabelarvutustarkvara *Microsoft Excel*'t: arvutati välja proovide keskmised ja standardhälved ning koostati graafikud.

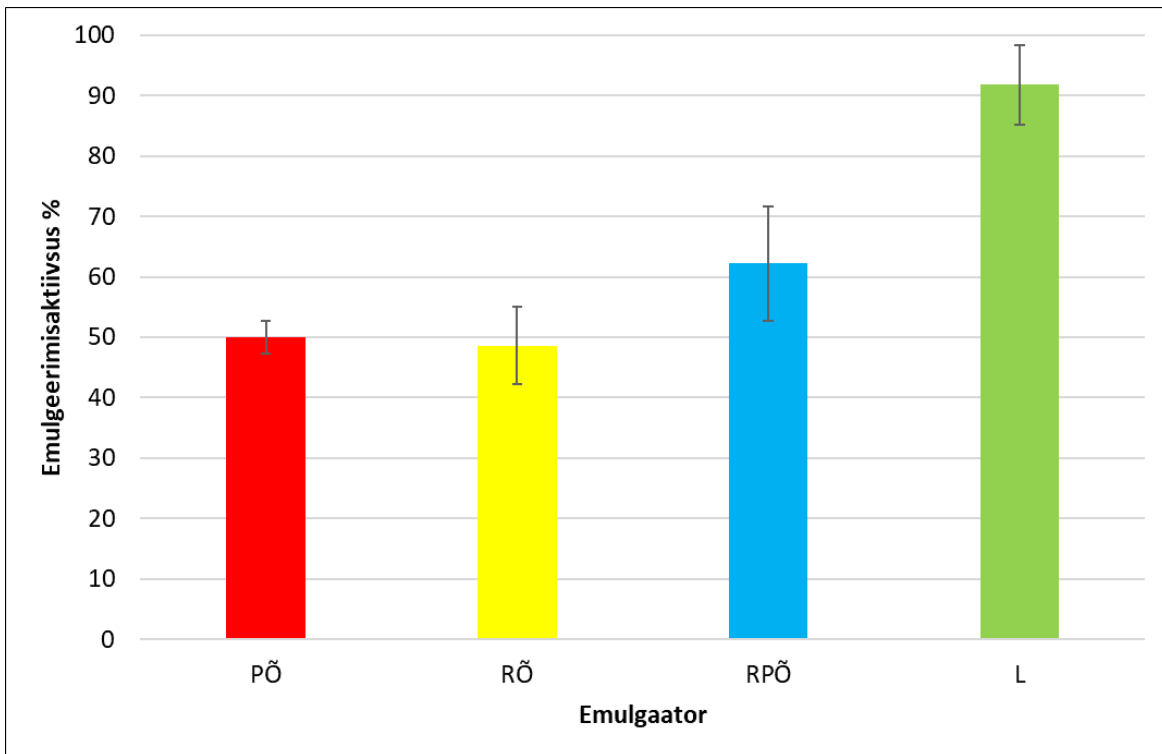
## **2.2 Tulemused ja arutelu**

### **2.2.1 Emulgeerimisaktiivsus**

Emulgeerimisaktiivsus väljendab emulgaatori võimet moodustada ja stabiliseerida emulsiooni, vähendades sealjuures faasidevahelist pindpinevust. Mida kõrgem emulgeerimisaktiivsus, seda stabiilsem

on emulsioon ning vähem on toimunud emulsiooni moodustunud tootest õli eraldumist, millega kaasneb ka kiirem oksüdeerumine ja suurem vastuvõtmatuse tarbijatelt.

Emulgeerimisaktiivsuse määramiseks valmistati uuritavatest emulgaatoritest 1% W/O emulsiooni vesilahus, va rapsi-ja päevalilleõli emulgaatori korral, kui valmistati 1% W/O emulsiooni õlilahus, ning võrreldi erinevaid tulemusi tund aega emulsiooni möödumisest. Emulgeerimisaktiivsuse arvutamiseks kasutati eelpool välja toodud valemit (valem 1). Tulemused on välja toodud joonis 1-l ning lisades 1 – 4.



Joonis 1. Uuritavate emulgaatorite emulgeerimisaktiivsused. PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

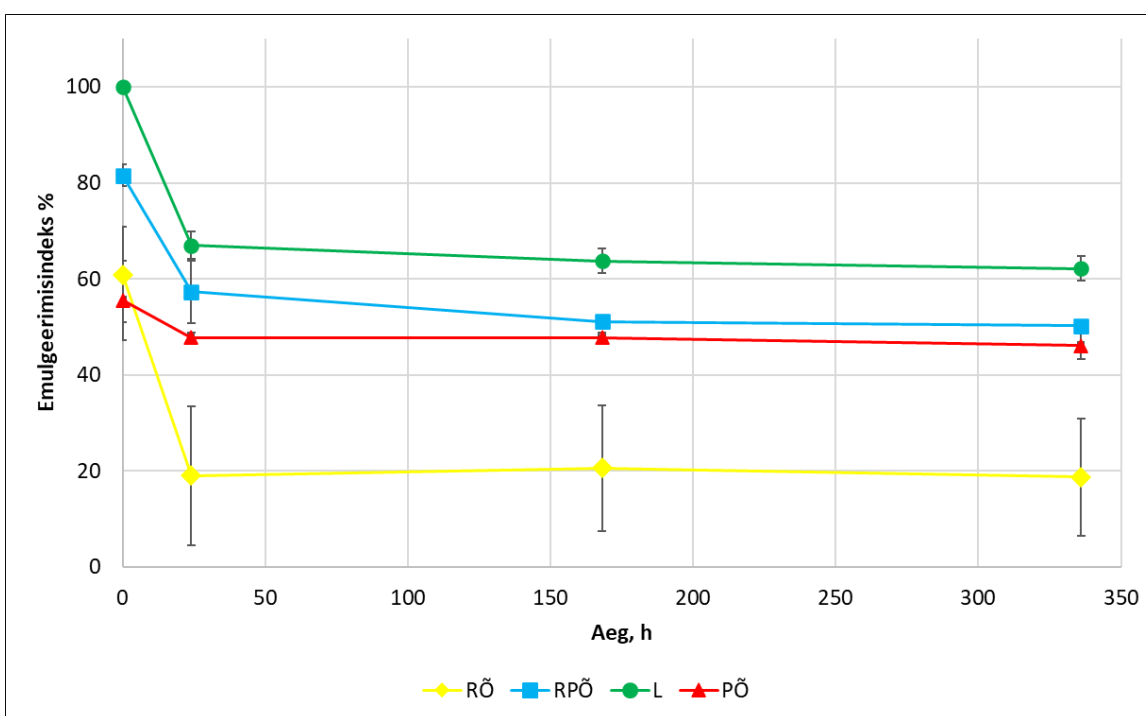
Tund aega emulsiooni möödumisest oli märgata, et kõige stabiilsem oli loodusliku päritolu emulgaator-letsitiin, emulgeerimisaktiivsusega  $92 \pm 6,55\%$ , mis erines teistest üle 30%. Letsitiinil, täpsemalt fosfolipiidsel kaksikkihil, on omadus ümbritseda veepiisku, mis takistab nende ühinemist (Nieuwenhuyzen & Szuhaj, 1998) ning see võib olla üks põhjustest, miks letsitiin suutis emulsiooni kõige paremini stabiliseerida.

McClements & Jafari (2018) on maininud, et segaemulgaatorid võivad anda kas parema või halvema tulemuse üksikutest emulgaatoritest, andes erineva stabiilsuse kui kummalgi eraldi kasutataval emulgaatoril. RPÕ on segaemulgaator, millel antud katses oli parem emulgeerimisaktiivsus kui üksikutel emulgaatoritel – PÕ-l ja RÕ-l. RPÕ emulgeerimisaktiivsus oli  $62 \pm 9,49\%$ , PÕ-l ja RÕ-l vastavalt  $50 \pm 2,70\%$  ja  $49 \pm 6,33\%$ . Võrreldes PÕ ja RÕ-ga oli RPÕ aktiivsus küll kõrgem, kuid siiski 30% madalam kui letsitiini kasutades, võimalikuks põhjuseks fosfolipiidide vähene sisaldus.

PÕ ja RÕ emulgeerimisaktiivsused olid väga sarnased, erinedes üksteisest 1% võrra. Emulsiooni valmistamisest tunni aja möödudes oli mõlema emulgaatori aktiivsus umbes 50%, mis tähendab, et emulgaatorid suutsid sellel hetkel stabiliseerida ainult poole koguse kogu emulsiooniks mõeldud lahusest.

## 2.2.2 Emulgeerimisindeks

Emulgeerimisindeks näitab kui suure osa on suutnud emulgaator emulgeerida kahte mitte segunevat vedelikku omavahel. Antud töös võrreldi nelja erineva emulgaatori emulgeerimisvõimet ja emulsiooni säilitamise võimekust kahe nädala jooksul, arvutades iga emulgaatori emulgeerimisindeksid 0, 24, 168 ja 336 h järel, kasutades eelpool välja toodud valemit (valem 2). Saadud tulemustest koostati joondiagramm (joonis 2) ning võrreldi saadud tulemusi omavahel.



Joonis 2. Uuritud emulgaatorite emulgeerimisindeksid 0, 24, 168 ja 336h järel. PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

Kõige suurem emulsiooni destabiliseerumine iga uuritud emulgaatori puhul toimus esimese 24h jooksul. Suurim emulgeerimisindeksi langus esimese 24h jooksul oli RÕ-l, mille puhul langes emulgeerimisindeks  $61 \pm 9,67\%$ -lt  $19 \pm 14,55\%$ -le, mis jäi ka uuritud emulgaatoritest märgatavalt madalaima tulemusega. PÕ, millel oli emulsiooni moodustumise hetkest madalaim emulgeerimisindeks, destabiliseerus 24h jooksul teistest vähim, emulgeerimisindeksi muutus oli 8%. Letsitiin oli ainuke emulgaator, mis emulsiooni moodustamisel suutis ära emulgeerida kogu õli-vee segu, kuid esimese 24h jooksul langes tema emulgeerimisindeks silmnähtavalt,  $67 \pm 2,86\%$ -le.









Edaspidise katse jooksul ei toimunud suuri emulgeerimisindeksi muutusi, st kõik emulgaatorid suutsid valmistatud emulsiooni hoida stabiilsena. RPÕ emulgeerimisindeks langes 24h-lt 168h-ni 6%, letsitiinil 3%, PÕ-I ja RÕ-I jäi samaks.

Antud töös valmistati 1% emulgaatori vesi- / õlilahus. Lima & Guraya (2005) uurisid hüdrogeenitud palmiõli ning hüdrogeenitud puuvilla-rapsiõli emulgaatoreid 1,5 – 1,8 % koguses päevaliliseemnevõides ning selgus, et segaemulgaator eraldas 1,5% emulgaatori juuresolekul kaks korda rohkem õli kui hüdrogeenitud palmiõli emulgaator. Saadud tulemus sarnaneb ka antud töö tulemustega, kus RPÕ emulgeerimisindeksi muut oli kõrgem kui PÕ-I, mis tähendab, et RPÕ emulgaator oli vähem stabiilsem. Järgnevates katsetes antud töös võrreldi ka erinevate emulgaatoritega päevaliliseemnevõided ning ka nendes katsetes selgus, et RPÕ sisaldusega võie eraldas rohkem õli pinnale (lisa 6).

Terve katse jooksul, kahe nädala jooksul, selgus, et kõige stabiilsemalt suutis emulsiooni hoida PÕ emulgaator, kuigi tema emulsiooni moodustamise võimekus oli väiksem, sama tulemust on näha ka allpool asuvast tabelist (tabel 2), kus on välja toodud emulsioonikihi kõrgused emulsiooni alguses ja 336 h möödudes. PÕ-d kasutades langes emulgeerimisindeks 10%, mis oli üle kolme korra väiksem kui teisi emulgaatoreid kasutades. RPÕ kogu muutus oli 32%, RÕ ja L vastavalt 38% ja 42%.

Letsitiin oli ainuke emulgaator, mis suutis emulsiooni valmistades moodustada 100% emulsiooni, 336 h möödudes oli siiski näha, et emulsioon on muutunud ebastabiilseks ja osa veefaasis on eraldunud (tabel 2). Nii PÕ, RÕ kui ka RPÕ emulgaatorite korral on näha kahe nädala möödudes õlifaasi ja veefaasi eraldumist emulsioonist. RÕ sisaldava emulsiooni korral eraldus enim õli (tabel 2) ja kahe nädala möödudes oli RÕ emulsioonikiht väiksem, seda tulemust kinnitas ka RÕ emulgeerimisindeks, mis oli teistest emulgaatoritest madalam.

Tabel 2. Kasutatud emulgaatorite emulsioonide muutused kahe nädala jooksul. PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

Emulgaator	Emulsioon 2min möödudes	Emulsioon 336h möödudes
PÕ		
RÕ		
RPÕ		
L		

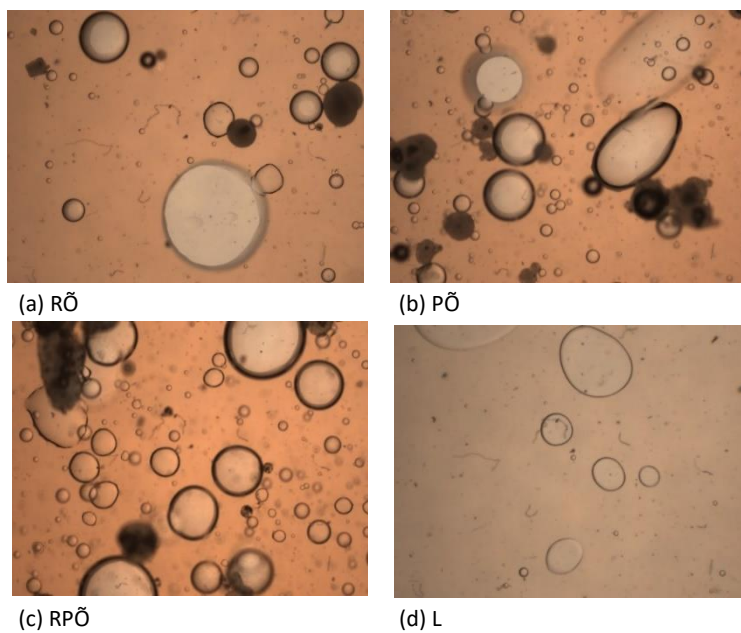
### 2.2.3 Emulsiooni tüüp

Emulgaatorid moodustavad füüsilisi tõkkeid, mis takistavad tilkade ühinemist, koosnedes hüdrofiilsetest (vett armastavatest, polaarsetest) peadest ja hüdrofoobsetest (õli armastavatest, mittepolaarsetest) sabadest. O/W emulsiooni korral ümbritsevad emulgaatori mittepolaarsed sabad õlitilkasid ja polaarsete peadega on nad suunatud pideva faasi poole, milleks on vesi. W/O emulsiooni puhul on emulgaatori orientatsioon vastupidine – mittepolaarsed sabad on suunatud väljapoole õlist koosnevasse pidevasse faasi ja polaarset pead ümbritsevad veetilkasid. Sel viisil alandavad emulgaatorid õli- ja veefaasi vahelist pinget, stabiliseerides tilgad ja takistades nende ühinemist (Cassiday, 2014).

Õige emulgaatori valik on tähtis, saavutamaks emulsiooni pikema stabiilsuse ning samuti ka soovitud maitse, tekstuuri ja lõhna. Üks võimalus emulgaatori valikuks on HLB väärtuse arvutamine. Ideaalses emulsioonis on emulgaator võrdselt jaotunud vee- ja õlifaasi vahel, kui see balanss kaldub ühe faasi poole, võib emulgaator kaotada faasiga, millega ta on vähem seotud, kontakti ning tulemusena võib emulsioon laguneda (Cassiday, 2014).

Antud töös ei arvatud emulgaatorite HLB väärtusi, vaid uuriti, millise emulsiooni tüübiga on tegemist ning otsustati, kas uuritud emulgaator sobib päevalillesemnevõide valmistamiseks. Päevalillesemnevõide puhul on tegemist W/O emulsiooniga, st veetilgad on hajutatud õlis.

Teadsaamiseks, millise emulsiooniga on tegemist, värvitakse valmistatud emulsioonid Sudaan III värviga ning uuritakse valgusmikroskoobi all. Sudaan III on rasvlahustuv värvaine, mis värvib rasvad punaseks, mille tulemusena saab määrata emulsiooni tüübi. Sudaan III-ga värvitud emulsioonid on toodud välja joonisel 3.



Joonis 3. Emulsiooni tüübid erinevatel emulgaatoritel. a – RÕ (rapsiõli), b – PÕ (palmiõli), c – RPÕ (rapsi-päevalilleõli), d – L (letsitiin)

Uuritud emulgaatoritega valmistatud emulsioonide värvimisel Sudaan III-ga ja mikroskoobi all uurimisel selgus, et kõik emulgaatorid moodustasid W/O emulsioone. Kõigil oli pidev faas värvunud punaseks ja disperseeritud faas jäi värvituks. Punaseks värvus õli ning valgete tilkade korral, mis olid hajutatud pidev faasis, oli tegemist veetilkadega, lisaks võis esineda ka õhumulle.

Emulsiooniks moodustunud disperseeritud faasi tilkade suurused mõjutavad suuresti emulsiooni stabiilsust, näiteks peenemulsioonidel on suurem viskoossus ja säilivusaeg pikem (Pal, 1996). Antud töös ei määratud veetilkade suuruseid õlifaasis, kuna emulsioonide moodustamiseks ei kasutatud Vortexit kindla aja jooksul, vaid proovid segati käsitsi, mistõttu ei ole tulemusi võimalik võrrelda.

#### 2.2.4 Emulgaatorite mõju päevalilleaseemnevõide mikrostruktuurile

SUNFLY päevalilleaseemnevõie (magus ja soolane maitse, *sweet&salty*) koosneb röstitud päevalilleaseemnetest, toor-roosuhkrust, meresoolast ja mono-diglütseriididest, sisaldades 57,7% rasvu, 7,7% süsivesikuid, 6,9% kiudaineid, 21,1% valke ja 0,9% soola. Välja toodud andmest selgub, et suure osa päevalilleaseemnevõidest moodustavad rasvad ja valgud (SUNFLY OÜ).

Peamiseks põhjuseks, miks emulgaatoreid kasutatakse, on ühtlustada emulsioon ning pikendada õlikihi eraldumise algust. Emulgaatorid aitavad omavahel seguneda õli- ja veefaasil, mis W/O emulsioonis takistavad veetilkade ühinemist suuremateks osakesteks ehk väldivad koagulatsiooni teket, millega kaasneb ka toote parem stabiilsus võrreldes emulgaatorita tootega.

Päevalilleaseemnevõidel on oluline tekstuur, liiga viskoosne või vastupidiselt liiga voolav tekstuur raskendavad toote kasutamist ning seetõttu ei pruugi see olla tarbijale vastuvõtlik. Lõpp-produkti viskoossust mõjutavad tootes sisalduvad rasvad ja õli eraldumine. Emulgaatoritega on võimalik tõsta toote viskoossust ja stabiliseerida toode, vältimaks lipiidide oksüdatsiooni, mis on peamine säilivusaja lühenemise põhjustajaid (Gong jt, 2018). Erefej jt (2005) uuringus selgus, et letsitiin ei parandanud emulsiooni stabiilsust, kuid 1,0% ja 2,5% hüdrogeenimata palmiõli suurendas õlifaasi viskoossust ning aitas kaasa emulsiooni stabiilsusele. Samale järeldusele jõudsid ka Totlani & Chinnan (2007) oma katsetes, kus selgus, et emulgaatori lisamine ja emulgaatori erinevad kontsentratsioonid mõjutavad toote viskoossust. 0,5% ja 1,0% emulgaatori lisamisel ei olnud toote viskoossuses olulist erinevust, kuid 0,0% ja 1,5% ja 2,0% emulgaatorite lisamisel erinesid 15 päeva möödudes viskoossused üksteisest.

Päevalilleaseemnevõie sisaldab umbes 20% valke, pähkliites ja seemnetes sisalduvad valgud on olulised lõpp-produkti toiteväärtuse, tekstuuri ja lahustuvuse määramisel (Wang jt, 2014). Aryana jt (2000) uuringus selgus, et PÕ-ga stabiliseeritud maapähklivõi mikrostruktuuris esinesid väiksemad valgutükikesed kui stabiliseerimata maapähklivõis ning valgukehaded olid ühtlasemalt jaotunud õlifaasis. Samas uuringus kasutati kontrollprovidena stabiliseerimata maapähklivõid ja rapsi-puuvillasegu stabilisaatorit ning mainiti, et segastabilisaatorit kasutades oli valkude ja rakuseinte fragmentide jaotumine õlifaasis parem kui PÕ-ga proovis.

Eemaldades päevalilleaseemnevõidest rasvafaasi, kaotab võie kogu oma vedeliku ning alles jäävad ainult tahked komponendid (valgud, süsivesikud, kiudained, makrotoitained). Ereifej jt (2005) suutsid õli eraldumisel rasvavaba faasi mikroskoobi all uurides tuvastada mittekristallilisi suhkrusulamite osakesi, mille vahel olid õhumullid.

Emulgaatorite lisamine tootele võib mõjutada toote mikrostruktuuri, mis omakorda mõjutab lõpp-produkti sensoorseid omadusi, näiteks muutes toote maitset, lõhna, tekstuuri ja määratavust. Antud töös uuriti mikroskoobi all erinevad 2% emulgaatoreid ning prooviti välja selgitada, kas ja kuidas emulgaatorid muudavad päevalilleaseemnevõide mikrostruktuuri- rasvafaasi, valgufaasi ja rasvavaba faasi.

#### 2.2.4.1 Rasvafaasi analüüs

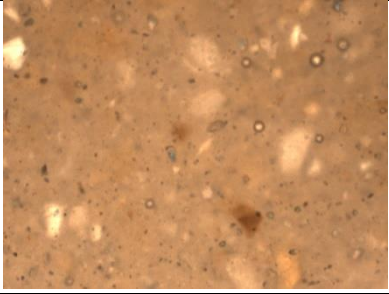
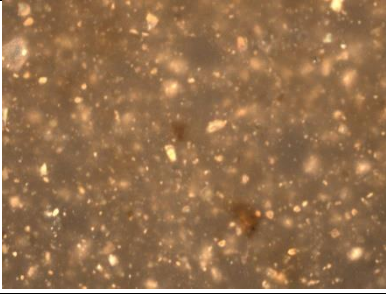

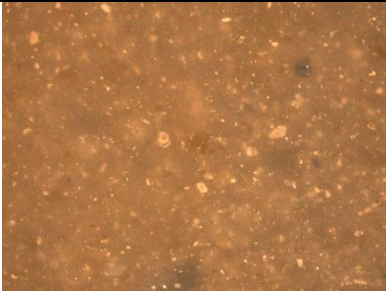
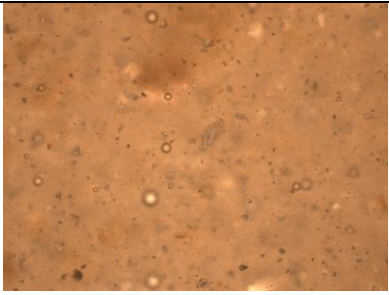
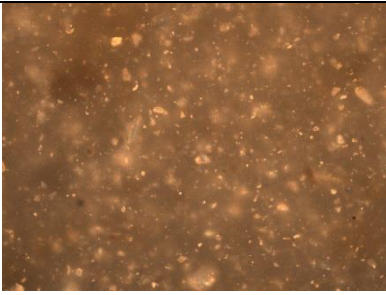
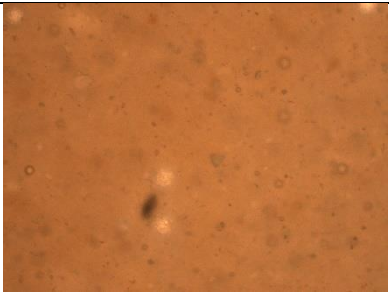
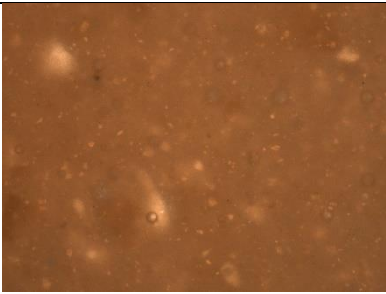
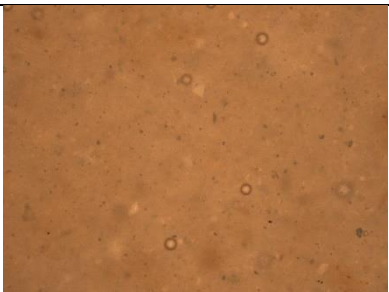
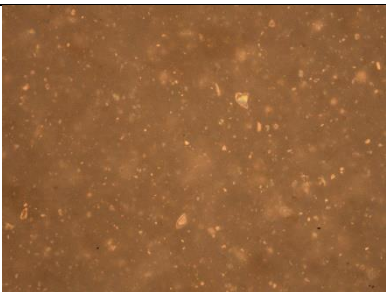
Rasvafaasi uurimiseks värviti uuritavad päevalilleaseemnevõided rasvlahustuva värviga (Sudaan III). Tulemused on toodud tabelis 3. Tabelis vasakul pool asuvad pildid on tehtud valgusmikroskoobi all ning paremal poolt tehtud pildid polariseeritud valguse käes. Polariseeritud valgus muudab tausta mustaks ning suhkrukristallid helendavateks.

Kontrollproov erines uuritavaid emulgaatoreid sisaldavatest võietest enim. Päevalilleaseemnevõides, kus oli 0% emulgaatorit esinesid suuremad suhkrukristallid, mis tähendab, et emulsiooni faasid ei olnud ühtlaselt omavahel segunenud ning selline olek võib kiiremini lõhkuda emulsiooni dispersioonikeskkonna. RÕ-d sisaldavas võides oli võrreldes teiste emulgaatoritega enim osakesi, mis ei olnud lahustunud rasvafaasis. Saadud tulemus läheb kokku ka eelnevas katses välja arvatud emulgeerimisaktiivsuse tulemusega, kus RÕ emulgaator valmistas madalaima aktiivsusega emulsiooni. PÕ sisaldav võie ei erinenud suuresti RÕ-d sisaldavast võidest, kuid tema emulsioonis oli pisut vähem lahustumatuid osakesi. Letsitiini, mille emulgeerimisaktiivsus 1h möödumisel oli 100%, lisamine võidele ühtlustas emulsiooni märgatavalt, vähendades sellega esialgselt õli eraldumist, kuid RPÕ lisamine oli antud katses kõige tõhusam.

Ereifej jt (2005) mainisid, et PÕ lisamine tootele muutis toote rohkem stabiilsemaks kui letsitiini lisamine. Antud töö katses on esialgselt näha, et PÕ-d sisaldav päevalilleaseemnevõie sisaldab rohkem suhkrukristalle ja muid rasvavaba faasi tükikesi, kui letsitiini sisaldav võie, mille emulsioon oli ühtlasem, kuid vaadates emulgeerimisindeksi tulemusi (joonis 2) sarnaneb saadud tulemus Ereifej jt (2005) omadega. PÕ emulgeerimisaktiivsus oli küll väiksem, kuid tema emulgeerimisindeksi muutus võrreldes letsitiiniga oli madalam, mistõttu saab järeldada, et PÕ on stabiilsem emulgaator.



Tabel 3. Rasvafaasi analüüsi tulemused. KP- kontrollproov, PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

Emulgaator, %	Mikroskoobi pildid: tavaline valgus ja polariseeritud valgus	
KP, 0%		
PÕ, 2%		
RÕ, 2%		
RPÕ, 2%		
L, 2%		

#### 2.2.4.2 Valgufaasi analüüs

Valgufaasi uurimiseks hoiti päevalilleseemnevõie 4 tundi lämmastikoksiidi aurude käes (lisa 7), mille tulemusena toimus valkude nitreerimine, st nitrorühma lisamine valkudele. Nitreerimise käigus muutus valgu struktuur ja valgufaasi värvus muutus pruuniks, mille tõttu sai valgufaasi mikroskoobi all eristada (tabel 4).




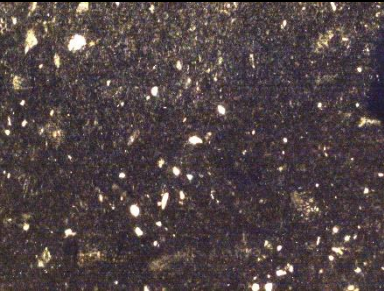
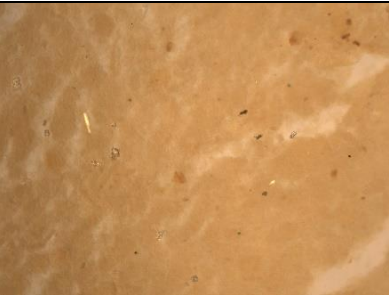
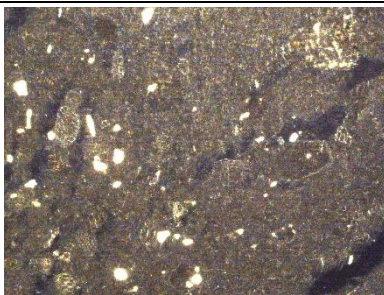
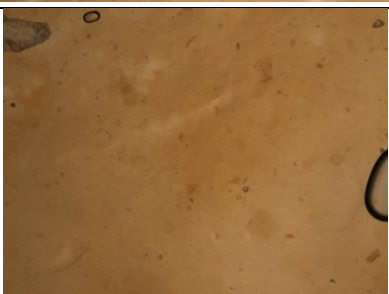
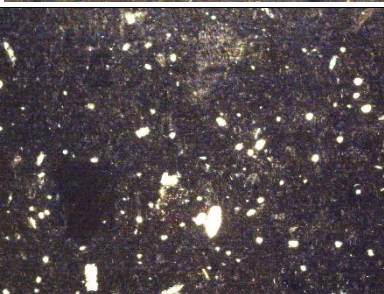
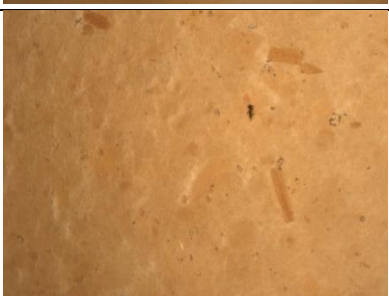
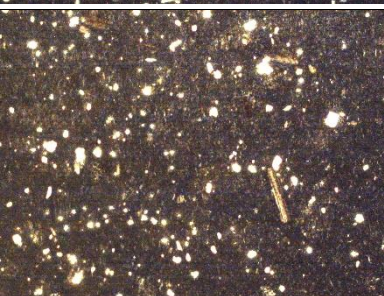
Tabelis 4 peaksid valgud tänu nitreerimisele olema pruunika värvusega – vaadates jooniseid on näha, et peamiselt ongi esitatud valgufaasid ning suhkrutükikesed jm tahked osakesed nagu näiteks seemnetükid. Ereifej jt (2005) uuringus nähti valgufaasi mikroskoobi all uurides, et valgud ilmusid pruunika kihina mittekristalliliste suhkru sulamisosakeste pinnale. Vaadates kontrollproovi, siis ei saa väita, et valgukiht oleks mittekristalliliste suhkrusulamisosakeste pinnal, kuna suhkrutükid ei olnud ühtlustunud, vaid olid kristallidena valgufaasis. Proovides, kuhu lisati emulgaatoreid, olid tulemused veidi teised – esines küll suhkrukristalle, kuid väiksemaid. Kontrollproovis ei olnud valgufaas ühtlaselt jaotunud, esines heledamaid vahesid, sama tulemus oli ka RÕ ja letsitiini kasutatud päevalilleseemnevõietes, RÕ-d kasutatud võides oli valgufaasi mitteühtlustatud olekut kõige rohkem näha. Saadud tulemuste põhjal saab järeldada, et RÕ ei olnud efektiivne emulgaator, seda järeldust toetab ka RÕ madal emulgeerimisaktiivsus. PÕ-d ja RPÕ-d sisaldavates võietes oli näha, et valgufaas oli ühtlaselt koos ning võides esinenud tahked osakesed olid samuti väiksemad kui teistes uuritud päevalilleseemnevõiete proovides.

#### 2.2.4.3 Rasvavaba faasi analüüs

Rasvafaasi eraldamiseks tootest kasutatakse heksaani. Ereifej jt (2005) kasutasid õli eemaldamiseks petrooleetrit, millel on sarnane eesmärk heksaaniga – käituda orgaanilise lahustina, milles lahustuvad õlid ning saadud lahuse eemaldamisel tootest saavutada rasvavaba faas, mida on võimalik mikroskoobi all uurida. Rasvafaasi eraldamise ja proovi kuivatamise järel oli mikroskoobist näha mittekristallilisi suhkrusulameid, mis sisaldasid õhumulle (Ereifej jt, 2005). Antud töös ei olnud täpselt näha suhkrusulameid õhumullidega, üheks võimalikuks põhjuseks erinev mikroskoobi suurendus, kuid kasutatud suurenduse (40x) juures esines võrreldes kontrollprooviga siiski erinevusi (tabel 5).

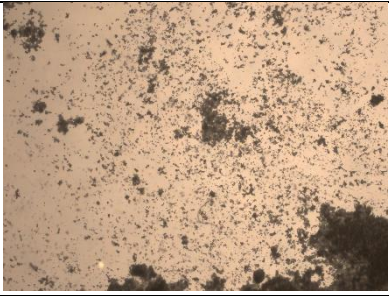
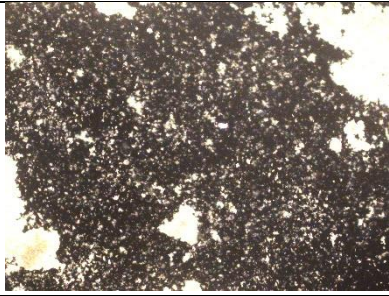
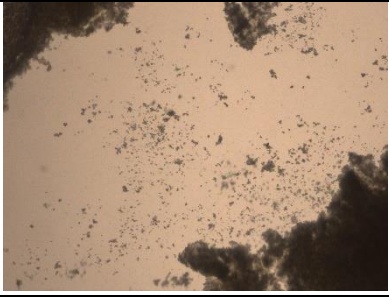
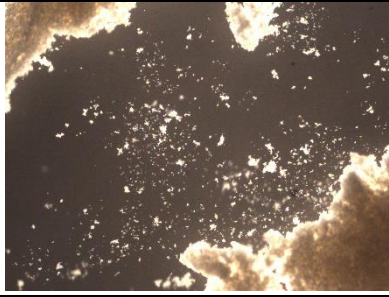
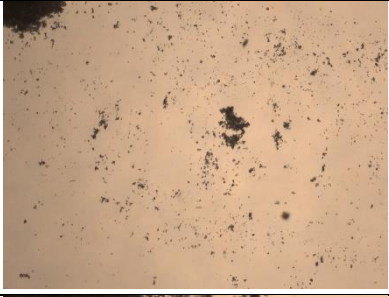
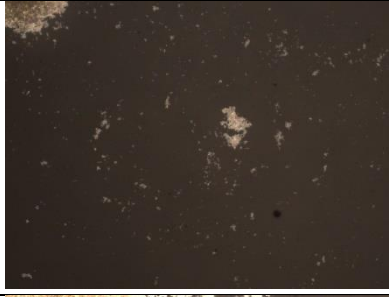
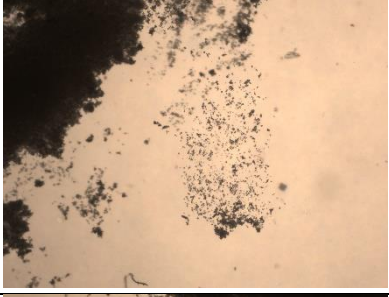
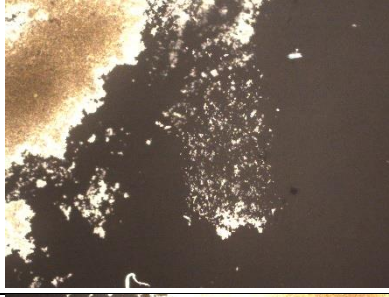

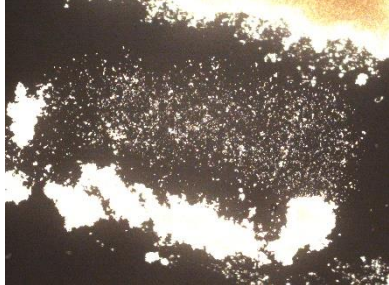
Igas proovis esines nii suuremaid kui ka väiksemaid tahkeid kogumikke. Osakeste suurused sõltusid suuresti töödeldud kihi viimisel mikroskoobiklaasile – kuivanud kihid viidi mikroskoobiklaasile spaatliga, mille tulemusena proovide kihtide paksused klaasil varieerusid. Kontrollproovis esines kõige rohkem üksikult paiknevaid tahkeid osakesi, eeldatavasti suhkrusakesi, vaadeldud pinna kohta. PÕ ja RÕ emulgaatoreid sisaldava võiete uurimisel oli näha vähem tahkeid osakesi kui teiste proovide korral, mis võib viidata tahkete osakeste paremale lahustumisele vedelfaasides. PÕ emulgaatori puhul on saadud tulemus mõistetav, kuna ka tema emulgeerimisindeksi muutus oli madalaim (joonis 2). RÕ-d sisaldavas võides oli küll üksikult esinevaid tahkeid osakesi vähem, mis viitab osakeste ühtlasele jaotumisele emulsioonis, kuid see eest võis esineda rohkem suuremaid osakesi, mida ei ole esitatud pildidel näha, kuid sobiksid eelnevate tulemustega, mille põhjal RÕ stabiilsus on väikseim. Letsitiini sisaldavas proovis esines uuritud alal teistest emulgaatoritest rohkem tahkeid osakesi.

Tabel 4. Valgufaasi analüüsi tulemused. KP- kontrollproov, PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

Emulgaator, %	Mikroskoobi pildid: tavaline valgus ja polariseeritud valgus	
KP, 0%		
PÕ, 2%		
RÕ, 2%		
RPÕ, 2%		
L, 2%		



Tabel 5. Rasvavaba faasi analüüsi tulemused. KP- kontrollproov, PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

Emulgaator, %	Mikroskoobi pildid: tavaline valgus ja polariseeritud valgus	
KP, 0%		
PÕ, 2%		
RÕ, 2%		
RPÕ, 2%		
L, 2%		

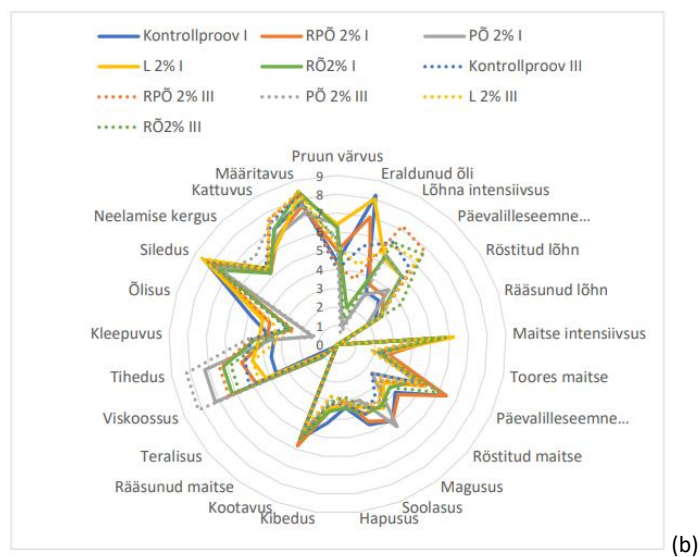
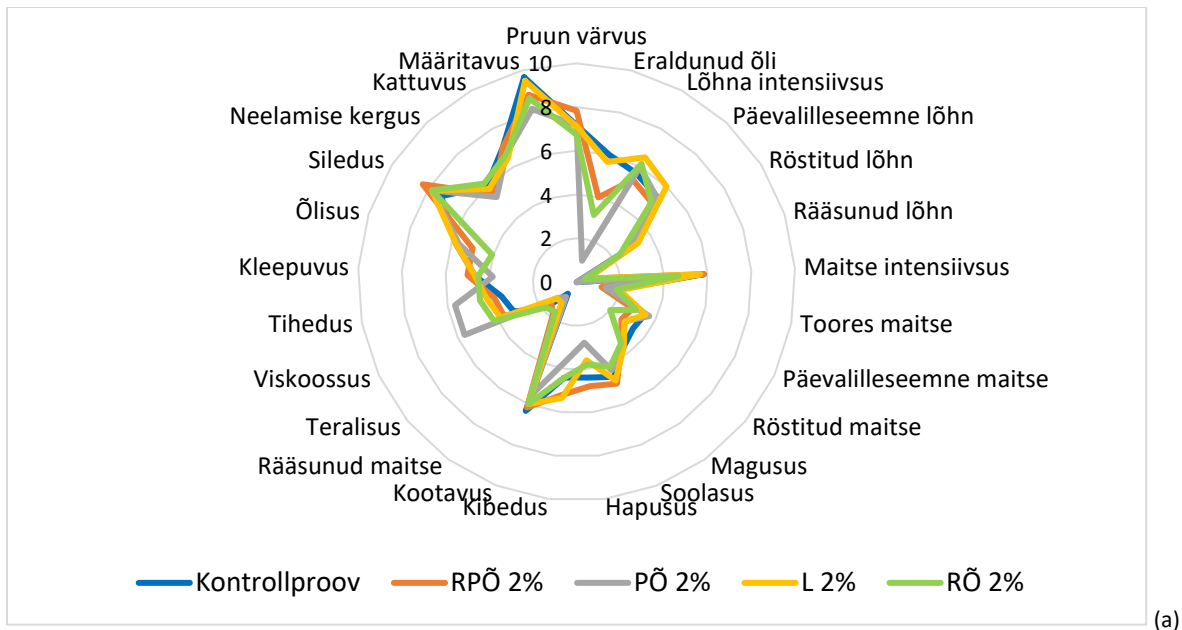
### 2.2.5 Sensoorne analüüs

Päevalilleaseemnevõide maitse on meeldiv, kui maitstes on tunda röstitud päevalilleaseemneid, magusust ja soolasust. Töötlemise käigus võivad muutuda toote kvaliteediomadused, muutes toote vastuvõtmatuks, nagu näiteks: üleröstimisest tingitud kibedus; “roheline” maitse ebapiisava röstimise tulemusel; üleröstimisest tingitud kõrbenud maitse; lipiidide oksüdatsioonist tingitud rääsunud maitse ning õline maitse segu võimetusest õli kinni hoida (MacDonald jt, 1985).

Seemnevõiete säilivusaeg on mõjutatud teguritest nagu mikrobioloogiline saastumine, lipiidide oksüdatsioon ja tekstuuri muutused. Mikrobioloogiline saastumine võib seostatud olla bakteritega ja/või seentega ning põhjustada riknemist või terviseriske kui kaasatud on patogeenid. Toodete hoiustamisel rääsumist soodustavates tingimustes, eriti veel sobivate antioksidantide puudumisel võivad tooted olla vastuvõtlikud oksüdatsioonile, kuna seemned on kõrge lipiidisisaldusega. Olenevalt jahvatatud seemnete suuruselt võib toimuda graanulite eraldumine, mille tulemusena suuremad ja raskemad osakesed vajuvad põhja ning väiksemad ja kergemad osakesed koos õliga settivad ülemistesse kihtidesse, mis põhjustab alumiste tahkete kihtide kõvenemist ja raskendab toote määritavust, lisaks õli, mis on kerkinud seemnevõide ülaossa võib, kokkupuutes anuma pearuumis oleva õhuga, oksüdeeruda, põhjustada rääsumist ja lühendada toote säilivusaega (Chien & Pascall, 2021)

Võrreldes aasta aega säilinud päevalilleaseemnevõiete sensorsete omaduste tulemusi Lumi (2023) töös hinnatud kolm kuud ja viis kuud säilinud võiete sensorsete omadustega (joonis 4, lisa 8 ja 9), on toimunud mõningad muutused, eelkõige kolm kuud säilinud toodetega.

Toote värvuse on panelistid hinnanud kontrollproovil (KP) ning 2% ja 2.5% RPÕ proovides pruunikamaks kui eelmisel aastal, teiste proovide puhul suuri värvi muutusi ei märgatud. Eraldunud õlihulga on kõik hindajad märkinud märkimisväärselt madalamaks, põhjuseks arvatavasti asjaolu, et antud töö raames maitstud proovid olid eelnevalt segatud ning eraldunud õlihulka ei olnud märgata, kuid siiski, enne proovide segamist pildistas töö autor ülesse seisnud proovid (lisa 6), millest on näha, et nii mõneski proovis on õli eraldumist toimunud. Kõige rohkem eraldus ca aasta aega seisnud proovidest õli letsitiini sisaldavatest võietest, ka Lumi (2023) töös leidis aset sarnane tulemus. 2% RPÕ proovis oli eraldunud õlihulk madalaim võrreldes 2.5% ja 1.5% RPÕ proovidega, kus oli pinnale tekkinud õlikihti märgata. Sarnaselt Lumi (2023) töös hinnatud omadustele eraldus PÕ ja RÕ proovides õli minimaalselt. Eelmine aasta ei tuntud rääsunud lõhna ühelgi proovil, selle töö hindamise raames tunti aga veidi (1 – 10 skaala väärtuses tulemusteks 0.2 – 1) rääsunud lõhna 2% RPÕ, L ja RÕ proovides ning 1.5% PÕ ja RÕ proovides. Maitse osas oli suurim muutus rääsunud maitse tekkimisel – kõikides proovides esines panelistide hinnangul rääsunud maitset, enim 2% RÕ ja 2% RPÕ proovil. Viis kuud säilinud 2.5% RÕ proovis hakkas säilituskatse lõpu poole päevalilleaseemne maitse esile kerkima (Lumi, 2023), kuid aasta aega säilinud proovides oli märgata iga kontsentratsiooniga proovi juures tooraine maitse langust, sama tulemus ka röstitud maitsega ja magusa maitsega. Hapusus ja kibedus, eelkõige kibeda maitse tulemused, tõusid – enim tõusid hinnatavad maitse omadused 2% ja 2.5% RPÕ ja letsitiini proovide korral. Tekstuuri omaduste hindamisel olid märgatavad muutused viskoossuse ja tiheduse määramisel – need tulemused olid langenud võrreldes kolm kuud või viis kuud säilinud toodetele.



Joonis 4. 2% emulgaatorite mõju päevalilleseemnevõiete sensoorsetele omadustele. a – aasta aega säilinud võiete sensoorsed omadused. b – kolm kuud (I) ja viis kuud (III) säilinud võiete sensoorsed omadused (Lumi, 2023). 1.5% ja 2.5% emulgaatorite sisaldusega päevalilleseemnevõiete sensoorsete omadustega joonised on toodud lisas 8 ja 9. PÕ- palmiõli, RÕ- rapsiõli, RPÕ- rapsi-päevalilleõli segu, L- letsitiin.

Kleepuvust ja õlisust hinnati panelistide poolt kõrgemaks kui varasemalt, eelkõige tõusis 2% PÕ proovi õlisus, mis oli 2.5% proovist üle 2 korra kõrgem, letsitiini sisaldava proovide õlisus oli stabiilne iga kontsentratsiooni juures. Määritavuses ja neelamise kerguses muutusi ei toimunud. Gills & Resurreccion (2000) uuringus selgus, et 1.5%, 2% ja 2.5% PÕ-d sisaldavad proovid olid pehmemad ja seega ka paremini määritavad kui teised 1.5% hüdrogeenitud taimeõlid, antud töös olid aga tulemused vastupidised, panelistide hinnangul oli kõige raskem määrada PÕ-d sisaldavaid proove.

## Kokkuvõte

Bakalaureusetöö raames uuriti nelja emulgaatori (täielikult hüdrogeenitud palmiõli (PÕ), täielikult hüdrogeenitud rapsiõli (RÕ), täielikult hüdrogeenitud rapsi-päevalilleõli segu (RPÕ) ja letsitiin (L) ning lisaks ka kontrollproov (KP)) omadusi ja mõju päevaliliseemnevõide, selleks määrati emulgaatorite emulgeerimisaktiivsused ja -indeksid, emulsiooni tüübid, uuriti erinevaid emulgaatoreid sisaldavate päevaliliseemnevõiete mikrostruktuuri ning viidi läbi degusteerimine ca aasta säilinud proovidele.

Antud töö käigus selgus, et kõik uuritud emulgaatorid moodustasid W/O emulsiooni, mis tähendab, et moodustunud emulsioonides osutus pidevaks faasiks õli ja dispergeeritud faasiks vesi. Emulgeerimisaktiivsust määrati emulsiooni tekitamisest ühe tunni möödudes ning selgus, et kõige paremini suutis vähendada faasidevahelist pindpinevust ja moodustada emulsiooni letsitiin, mille tulemus oli  $92 \pm 6,55\%$  ning palmiõli ja rapsiõlist valmistatud emulgaatorid, emulgeerimisaktiivsused vastavalt  $50 \pm 2,70\%$  ja  $49 \pm 6,33\%$ , ei suutnud moodustada nii efektiivselt emulsiooni. Uurimaks erinevate emulgaatorite emulgeerimisvõimet ja emulsiooni säilitamise võimekust kahe nädala vältel, määrati emulgeerimisindeksid. Esimese 24 tunni jooksul suutis kõige paremini emulsiooni stabiilsust hoida palmiõlist valmistatud emulgaator ning suurim emulgeeritud osa lagunemine toimus rapsiõlist valmistatud emulgaatori poolt valmistatud emulsioonis. Peale 24 tunni möödumist olid kõik emulsioonid stabiliseerunud, kuid siiski vähimate emulgeerimisindeksi väärtustega oli rapsiõli, millest saab järeldada, et rapsiõli ei ole võrreldes teiste emulgaatoritega piisavalt hea emulgaator kui ka stabilisaator. Palmiõli oli madala emulgeerimisaktiivsusega, kuid kõrge stabiliseerimisomadustega, mistõttu sobib palmiõli paremini stabilisaatorina kui emulgaatorina. Rapsi-päevalilleõli segust valmistatud emulgaatori emulgeerimisaktiivsus ja -indeksid kahe nädala vältel olid kõrgemad kui palmiõlist ja rapsiõlist valmistatud emulgaatoritel, kuid antud töös esines veel paremate tulemustega emulgaator – letsitiin.

Rasvafaasi analüüsil selgus, et ühtlaseimat emulsiooni suutis moodustada rapsi-päevalilleõli segust valmistatud emulgaator, selles päevaliliseemnevõide proovis esines vähem lahustumatuid suhkrukristalle, mis olid ka väiksemad kui teistes uuritud proovides ja ühtlasemalt jaotunud. Valgufaasi mikroskoobi all uurides selgus, et palmiõli ja rapsi-päevalilleõli emulgaatoritega võide proovides oli valgufaas ühtlaseimalt jaotunud rasvafaasiga.

Ca aasta säilinud päevaliliseemnevõiete proovide sensorsete omaduste hindamisel esinesid kõikides proovides rääsunud maitset, enim 2%-list rapsi-päevalilleõli segust valmistatud emulgaatorit sisaldav proov. Õli eraldus võide pinnale enim nii 1,5%, 2% kui ka 2,5% letsitiini sisaldavate proovide korral, mis viitab letsitiini kõrgele emulgeerimisvõimele, kuid puudujäävale stabiliseerimisvõimele.

## Tänuavaldused

Täna oma juhendajat Katrin Laos't, kes oli nõus minu juhendajaks olema ning oli abiks terve bakalaureusetöö valmimisel, nii katsetes läbiviimisel kui ka tulemuste analüüsil ja tervikliku töö kokku panemisel.

Suured tänud panelistidele, kes osalesid päevalilleseemnevõide sensorsete omaduste hindamisel: Anna Angerjas, Atefeh Asadi, Evelyn Lumi, Katrin Laos ja Önnela Luhila.

Lisaks täna eraldi ka Evelyn Lume ja AS Letofini, kes olid nõus jagama emulgaatoreid ja päevalilleseemnevõide proove, et antud bakalaureusetöö saaks valmida.



## Kasutatud kirjandus

- Aryana K.J., Resurreccion A.V.A., Chinnan M.S., Beuchat L.R. (2000). Microstructure of peanut butter stabilized with palm oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 24(3).  
<https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2000.tb00415.x>
- Cassiday L. (2014). Emulsions: Making oil and water mix. *Journal of International News on Fats, Oils and Related Materials*, 25(4).  
<https://www.aocs.org/stay-informed/inform-magazine/featured-articles/emulsions-making-oil-and-water-mix-april-2014?SS&SSO=True>
- Chien Y.H. (2015). Shelf life extension of seed butter made with sesame, sunflower and pumpkin seeds [Master's thesis, Ohio State University]. OhioLINK Electronic Theses and Dissertations Center.  
[https://etd.ohiolink.edu/acprod/odb\\_etd/etd/r/1501/10?clear=10&p10\\_accession\\_num=osu1449235219](https://etd.ohiolink.edu/acprod/odb_etd/etd/r/1501/10?clear=10&p10_accession_num=osu1449235219)
- Chien Y.H., Pascall M.A. (2021). Development of seed butter made with pumpkin, sesame, and sunflower seeds and the influence of natural antimicrobials and stabilizers on its shelf life. *International Journal of Food Science*, 2021.  
<https://doi.org/10.1155/2021/6630636>
- Cooper D.G., Goldenberg B.G. (1987). Surface-Active Agents from Two *Bacillus* Species. In: *Applied and Environmental Microbiology*, 53(2), 224-229, © 1987 American Society for Microbiology.  
<https://doi.org/10.1128/aem.53.2.224-229.1987>
- deMan L., deMan J.M., Blackman B. (1989). Polymorphic behavior of some fully hydrogenated oils and their mixtures with liquid oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(12).  
<https://doi.org/10.1007/BF02660746>
- e-PG Pathshala (2024). Emulsions: properties, types and emulsifying agents. In: *Paper 01: Food Chemistry, Module 14*, ©INFLIBNET e-PG Pathshala Management System, INFLIBNET Centre, Gandhinagar, Gujarat, India.  
[https://www.google.com/url?q=https://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp\\_content/food\\_technology/food\\_chemistry/14.emulsions\\_properties\\_types\\_and\\_emulsifying\\_agents/et/38\\_et\\_m14.pdf&sa=D&source=docs&ust=1716405004704611&usg=AOvVaw1gRHo7hj8vfO2BAR9WP\\_LI](https://www.google.com/url?q=https://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp_content/food_technology/food_chemistry/14.emulsions_properties_types_and_emulsifying_agents/et/38_et_m14.pdf&sa=D&source=docs&ust=1716405004704611&usg=AOvVaw1gRHo7hj8vfO2BAR9WP_LI)
- Ereifej K.I., Rababah T.M., Al-Rababah M.A. (2005). Quality attributes of halva by utilization of proteins, non-hydrogenated palm oil, emulsifiers, gum Arabic, sucrose, and calcium chloride. *International Journal of Food Properties*, 8(3).  
<https://www.tandfonline.com/doi/epdf/10.1080/10942910500267323?src=getftr>
- Garti N. (2001). Food Emulsifiers and Stabilizers. In: Eskin N.A.M., Robinson D.S., *Food Shelf Life Stability: Chemical, Biochemical, and Microbiological Changes*, Chapter 7, 211-255, CRC Press LLC.  
<http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/44544/1/175.pdf#page=217>
- Gills L.A., Resurreccion A.V.A (2000). Overall acceptability and sensory profiles of unstabilized peanut butter and peanut butter stabilized with palm oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 24(6). <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2000.tb00437.x>

- Gong A., Shi A. Liu H., Yu H., Liu L., Lin W., Wang Q. (2018). Relationship of chemical properties of different peanut varieties to peanut butter storage stability. *Journal of Integrative Agriculture*, 17(5).  
[https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(18\)61919-7](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)61919-7)
- Gorrepati K., Balasubramanian S., Chandra P. (2015). Plant based butters. *Journal of Food Science and Technology*, 52(7), 3965-3976.  
<https://dx.doi.org/10.1007/s13197-014-1572-7>
- Gueneser O., Zorba M. (2014). Effect of emulsifiers on oil separation problem and quality characteristics of Tahin Helva during storage. *Journal of Food Science and Technology*, 51(6), 1085-1093.  
<https://doi.org/10.1007/s13197-011-0594-7>
- Hasenhuetti G.L. (2019). Overview of Food Emulsifiers. In: Hasenhuetti G.L., Hartel R.W., *Food Emulsifiers and their Applications: Third Edition*, Springer, Cham.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-29187-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-29187-7_1)
- Izadifar M., Jahromi M.Z. (2007). Application of genetic algorithm for optimization of vegetable oil hydrogenation process. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 1-8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.08.044>
- Jackson L.S., Al-Taher F. (2010). Processing Issues. Hydrogenation. In: Boisrobert C., Stjepanovic A., Oh S., Lelieveld H., *Ensuring Global Food Safety*, Chapter 23.4.3.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/oil-and-fat-industry>
- Karabulut I., Kayahan M., Yaprak S. (2003). Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. *Journal of Food Chemistry*, 81(3).  
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00397-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00397-7)
- Krog N.J., Sparso F.V. (2004). Food Emulsifiers: Their Chemical and Physical Properties. In: Friberg S.E., Larsson K., Sjöblom J., *Food Emulsions, Fourth Edition, Revised and Expanded*, Chapter 2, 45-76, © by Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved. (ISBN 0-8247-4696-1).  
[https://books.google.ee/books?hl=en&lr=&id=2XvHZtRRA7sC&oi=fnd&pg=PA45&dq=food+emulsifiers&ots=KderyqN6vV&sig=blOC3HganwSDvZK9AUXewrdqC7U&redir\\_esc=y#v=snippet&q=ox ygen&f=false](https://books.google.ee/books?hl=en&lr=&id=2XvHZtRRA7sC&oi=fnd&pg=PA45&dq=food+emulsifiers&ots=KderyqN6vV&sig=blOC3HganwSDvZK9AUXewrdqC7U&redir_esc=y#v=snippet&q=ox ygen&f=false)
- Lima I.M., Guraya H.S. (2005). Optimization analysis of sunflower butter. *Journal of Food Science*, 70(6).  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb11457.x>
- Macdonald B.E., Galloway G., Kakuda Y. (1985). Process for preparing sunflower butter spread from pretreated sunflower seeds. United States Patent, Patent Number: 4,515,818.  
<https://patents.google.com/patent/US4515818A/en>
- Miyagawa Y., Adachi S. (2017). Dispersion and oxidative stability of O/W emulsions and oxidation of microencapsulated oil. *Journal of Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 81(4).  
<https://doi.org/10.1080/09168451.2016.1270742>
- McClements D.J., Jafari S.M. (2018). Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. Publication in *Advances in Colloid and Interface Science*, 251.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.001>
- Norn V. (2015). *Emulsifiers in Food Technology: Second Edition* (ISBN 978-0-470-67063-7).  
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/reader.action?docID=1823954>
- O'Lenick T. (2017). Emulsion Technology. *Household Pers. Care Today*, 12, 42-47.

<https://www.scientificspectator.com/documents/personal%20care%20spectator/Article%20Emulsion%20Technology.pdf>

- Pal R. (1996) Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions. *AIChE Journal*, 42(11).  
<https://doi.org/10.1002/aic.690421119>
- Pan L.G., Tomás M.C, Añón, M.C. (2002). Effect of sunflower lecithins on the stability of water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Journal of Surfactants and Detergents*, 5(2), 135-143.  
<https://doi.org/10.1007/s11743-002-0213-1>
- Ravera F., Dziza K., Santini E., Cristofolini L., Liggieri L. (2021). Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>
- Stauffer C.E. (2002) Emulsifiers and stabilizers. In: Rajah K.K., *Fats in Food Technology*, Chapter 7, 228-274, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK (ISBN 1-84127-225-6).  
[https://books.google.ee/books?hl=en&lr=&id=onKk6rYsXrYC&oi=fnd&pg=PA228&dq=emulsifiers+and+stabilizers&ots=rc6F81feWv&sig=Zj1Srlvjp72yJGOBmklYR4BGAA8&redir\\_esc=y#v=onepage&q=emulsifiers%20and%20stabilizers&f=false](https://books.google.ee/books?hl=en&lr=&id=onKk6rYsXrYC&oi=fnd&pg=PA228&dq=emulsifiers+and+stabilizers&ots=rc6F81feWv&sig=Zj1Srlvjp72yJGOBmklYR4BGAA8&redir_esc=y#v=onepage&q=emulsifiers%20and%20stabilizers&f=false)
- SUNFLY OÜ (2024). <https://shopsunfly.com/et>
- Zungur A., Koç M., Ertekin F.K. (2015). Physical Properties of Olive Oil in Water Model Emulsion: Effect of Aqueous and Oil Phase Concentration and Homogenization Types. *Journal of Akademik Gıda*, 13(1), 22-34. <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1186410>
- Tereshchuk L.V., Starovoytova K.V., Ivashina O.A. (2018). Practical aspects of the use of emulsifiers in manufacturing emulsion fat-and-oil products. *Journal of Foods and Raw materials*, 6(1), 30-39.  
<http://doi.org/10.21603/2308-4057-2018-1-30-39>
- Totlani V.M., Chinnan M.S. (2007). Effect of Stabilizer Levels and Storage Conditions on Texture and Viscosity of Peanut Butter. *Journal of Peanut Science*, 24(1).  
[https://doi.org/10.3146/0095-3679\(2007\)34\[1:EOSLAS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.3146/0095-3679(2007)34[1:EOSLAS]2.0.CO;2)
- Wang L., Liu H., Liu L., Wang Q., Li Q., Du Yin., Zhang J. (2014) Protein contents in different peanut varieties and their relationship to gel property. *International Journal of Food Properties*, 17(7).  
<https://doi.org/10.1080/10942912.2012.723660>
- Yahaya Khan M., Abdul Karim Z.A., Hagos F.Y., Aziz A.R.A., Tan I.M. (2014). Current trends in water-in-diesel emulsion as a fuel. *The Scientific World Journal*, Volume 2014.  
<https://doi.org/10.1155/2014/527472>

## Annotatsioon

Päevalillesemnevõide valmistamisel ühineb õlifaas teiste tahkete komponentidega moodustades emulsiooni. Emulsiooni moodustamise järel hakkab faasidevaheline pindpinevus suurenema, mille tagajärjel hakkavad omavahel mittesegunevad faasid üksteisest eralduma – päevalillesemnevõide puhul eraldub õli toote pinnale. Emulgaatori lisamine tootmisprotsessi käigus aitab pikendada toote agregatiivset stabiilsust, st hoida ära kohest emulsiooni destabiliseerimist.

Antud töös uuriti emulgaatorite emulgeerimisaktiivsusi ja -indekseid, et määrata, milline emulgaator on sobivaim emulsiooni moodustamiseks. Katsetes kasutatud emulgaatorid olid täielikult hüdrogeenitud palmiõli, rapsiõli, rapsi-päevalilleõli segu ja letsitiin. Uuriti emulgaatorite mõju päevalillesemnevõide mikrostruktuurile, et välja selgitada, kuidas mõjutavad emulgaatorid võide struktuuri ning sensoorseid omadusi. Välja selgitamiseks, kuidas mõjutavad emulgaatorid päevalillesemnevõide sensoorseid omadusi pikemaajaliselt viidi läbi degusteerimine ca aasta aega säilinud proovidele.

Töö käigus selgus, et kõik emulgaatorid suutsid 24 tunni möödudes hoida emulsioone stabiilsena, kuid kõige olulisem on emulgaatori puhul just emulsiooni moodustamine. Palmiõli ja rapsiõli emulgaatorite moodustatud emulsioonide emulgeerimisindeksi muutused 24 tunni möödudes 336 tunnini olid minimaalsed, kuid nende emulgeerimisaktiivsused, mis viitavad emulsiooni moodustamise võimele, olid vähimad, vastavalt  $50 \pm 2,70\%$  ja  $49 \pm 6,33\%$ . Segaemulgaatori, rapsi-päevalilleõli segu, emulgeerimisaktiivsus oli kõrgem kui eelnevate üksikute emulgaatorite korral, kuid mitte parim. Parima emulgeerimisaktiivsusega oli letsitiin, tulemusega  $92 \pm 6,55\%$ .

Sensoorse hindamise tulemused näitasid, et emulgaatorid ei suuda pikemaajaliselt stabiliseerida emulsiooni ning säilitada toote tekstuuri. Õlikihi tekkimist võide pinnale oli enam märgata segaemulgaatori ja letsitiin proovides, rääsunud maitset esines kõikides proovides. Võrreldes proove kolm kuud ja viis kuud säilinud toodete sensorsete omaduste hindamisel saadud tulemustega langesid magusa maitse tulemused ning tõusid hapususe ja kibeduse maitset. Tekstuuri omadustes märkasid panelistid ca aasta säilinud toodete viskoossuse ja tiheduse langust, kleepuvuse ja õlisuse tõusu.

## Abstract

In the preparation of sunflower seed butter, the oil phase combines with other solid components to form an emulsion. After the formation of the emulsion, the surface tension between the phases begins to increase, causing the immiscible phases to separate from each other – in sunflower seed butter, the oil separates onto the surface of the product. Adding an emulsifier during the production process helps to extend the product's aggregate stability, i.e. preventing immediate emulsion destabilization.

This study investigated the emulsifying activities and emulsifying indexes of emulsifiers to determine which emulsifier is most suitable for emulsion formation. The emulsifiers used in the experiments were fully hydrogenated palm oil, rapeseed oil, rapeseed-sunflower oil mixture and lecithin. The effect of emulsifiers on the microstructure of sunflower seed butter was studied to determine how emulsifiers affect the structure and sensory properties of the butter. To determine the long term effect of emulsifiers on the sensory properties of sunflower seed butter, degustation was conducted on samples preserved for approximately a year.

During the work, it was found that all emulsifiers were able to maintain stable emulsion after 24 hours, but the most important aspect of an emulsifier is its ability to form emulsions. The changes in emulsifying indices of palm oil and rapeseed oil emulsifiers from 24 hours to 336 hours were minimal, but their emulsifying activities, indicating the ability to form emulsions, were the lowest, respectively  $50 \pm 2,70\%$  and  $49 \pm 6,33\%$ . The emulsifying activity of the mixed emulsifier, rapeseed-sunflower oil mixture, was higher than that of the previous single emulsifiers, but not the best. Lecithin had the best emulsifying activity, with a result of  $92 \pm 6,55\%$ .

The results of sensory evaluation showed that emulsifiers cannot stabilise the emulsion and maintain the texture of the product in the long term. The formation of an oil layer on the surface of the butter was more noticeable in samples with mixed emulsifier and lecithin, rancid flavour was present in all samples. Compared to the sensory evaluation results of products stored for three and five months, the results showed a decrease in sweetness and an increase in acidity and bitterness tastes. In terms of texture properties, panellists noticed a decrease in viscosity and density, an increase in stickiness and oiliness of products stored for approximately a year.

## Lisad

### Lisa 1. Täielikult hüdrogeenitud palmiõli emulsioonikihi muutus

<b>Proov</b>		<b>2min</b>	<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>168h</b>	<b>336h</b>
1	kogu kiht (mm)	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5
	emulsioonikiht (mm)	31	30	30	30	30
2	kogu kiht (mm)	71	70	70	70	70
	emulsioonikiht (mm)	46	35	33	33	30
3	kogu kiht (mm)	67	66,5	66,5	66,5	66,5
	emulsioonikiht (mm)	35,5	35	32,5	32,5	32

Lisa 2. Täielikult hüdrogeenitud rapsiõli emulsioonikihi muutus

<b>Proov</b>		<b>2min</b>	<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>168h</b>	<b>336h</b>
1	kogu kiht (mm)	70	69	69	69	69
	emulsioonikiht (mm)	50	30	6.5	9	8
2	kogu kiht (mm)	77,5	77	76,5	76,5	76,5
	emulsioonikiht (mm)	40	36	9	10	9
3	kogu kiht (mm)	70,5	70	70	70	70
	emulsioonikiht (mm)	42	39	25	25	23

Lisa 3. Täielikult hüdrogeenitud rapsi-päevalilleõli segu emulsioonikihi muutus

<b>Proov</b>		<b>2min</b>	<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>168h</b>	<b>336h</b>
1	kogu kiht (mm)	62	62	62	62	61
	emulsioonikiht (mm)	49	33	31	31	31
2	kogu kiht (mm)	61	61	61	61	61
	emulsioonikiht (mm)	51	44	38	32	30
3	kogu kiht (mm)	67	67	67	67	67
	emulsioonikiht (mm)	55	41	40	34	34



#### Lisa 4. Letsitiini emulsioonikihi muutus





<b>Proov</b>		<b>2min</b>	<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>168h</b>	<b>336h</b>
1	kogu kiht (mm)	65	65	65	65	65
	emulsioonikiht (mm)	65	56.5	42	39.5	39
2	kogu kiht (mm)	65	65	65	65	65
	emulsioonikiht (mm)	65	58	43	42	40
3	kogu kiht (mm)	67.5	67	67	67	67
	emulsioonikiht (mm)	67.5	66.5	47	44	43.5

Lisa 5. Hindamisleht

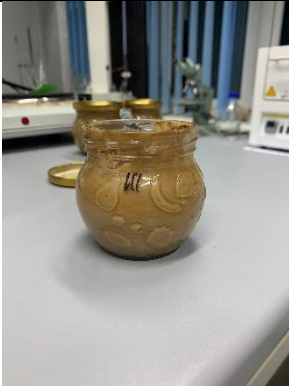

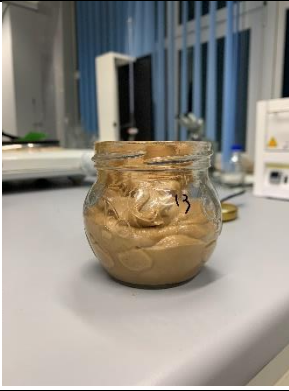
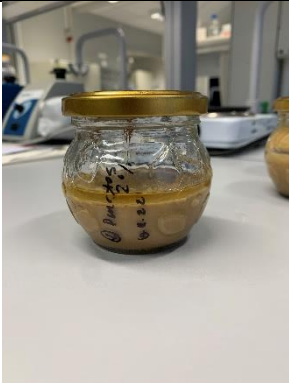
<b>APPEARANCE</b> (reference: peanut butter crunchy-salty)	
• Brown color 5	
• Oiliness 2	
<b>ODOR</b> (reference: peanut butter crunchy-salty)	
• Overall intensity 8	
• Raw material 8	
• Roasted 4	
• Rancid 0	
<b>FLAVOR</b> (reference: peanut butter crunchy-salty)	
• Overall intensity 6	
• Green 2	
• Raw material (sunflower seeds) 5	
• Roasted 4	
• Sweet 2	
• Salty 8	
• Sour 4	
• Bitter 5	

• Astringent 6	
• Rancid 0	
<b>TEXTURE</b> (reference: peanut butter smooth)	
• Graininess 1	
• Viscosity 6	
• Density 6	
• Adhesiveness 4	
• Oiliness 2	
• Smooth 8	
• Ease of swallow(0-hard;10-easy) 5	
• Mouthcoating 7	
• Spreadability 8	





Lisa 6. Eraldunud õli uuritud päevalilleseemnevõietes, mis valmistati umbes aasta aega tagasi

<p>Kontrollproov, 0%</p>	
<p>PÕ, 1,5%</p>	
<p>PÕ, 2%</p>	
<p>PÕ, 2,5%</p>	

**Lisa 6 jätk.** Eraldunud õli uuritud päevalilleseemnevõietes, mis valmistati umbes aasta aega tagasi

RÕ, 1,5%	
RÕ, 2%	
RÕ, 2,5%	
RPÕ, 2%	

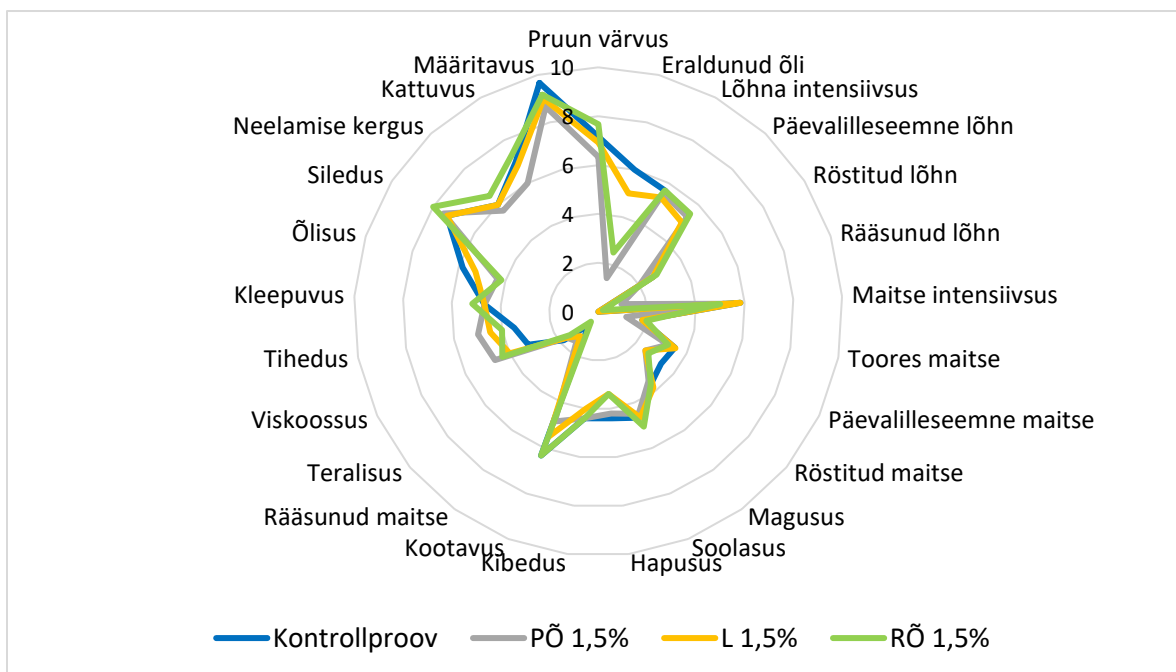
**Lisa 6 jätk.** Eraldunud õli uuritud päevalilleseemnevõietes, mis valmistati umbes aasta aega tagasi

RPÕ, 2,5%	
L, 1,5%	
L, 2%	
L, 2,5%	

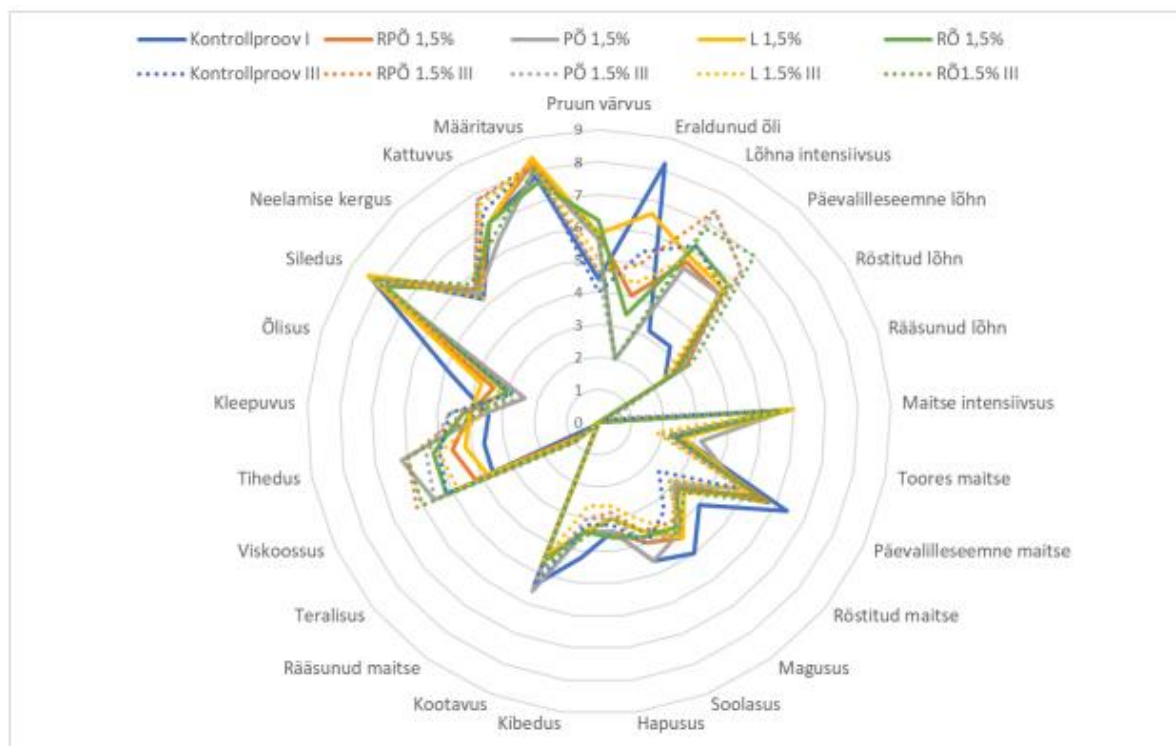
Lisa 7. Päevalillesemnevõide hoidmine lämmastikoksiidi arude käes joonised-  
alusatades ning 4h möödudes



Lisa 8. 1,5% emulgaatorite sisaldusega päevalillesemnevõiete sensorsete omaduste joonised

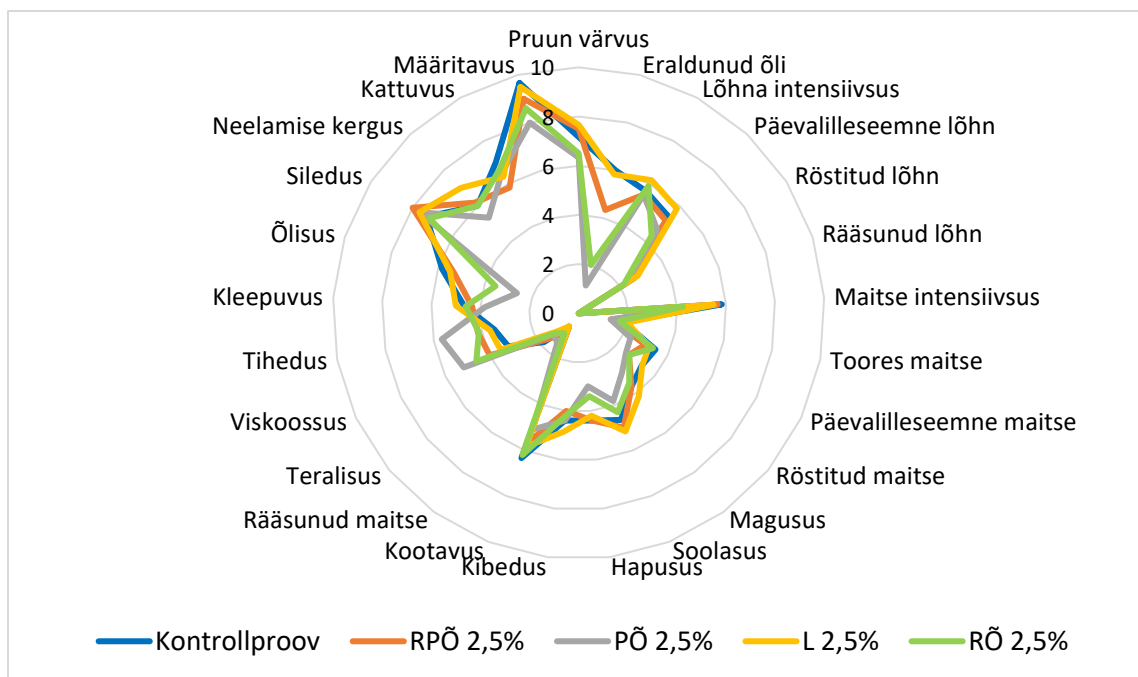


(a) – Aasta aega säilinud võiete sensoorsed omadused. Jooniselt puudub 1,5% RPÕ.

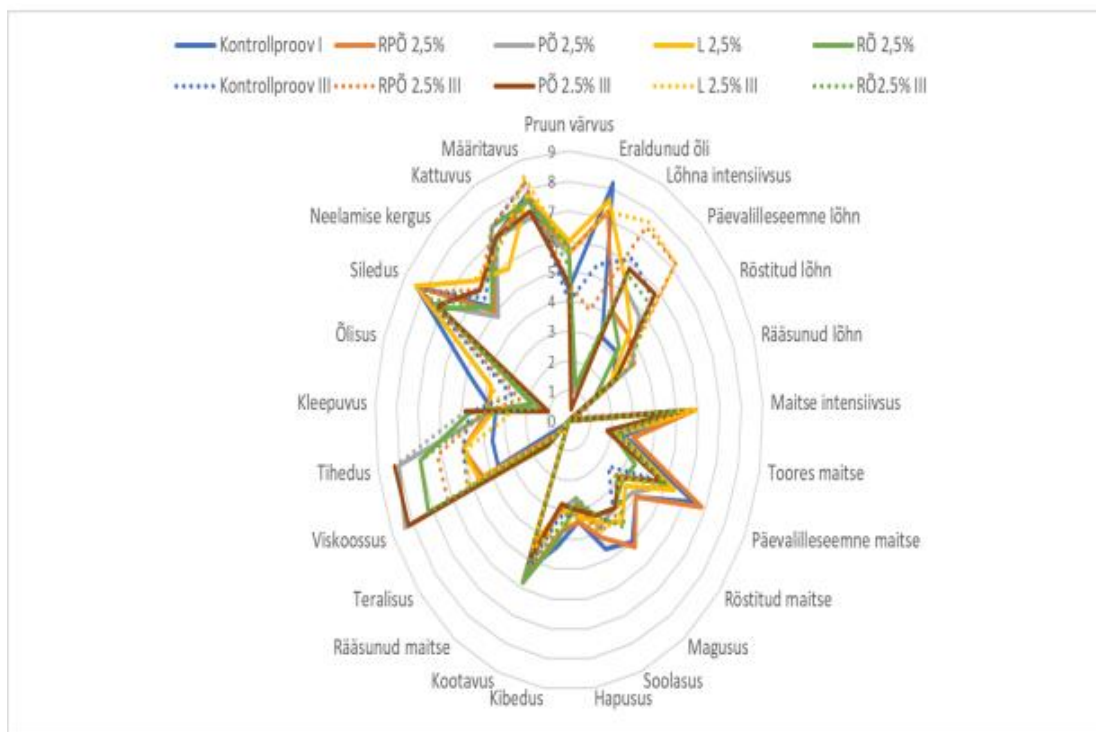


(b) – Kolm kuud (I) ja viis kuud (III) säilinud võiete sensoorsed omadused (Lumi, 2023).

Lisa 9. 2,5% emulgaatorite sisaldusega päevaliliseemnevõiete sensorsete omaduste joonised



(a) – Aasta aega säilinud võiete sensoorsed omadused.



(b) – Kolm kuud (I) ja viis kuud (III) säilinud võiete sensoorsed omadused (Lumi, 2023).



## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Anette Russ

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

### **EMULGAATORITE OMADUSED JA MÕJU PÄEVALILLESEEMNEVÕIDELE**

mille juhendaja on Katrin Laos

- 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

28.05.2024

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.