



Сумський
Національний
Аграрний
Університет

Сучасні досягнення харчової науки

Навчальний посібник

Для студентів і аспірантів
спеціальності 181 «Харчові технології»

ОЛДІ
ПІЮС



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ХАРЧОВОЇ НАУКИ

Навчальний посібник
для студентів і аспірантів
спеціальності 181 «Харчові технології»

У 2 частинах

Частина 2

За загальною редакцією Ладика В. І.

ОЛДІПЛУС

2022

УДК 664«313»(075)
С91

Автори:

Ладика В. І., Шильман Л. З., Перцевой Ф. В., Пивоваров П. П., Гринченко О. О., Гурський П. В., Тищенко О. П., Гринченко Н. Г., Сукманов В. О., Демідов І. М., Горальчук А. Б., Мазуренко І. К., Шульга О. С., Каратаєва Є. О., Мельник О. Ю., Крапивницька І. О., Чорна А. І., Нагорний О. Ю., Омельченко С. Б., Боковець С. П.

Рецензенти:

Дорохович В. В., д.т.н., професор НУХТ;
Капрельянець Л. В., д.т.н., професор ОНАХТ;
Кравченко М. Ф., д.т.н., професор КНТЕУ

Відповідальний за випуск:

Перцевой Ф. В., д.т.н., професор кафедри технології харчування

*Рекомендовано Вченою радою
Сумського національного аграрного університету
(протокол № 7 від 20 грудня 2021 року)*

Посібник розроблено відповідно до вимог
Галузевого стандарту вищої освіти України
«Засоби діагностики якості вищої освіти»

С91 **Сучасні** досягнення харчової науки : навчальний посібник для студентів і аспірантів спеціальності 181 «Харчові технології» : У 2-х ч. Ч. 2 / Ладика В. І., Шильман Л. З., Перцевой Ф. В. та ін. / за заг. редакцією Ладика В. І. – Херсон : Олді+, 2022. – 352 с.

ISBN 978-966-289-581-0

Уперше в Україні підготовлено посібник із виконання наукової роботи з технології харчової продукції. Посібник розроблено у двох частинах. У частині 1 містяться методологічні основи наукової роботи та сучасні методи дослідження харчових речовин і продуктів. У частині 2 наведено приклади проведення досліджень у різних видах харчової продукції. Посібник створений колективом авторів – провідних науковців галузі – під керівництвом академіка В. І. Ладика і буде корисним студентам та аспірантам під час підготовки випускних робіт.

УДК 664«313»(075)

ISBN 978-966-289-581-0

© Сумський національний аграрний університет, 2022

© Олді+, 2022

■ ВСТУП	7
■ 1. ТЕХНОЛОГІЇ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ, ОТРИМАНОЇ ЗА РЕАЛІЗАЦІЇ ПРИНЦИПУ ІОНОТРОПНОГО ГЕЛЕУТВОРЕННЯ	9
1.1 Наукове обґрунтування технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць	10
1.1.1 Інноваційний задум розробки напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць	10
1.1.2 Наукові основи та закономірності стуктуруоутворення системи «AlgNa – CaSO ₄ – вода»	13
1.1.3 Закономірності стуктуруоутворення системи «AlgNa – CaSO ₄ – вода» під впливом технологічних чинників	26
1.1.4 Розробка принципової технологічної схеми виробництва стуктуруованих систем на основі AlgNa та CaSO ₄	41
1.2 Наукове обґрунтування технології реструктурованих продуктів на основі рибної сировини	45
1.2.1 Визначення інноваційної стратегії розробки реструктурованих рибних напівфабрикатів, моделювання їхньої технології та складу	45
1.2.2 Дослідження структурно-механічних показників та формуючої здатності дисперсних систем на основі рибних фаршів	54
1.2.3 Регулювання функціонально-технологічних властивостей рибних фаршів з метою підвищення їхньої стуктурууючої здатності та еластичності гелів на їхній основі	64
1.2.4 Обґрунтування параметрів отримання іонотропних гелів з необхідними показниками на основі фаршевих систем	69
1.2.5 Розробка принципової технологічної схеми виробництва РПП	77
1.3 Наукове обґрунтування виробництва соусів капсульованих	81
1.3.1 Інноваційна стратегія розробки соусів капсульованих на основі томатного пюре	81

1.3.2 Теоретичне обґрунтування технології капсульованих томатних соусів та вплив технологічних чинників на закономірності формування оболонки	86
1.3.3 Теоретичні властивості капсульованих модельних систем на основі NaKMЦ та наукові передумови модифікації соусу.....	108
1.3.4 Розробка принципової технологічної схеми виробництва соусів томатних капсульованих	116
1.4 Наукове обґрунтування технології виробництва олії соняшникової капсульованої.....	120
1.4.1 Інноваційний задум розробки олії соняшникової капсульованої	120
1.4.2 Наукове обґрунтування технології виробництва олії соняшникової капсульованої	124
1.4.3 Розробка моделі пристрою та принципової технологічної схеми одержання олії соняшникової капсульованої.....	149
Перелік джерел посилання до розділу 1	153
■ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ	
3 ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОГО ТИСКУ	155
2.1 Розуміння терміна «високий тиск»	155
2.2 Історичний аспект проблеми	155
2.3 Особливості застосування високого тиску в технологіях харчових продуктів	156
2.4 Спрощене уявлення процесу обробки ХП (харчові продукти) ВТ (високий тиск)	157
2.5 Апаратурне забезпечення технологій харчових продуктів з використанням ВТ	158
2.6 Термодинамічний аспект використання ВТ в харчових технологіях	161
2.7 Денатурації білків під дією ВТ.....	162
2.8 Використання ВТ у технологіях деяких ХП	167
2.9 Уявлення про деякі механізми впливу ВТ на біологічні структури, мікроорганізми та ферменти	170
2.10 Перспективні напрями майбутніх наукових досліджень.....	176
Перелік джерел посилання до розділу 2	177

■ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ХАРЧОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ	179
Загальна інформація	179
3.1 Теоретична модель та механізм забезпечення технологічної стабільності харчових систем на основі крохмалю	182
3.2 Теоретичне та експериментальне підтвердження механізму утворення ФК на основі крохмалю	187
3.3 Практична реалізація теоретичної моделі забезпечення технологічної стабільності харчових систем на основі крохмалю.....	197
Перелік джерел посилання до розділу 3	205
■ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА НАПРЯМОМ «ЖИРИ: ОТРИМАННЯ, ПЕРЕРОБКА, ВИКОРИСТАННЯ»	206
4.1 Передові технологічні прийоми при видобуванні та переробці жирів.....	206
4.1.1 Харчові жири	206
4.1.2 Видобування олій	206
4.1.3 Нові технологічні прийоми на стадії рафінації жирів, які ще не набули поширення.....	208
4.1.3.1 Загальна схема рафінації.....	208
4.1.3.2 Гідратація.....	208
4.1.3.3 Хімічна нейтралізація жирів	209
4.1.3.4 Адсорбційне очищення.....	212
4.1.3.5 Вінтеризація олії (виморожування восків)	213
4.1.3.6 Дезодорація.....	215
4.1.4 Переробка жирів.....	215
4.1.5 Нові технологічні прийоми в одержанні найпоширеніших харчових ПАР	222
4.2 Питання безпеки і раціоналізації.....	228
Перелік джерел посилання до розділу 4	235
■ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ГАРЯЧИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ СОУСІВ НА ОСНОВІ ОВОЧЕВОЇ СИРОВИНИ	237
Перелік джерел посилання до розділу 5	259

■ 6. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КОМПОНЕНТІВ МОДЕЛЬНОЇ СИСТЕМИ ТЕХНОЛОГІЇ ПАСТ ЗАКУСОЧНИХ	261
6.1 Вибір та обґрунтування концентрації сиру кисломолочного нежирного як білкової основи.....	261
6.2 Вибір та обґрунтування концентрації коректора активної кислотності рН і солі-плавителя.....	265
6.3 Вибір та обґрунтування концентрації жирової компоненти	279
6.4 Дослідження впливу рецептурних компонентів на технологічні показники модельної системи паст закусочних	285
Перелік джерел посилання до розділу 6.....	287
■ 7. СУЧАСНІ АСПЕКТИ ПЕКТИНУ ТА ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ З ЙОГО ВИКОРИСТАННЯМ	292
7.1 Характеристика промислових пектинів	292
7.2 Функціонально-технологічні властивості пектину.....	294
7.3 Застосування пектину у виробництві харчових продуктів	309
Перелік джерел посилання до розділу 7.....	320
■ 8. ТЕХНОЛОГІЇ ЇСТІВНОЇ ПЛІВКИ ДЛЯ КОНДИТЕРСЬКИХ ТА ХЛІБОБУЛОЧНИХ ВИРОБІВ	324
8.1 Історія розвитку їстівних пакувальних матеріалів і тари	324
8.2 Характеристика основної та додаткової сировини для створення їстівних плівок і покриттів	325
8.2.1 Основна сировина, що використовується для виготовлення їстівних плівок.....	325
8.2.1.1 Плівкоутворюючі матеріали.....	325
8.2.1.2 Пластифікатори для виготовлення їстівних покриттів та плівок.....	329
8.2.2 Додаткова сировина для виготовлення їстівних покриттів та плівок	330
8.3 Технологічні схеми виготовлення їстівних плівок та покриттів	331
8.4 Методи визначення властивостей, якості та безпечності їстівних плівок і покриттів	334
8.5 Дослідження властивостей їстівних плівок та покриттів	337
Перелік джерел посилання до розділу 8.....	348

Останніми роками в сучасній харчовій індустрії спостерігається тенденція збільшення попиту на нові види харчової продукції, які стали результатом впровадження у виробництво високоефективних новітніх технологій, що характеризуються високою харчовою й біологічною цінністю і відповідають сучасним вимогам нутриціології.

Збалансоване харчування – це невіддільна складова частина здоров'я людини. Враховуючи те, що нині у світі існує проблема дефіциту повноцінного білка, значна увага науковців має приділятися створенню нових харчових продуктів з підвищеним вмістом білкових речовин, розширенню асортименту харчових продуктів з новими споживчими властивостями та їхнього залучення до раціону харчування.

Розробка рецептур і нових технологій харчових продуктів базується на оригінальних технологічних ідеях і винаходах з використанням нетрадиційних сировинних інгредієнтів, що дозволяють суттєво змінити структуру і розробити нові види готової продукції та напівфабрикатів.

Навчальний посібник орієнтований на аспірантів і відповідає спеціальності 181 «Харчові технології». Також запропоноване видання може бути корисним для студентів закладів вищої освіти, що навчаються за спорідненими спеціальностями, технологів, інженерно-технічних працівників, які зайняті в галузі виробництва харчових продуктів.

В основу посібника покладено широкий спектр нових технологій та матеріали наукових досліджень, проведених авторами протягом останніх років. Характеристику та основні принципи розробки технологій харчової продукції, отриманої за реалізації принципу іонотропного гелеутворення, розглянуто в розділі 1 цього посібника.

У розділі 2 наведено інформацію щодо технології харчових продуктів з використанням високого тиску, особливості застосування високого тиску в технологіях харчових продуктів, його впливу на біологічні структури, мікроорганізми і ферменти, на формування якості готової продукції та перспективні напрями майбутніх наукових досліджень розробки харчових технологій.

Розділ 3 присвячено теоретичним та практичним аспектам забезпечення технологічної стабільності харчових систем на основі крохмалю. У розділі наведено теоретичну модель і механізм забезпечення технологічної стабільності та практичну реалізацію теоретичної моделі забезпечення технологічної стабільності харчових систем на основі крохмалю.

У розділі 4 викладено передові технологічні прийоми при видобуванні та переробці жирів. Велику увагу приділено раціоналізації і безпеці харчування, зокрема жирового компонента раціону.

Інформацію щодо технології гарячих емульсійних соусів на основі овочевої сировини, які складають особливу групу продуктів і забезпечують ефективність функціонування закладів ресторанного господарства, наведено в розділі 5. Показано, що головною проблемою для впровадження термостабільних соусів, виготовлених індустріальними методами, є відсутність наукових основ їхнього виробництва.

Реалізацію принципів наукового обґрунтування використання сиру кисломолочного у виробництві паст закусочних розглянуто у розділі 6 та науково обґрунтовано вибір компонентів модельної системи технології паст закусочних на основі сиру кисломолочного нежирного.

У розділі 7 викладено характеристику і функціонально-технологічні властивості пектину, технологічні переваги пектинів, порівнюючи з іншими гідроколоїдами, та його застосування у виробництві харчових продуктів.

Розділ 8 присвячено технології їстівної плівки для кондитерських та хлібобулочних виробів. Наведено характеристику основної та додаткової сировини для створення їстівних плівок і покриттів, технологічну схему виготовлення та нанесення їстівного покриття на кондитерські і хлібобулочні вироби.

Автори висловлюють вдячність рецензентам д.т.н., проф. Дорохович В. В., д.т.н., проф. Пивоварову Є. П., к.т.н., доц. Аветісяну К. В. за цінні поради, які сприяли покращенню підручника. Безперечно, не вся інформація викладена авторами в бажаному розрізі, тому ми заздалегідь вдячні читачам за побажання і зауваження.

■ 1. ТЕХНОЛОГІЇ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ, ОТРИМАНОЇ ЗА РЕАЛІЗАЦІЇ ПРИНЦИПУ ІОНОТРОПНОГО ГЕЛЕУТВОРЕННЯ

Упродовж останнього десятиріччя спостерігається виражена тенденція зростання попиту на структуровану продукцію, що стало закономірністю функціонування конкурентного середовища, а також відображенням розуміння вченими і фахівцями харчової індустрії впровадження у виробництво найбільш ефективних методів технологічного впливу, до яких належать методи структурування харчових систем. Принципи структурування харчових систем побудовані на реалізації функціональних властивостей харчових компонентів, активація яких в обґрунтованих технологічних умовах призводить до певної полімеризації харчових біополімерів. Технологічно контрольована полімеризація є причиною формоутворення, у результаті якого створюється харчовий продукт, або напівфабрикат із заданими зовнішнім виглядом і формою, консистенцією, структурними властивостями. Перевагою такого підходу є те, що на одному і тому ж принципі полімеризації є можливість отримання низки харчових продуктів, які не повторюють самі себе, а створюють лінійку харчової продукції, що описується професійним терміном «асортимент», ємність якого практично нескінченна. Самі ж структуровані продукти мають очевидні переваги порівняно із традиційними харчовими продуктами за багатьма характеристиками, зокрема можливістю чіткого контролю і сталості складу продукції, що випускається, контрольованою харчовою та біологічною цінністю, а технологічний процес характеризується високою керованістю, ефективністю і можливістю вилучення із процесу ручної праці.

Одним із ефективних напрямів є створення та реалізація наукових принципів структурування харчових систем з отриманням напівфабрикатів, що надає можливість розвивати різні сегменти ринку, дозволяє розширити асортимент продукції та стимулює споживання структурованих продуктів загалом [1; 2].

Науковий та практичний інтерес до проблеми структуроутворення в харчових системах дуже високий. Через практичну значимість гелів на основі природних біополімерів у світі проводяться масштабні дослідження в цьому напрямі.

Серед біополімерів-структуроутворювачів широке використання знаходять полісахариди, зокрема аніонний полісахарид – альгінат натрію, водні розчини якого, за умови присутності солей кальцію, здатні утворювати термостійкі гелі [3...5].

У цьому розділі наведено результати досліджень з використання принципів іотропного гелеутворення (іотропної полімеризації) як технологічного принципу створення сучасних структурованих продуктів з різними формами, товарознавчо-технологічними та органолептичними властивостями.

Як носії функціональності, як речовини, здатні до полімеризації, у технологіях використовувалися комерційні альгінати натрію з різними технологічними властивостями, а як «зшивальний компонент» – різні харчові солі, які за певних умов можуть виконувати функцію донора іонного кальцію. Незважаючи на значний обсяг наукової інформації у цьому напрямі, інформація, яка б повністю розкривала технологічні можливості цього принципу, практично відсутня. Тому наведені в розділі дані є оригінальними і зорієнтованими на харчову промисловість та ресторанне господарство.

1.1 Наукове обґрунтування технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць

1.1.1 Інноваційний задум розробки напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць

В умовах сьогодення обов'язковим при розробці нових технологій харчових продуктів є визначення інноваційної стратегії, яка за даними [6] може бути представлена трьома складовими, а саме: сутністю інновації, характером технології та характером ринку. Вважаємо за доцільне реалізувати в межах розробки технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць, радикальний тип інновацій, який передбачає впровадження наукових, технологічних, технічних, організаційних та інших нововведень і визначає зміст і траєкторію розвитку

технологічних систем. Необхідно зауважити, що радикальний тип інновацій визначає вимоги до характеру технологій та ринку (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Ранжування складових інноваційної стратегії за різних типів інноваційної діяльності

Сутність інновації	Характер технології	Характер ринку	Значущість факторів		
			ринкових	технологічних	організаційних
Поступові інновації	типова	існуючий	важливий	менш важливий	менш важливий
	удосконалена	існуючий	дуже важливий	менш важливий	дуже важливий
	принципово нова	новий	важливий	дуже важливий	важливий
Радикальні інновації	удосконалена	існуючий	важливий	дуже важливий	важливий
	принципово нова	новий	важливий	дуже важливий	важливий

За даних умов передбачається виведення на ринок удосконалених чи принципово нових технологій, а харчові продукти, отримані за їхньої реалізації, можуть бути адаптовані як на існуючих ринках, так і на нових.

При цьому значущість технологічного фактора визначається як «дуже важливий» і потребує більш детального розгляду.

Інноваційний задум цього дослідження полягає в такому:

- розробка технології реструктурованого продукту передбачає створення нового продукту з грибів, який має, коли порівнювати з традиційними продуктами харчування, певні конкурентні переваги;
- у межах нової технології доцільно реалізувати індустріальні підходи до переробки грибної сировини;
- новий продукт має скорегувати нерівномірність у забезпеченні грибною сировиною закладів ресторанного господарства та торговельної мережі, що пов'язано з існуючою сезонністю у вирощуванні печериць та їхнього збору;

- можливість залучення до переробки печериць другого сорту, а також так званої некондиційної сировини, що дозволить максимально реалізувати харчовий потенціал грибної сировини;

- нова технологія має бути адаптована до існуючого технологічного потоку.

Технологія напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць, має бути розроблена з урахуванням інновацій у галузі виробництва реструктурованих харчових продуктів, зокрема, методу іотропного гелеутворення, за обґрунтованих параметрів перебігу якого можна сформувавши необхідні фізико-хімічні, структурно-механічні, органолептичні показники та харчову цінність нового продукту.

Передбачається шляхом моделювання технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць (як цілісної технологічної системи), у межах функціонування окремих підсистем (створення рецептурної суміші, гелеутворюючої системи та ін.) обґрунтувати параметри гелеутворення, які дозволять отримати цілісну пружну структуру за оптимальної тривалості технологічного процесу.

За визначених умов у новій технології доцільним є використання AlgNa та малорозчинної солі CaSO_4 , що дозволить контролювати та керувати процесом гелеутворення в технологічному потоці виробництва нової продукції.

Результатом функціонування технології буде створення напівфабрикатів високого ступеня готовності, з тривалими строками зберігання, багатофункціонального призначення (для перших та других страв; різних способів термічної обробки: варіння, припускання, смаження, тушкування). Використання таких напівфабрикатів закладами ресторанного господарства дозволить розширити асортимент кулінарної продукції з грибів, здійснити її виробництво за скороченою технологічною схемою, зменшуючи людські, технічні та інші ресурси.

Вищезазначене стало передумовою визначення інноваційного задуму нового продукту – напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць (табл. 1.2).

З урахуванням інноваційного задуму нового продукту здійснено аналітичні та експериментальні дослідження.

Таблиця 1.2 – Інноваційний задум нового продукту

Найменування показника	Характеристика
Найменування продукту	Напівфабрикат реструктурований на основі печериць
Концепція продукту	НРП характеризується високими органолептичними показниками, харчовою та біологічною цінністю, є напівфабрикатом високого ступеня готовності, технологічні властивості якого дозволяють використовувати його і як самостійну страву, і у складі кулінарної продукції.
Цільовий сегмент	Для використання широкими верствами населення
Конкурентні переваги	Продукт багатофункціонального призначення, має тривалі строки зберігання
Прогнозована роздрібна ціна	44...47 грн за 1 кг
Органолептичні показники продукту	НРП характеризується заданими геометричною формою та розміром, однорідною, пружною текстурою, рівномірним розподіленням шматочків термооброблених печериць за всім об'ємом структурної основи. Колір, запах та смак – чисті, натуральні, властиві термообробленим печерицям; сторонній запах та смак не допускається
Маса продукту	Від 0,05 кг до 1,0 кг залежно від технологічного призначення
Асортимент	Формування асортименту досягається шляхом використання сировини рослинного та тваринного походження
Строки зберігання	Визначаються залежно від каналів збуту: за використання консервантів та відповідних пакувальних матеріалів – тривалі строки зберігання

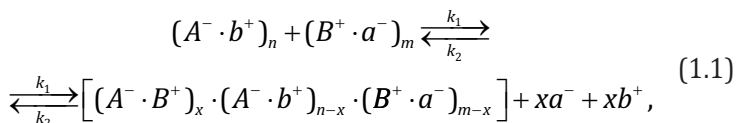
1.1.2 Наукові основи та закономірності стуктуруотворення системи «AlgNa – CaSO₄ – вода»

В основу інноваційного задуму розробки напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць покладено ідею ефективної переробки культивованих грибів (печериць) з отриманням харчових структурованих продуктів визначеної форми та розмірів.

З урахуванням теоретичних основ отримання харчових дисперсних систем доцільно дослідити утворення гелів AlgCa за декількома ознаками, зокрема, технологічною, хімічною та термодинамічною.

За технологічною ознакою – це процес, результатом якого є утворення гелю, властивості якого можуть надавати технологічній системі нових структурно-механічних та органолептичних показників. Гелі можуть бути змішані, якщо поряд з іотропним гелеутворенням (паралельно чи послідовно) відбувається термотропне гелеутворення. Це реалізується шляхом введення до спільного середовища (розчинника) додаткової речовини (термотропного гелеутворювача). Гелі можуть бути наповнені, якщо в систему ввести харчові інгредієнти у вигляді фази (наприклад, шматочки печериць та інших харчових продуктів), які не заважатимуть реакції заміщення та будуть підвищувати фактор ентропії.

За хімічною ознакою – це реакція заміщення, рівняння якої в загальному вигляді (1.1) та за умов (1.2) для розчинної солі CaCl₂ (хлористого кальцію) буде описуватись такими рівняннями:

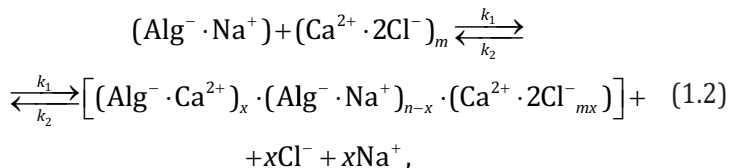


де A⁻, B⁺ – поліаніон та полікатіон відповідно;

a⁻, b⁺ – неорганічні протиіони;

n, m, x – молярна або масова концентрація речовин;

k₁, k₂ – константи швидкості прямої та зворотної реакцій.



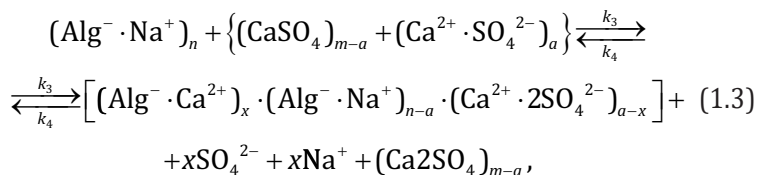
де Alg⁻ – поліаніон AlgNa у воді;

Ca²⁺ – катіон кальцію у воді;

Alg⁻ · Ca²⁺ – комплексний поліелектроліт AlgNa (гель AlgCa);

Cl⁻, Na⁺ – неорганічні протиіони.

Для малорозчинної солі CaSO_4 в миттєвий проміжок часу ця реакція буде мати такий вигляд:



де SO_4^{2-} , Na^+ – неорганічні протиіони;

k_3, k_4 – константи швидкості прямої та зворотної реакцій.

Але реакція (1.3) існує лише за умови, коли кількість AlgNa в системі менша за стехіометрично врівноважену з кількістю іонів Ca^{2+} малорозчинної солі або характерна для початкового стану St_n . У разі збільшення частки CaSO_4 (реакція 1.3 – зліва) в системі частка нерозчинної солі (реакція 1.3 – справа) буде збільшуватись, що ставить завдання обґрунтування її кількості у складі харчових систем. Вочевидь, закономірності розчинення CaSO_4 будуть залежати від концентрації AlgNa , тобто певній кількості солі CaSO_4 має відповідна мінімальна кількість AlgNa . На підставі вищезазначеного можна стверджувати, що з хімічної точки зору за цих умов утворення гелю AlgCa має виражений кооперативний характер взаємодії поліелектроліту AlgNa , для якого утворення та руйнування комплексу AlgCa характерне тільки у вузькому інтервалі концентрації солі. У разі збільшення частки AlgNa до стехіометрично необхідної (для зв'язування m іонів Ca^{2+} (випадок 1.3) або до надстехіометричної (із часом випадок 1.3 може бути зведений до випадку 1.2) у системі « $\text{AlgNa} - \text{CaSO}_4 - \text{вода}$ » виникає нова малорозчинна сіль AlgCa та зникає сіль CaSO_4 , тобто виникає система « $\text{AlgCa} - \text{вода}$ ».

З термодинамічної точки зору утворення комплексу AlgCa із системи « $\text{AlgNa} - \text{CaSO}_4 - \text{вода}$ » пояснюється трансформацією макромолекул AlgNa у поліелектроліт AlgCa за рахунок реалізації набутого високого хімічного потенціалу при дисоціації AlgNa та CaSO_4 і, як результат цього, становлення високих значень ентальпії для систем « $\text{Alg}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ », що сприяє вивільненню

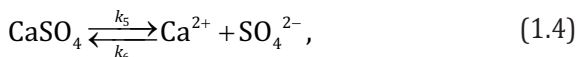
неорганічних протиіонів $x\text{Na}^+$ та $x\text{SO}_4^{2-}$ у розчин. Це призводить до зменшення значень вільної енергії Гіббса, збільшення ентропії системи за рахунок виникнення системи «AlgCa – вода», і, як наслідок, досягнення нового рівня термодинамічної рівноваги у вигляді виникнення нової не спорідненої з водою фази. З урахуванням закону збереження мас та за фіксованих концентрацій Alg⁻ та Ca²⁺ можна стверджувати, що чим вища концентрація в системі неорганічних протиіонів, тим більшою буде величина ентропії та більше реалізована здатність системи до гелеутворення. Усі наведені твердження справедливі лише в межах внутрішньокваліфікаційної ознаки і не є справедливими в межах іншої ознаки. Це підтверджується такими аналітичними дослідженнями.

Для встановлення кількості AlgCa ($A^- \cdot B^+$)_x, що утворився, можна використовувати гіпотетичне значення St_f (як зміну початкового стану St_n), яке характеризує ступінь перетворення речовин ($A^- \cdot b^+$)_n та ($B^+ \cdot a^-$)_m на речовину ($A^- \cdot B^+$)_x, що може бути досягнуто за визначених співвідношень іоногенних груп речовин (A^- та B^+), або (з термодинамічної точки зору) накопиченням у системі неорганічних протиіонів – $x\text{SO}_4^{2-}$ та $x\text{Na}^+$ (рівняння 1.3).

Одним з основних обмежень використання малорозчинної солі CaSO₄ являється неможливість її рівномірного розподілу за всім об'ємом харчової системи і забезпечення перебігу хімічної реакції в кількісних величинах через розчини внаслідок її малої розчинності. Це свідчить, що за рахунок низької дисперсності солі у якомусь виділеному об'ємі технологічної системи буде її надлишок, а в іншому – масова концентрація CaSO₄, а, значить, і концентрація Ca²⁺ буде близька до 0. Вищезазначене є суттєвим недоліком хіміко-технологічних систем, до складу яких входить малорозчинна сіль CaSO₄, особливо в тих випадках, коли складові солі мають реалізувати свій хімічний потенціал.

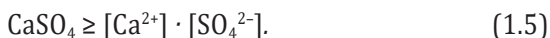
Тому за умови використання таких солей необхідне забезпечення їхнього рівномірного розподілу за об'ємом. Це можливо лише за рахунок диспергування з утворенням суспензії (водної дисперсії), оскільки явище осмотичної чи теплової дифузії для суспензій не характерне. Зважаючи на те, що малорозчинні солі дають насичені розчини певної фіксованої концентрації, при диспергуванні

солі у водному середовищі виникає ситуація, що описується в загальному плані таким рівнянням:



де k_5, k_6 – константи швидкості прямої та зворотної реакцій.

Цей випадок характерний лише за умови виконання певних масових (вагових) концентрацій, тобто масова концентрація солі в системі буде вища за концентрацію іонного насичення, а саме:



Тоді, зважаючи на умови розчинення CaSO_4 , за температури 20 °С концентрація іонів Ca^{2+} у системі буде :

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \leq 0,2 \% \text{ або } [\text{Ca}^{2+}] \leq 0,058 \text{ мг } \%$$

Зрозуміло, що збільшення масової концентрації CaSO_4 в системі не призводить до збільшення $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, оскільки сіль CaSO_4 малорозчинна і дає концентрацію насичення $\approx 0,2 \%$. Тому єдиною можливим шляхом дальшого розчинення CaSO_4 (зміщення реакції 3.5 вправо) за умов існування її у вигляді водної дисперсії є виведення із насиченого розчину $[\text{Ca}^{2+}]$ або $[\text{SO}_4^{2-}]$.

З огляду на те, що розчинення солей є швидкоплинним процесом, швидкість перетворення буде залежати від швидкості зв'язування (виведення) компонентів систем, які знаходяться у рівнянні (1.5) справа.

Очевидно, що для забезпечення перебігу реакції (1.5) необхідно створити умови переведення іонів Ca^{2+} із зони насичення у новий нерозчинний стан, тобто сприяти утворенню нових солей, які б характеризувались низькою спорідненістю до води й у водному дисперсійному середовищі утворювали б нерозчинну фазу. Ця умова є обов'язковою для кількісного переведення малорозчинної солі CaSO_4 в розчинний стан. Тож необхідно забезпечити певний ланцюг взаємодій у водному середовищі, який у загальному вигляді стосовно іонів Ca^{2+} може бути описано такою схемою (рис. 1.1).

Для дослідження фазового стану малорозчинної солі CaSO_4 доцільно використовувати коефіцієнт фазового стану St_g , фізична сутність якого зводиться до оцінювання ступеня переведу нерозчинної фази в іонний стан.

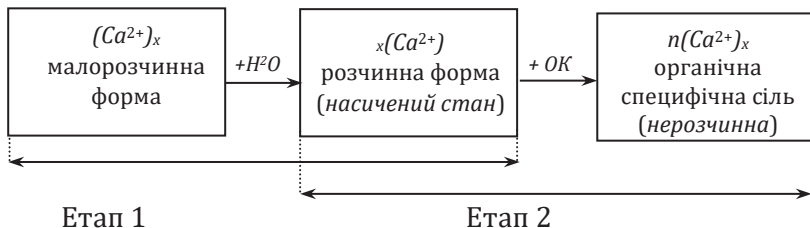
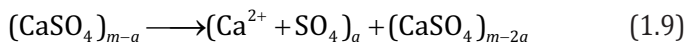
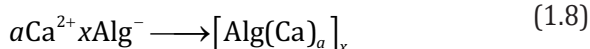
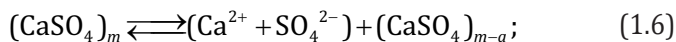


Рисунок 1.1 – Схема переведення малорозчинної форми кальцію в іонний та нерозчинний стан:
ОС – органічна сіль; ОК – органічна кислота

З рис. 1.1 зрозуміло, що переведення малорозчинної солі CaSO_4 в іонний стан (етап 1) обмежується границею насичення, об'єктивно є затухаючою реакцією і не дозволяє кількісно перевести CaSO_4 в розчинний стан. Водночас введення органічної специфічної речовини (більш активної органічної солі чи органічної кислоти), яка здатна виводити іони Ca^{2+} , зменшуючи їхню концентрацію, із зони насичення в зону більш низьких значень концентрацій (етап 2), дозволяє кількісно зміщувати реакцію розчинення солі CaSO_4 вправо (етап 1) на концентрацію виведених із розчину іонів Ca^{2+} . Очевидно, що за своєю природою органічна специфічна речовина має характеризуватися високою ємністю за кальцієм і перевищувати потенційну концентрацію переведеного у розчинний стан кальцію, а нова утворена сіль кальцію має бути більш нерозчинною і не заважати переведенню малорозчинної солі CaSO_4 в іонний стан. Таким вимогам відповідає AlgNa. Як сіль, утворена сильним лугом та слабкою альгіновою кислотою, він буде легко вступати в реакції заміщення із солями, що утворені більш слабким лугом, до яких належить сіль CaSO_4 .

Реакція взаємодії високомолекулярних сполук AlgNa та іонів Ca^{2+} є типовою реакцією заміщення, яку для трикомпонентної системи «AlgNa – CaSO_4 – вода» можна описати так:



Ця система рівнянь справедлива лише для випадку стехіометричної рівноваги, яка важко досягається за таких причин:

- кількість іонів Ca^{2+} можна спрогнозувати лише за умов, описаних у рівнянні 3.1, тобто в період досягнення стану розчинення, що відповідає властивостям солі за розчинністю при даних умовах. Кількісні умови переведення CaSO_4 в іонну форму невідомі, оскільки це залежить від виведення іонів Ca^{2+} в третю нерозчинну речовину;

- для стехіометричної рівноваги неможливо розрахувати співвідношення AlgNa та Ca^{2+} , оскільки, з одного боку, невідома кількість кальцію, що переходить у розчин, а з іншого боку, - нерівномірний розподіл CaSO_4 у водному розчині AlgNa не дозволяє визначити в загальному плані концентрації, які вступають у реакцію.

З погляду системного аналізу систему, що досліджується, можна охарактеризувати в кожний момент, визначаючи стан St_g та St_f (як розвиток початкового стану St_n), що будуть визначатись співвідношенням речовин n та m , але це досить складно. Водночас можливе дослідження зміни не всієї реакції, а тільки AlgNa (n), зазначивши його початковий стан до реакції як St_n .

Початковий стан St_n можна охарактеризувати за величиною n_0 - кількість активних центрів, здатних вступати в реакцію заміщення з речовиною m . Якщо реальний стан AlgNa в даний момент часу позначити через величину n_i , то взаємодію з речовиною m можна охарактеризувати як коефіцієнт St_f , який має такий вигляд:

$$St_f = \frac{n_i}{n_0} = 0, \quad (1.10)$$

де n_i - кількість заміщених іоногенних груп аніону AlgNa (кількість Na^+ еквівалентна кількості іонів Ca^{2+});

n_0 - потенційна кількість іоногенних груп для заміщення.

У цьому разі для розчину AlgNa коефіцієнти $St_f = 0$ та $St_g = 0$, оскільки $n_i = 0$, водночас для гелю AlgCa, отриманого за стехіометричної рівноваги, коефіцієнти $St_f = 1$ та $St_g = 1$, а саме $n_i = n_0$, тобто суспензії CaSO_4 існувати не буде. Очевидно, що за умови $n_i = n_0$ виникає система «AlgCa – вода», а за умови $n_i < n_0$ – «AlgCa – AlgNa – вода» (технологічні властивості цієї системи будуть залежати як від співвідношення $n_i : n_0$, так і абсолютних значень концентрації n_i та n_0).

Справедливо зауважити, що постійній величині співвідношення St_f буде відповідати значний інтервал концентрацій AlgNa та CaSO_4 (тобто Ca^{2+}) за умови, що певному концентраційному зростанню частки AlgNa буде відповідати пропорційне зростання концентрації CaSO_4 . Такому випадку буде відповідати чисельний ряд технологічних концентрацій однієї з речовин у межах її масових концентрацій від > 0 мас. % до 100 мас. % сухих речовин, що з технологічного погляду дозволить отримати гелі з різними органолептичними властивостями. Це, з одного боку, підтверджує, що встановлені закономірності гелеутворення в системі «AlgNa – CaSO_4 – вода» є теоретичним підґрунтям для прогнозування отримання гелів з визначеними структурно-механічними властивостями, а з іншого боку, – однозначно підтверджує, що визначені структурно-механічні показники досягаються лише за обґрунтованої концентрації компонентів, що реагують. За цих умов можна стверджувати, що інтерпретація процесу структуроутворення як хімічного процесу не дає однозначних технологічних результатів.

Під час аналізу гіпотетичного стану системи St_n через миттєве значення коефіцієнтів St_g та St_f у дослідний момент часу можливі етапи процесу можуть бути описані, зважаючи на такі умови:

$$m = 0 \text{ (CAlgNa} - \text{const; } CCa^{2+} = 0); \quad (1.11)$$

$$n = 0 \text{ (CAlgNa} - 0; CCa^{2+} = \text{const}); \quad (1.12)$$

$$n \leq m, \text{ за умови } St_g < 1 \text{ та } St_f = 1 \text{ (CAlgNa} \leq CCa^{2+}); \quad (1.13)$$

$$n \geq m, \text{ за умови } St_g = 1 \text{ та } St_f < 1 \text{ (CAlgNa} \geq CCa^{2+}). \quad (1.14)$$

Випадок рівняння (1.11) має теоретичний характер і визначає неможливість існування системи «AlgNa – CaSO_4 – вода», тому що за цих умов не існує солі CaSO_4 , яка є обов'язковим інгредієнтом гелеутворення. Стан системи St_f за умов, що описуються

рівняннями (1.13...1.14) щодо хімічної реакції, перебіг якої відбувається при гелеутворенні, або, з термодинамічної точки зору, утворення нового стану рівноваги може бути охарактеризовано як співвідношення рівноважної кількості утворених сольових (кальцієвих) місточків $(n_{i1} + n_{i2} \dots + n_{in}) = n_i$ між ланцюгами поліаніона AlgNa в комплексі $[(A^- \cdot B^+)_x \times (A^- \cdot b^+)_{n-x} \cdot ((B^+ \cdot a^-)_{m-a})]$ до їх максимально можливих значень n_0 , тобто для масових концентрацій речовин n та m ($St_g = n_i / m$ за умови (1.13) та $St_f = n_i / n$ за умови (1.14)). Треба підкреслити, що співвідношення форм кальцію у формі іонів Ca^{2+} та нерозчинній формі $(CaSO_4)_{m-a}$ може бути розраховано тільки з огляду на поняття дивергенції $-div_j_m \cdot \{(CaSO_4)_{m-a} \cdot (Ca^{2+} \cdot SO_4^-)\}$ для внесеної маси солі. Поняття дивергенції за суттю є дисоціацією $CaSO_4$ з накопиченням іонів Ca^{2+} (як результат певного масопереносу в нескінченно малому об'ємі), на який у цьому разі впливає багато факторів. Для стехіометрично врівноважених систем $St_g = 1$. Тоді система із трикомпонентної «AlgNa – $CaSO_4$ – вода» перетвориться на двокомпонентну «AlgCa – вода». Для випадку, що описується рівнянням (1.13), виникає трикомпонентна система «AlgCa – $CaSO_4$ – вода», а для випадку рівняння (1.14) склад системи можна визначити як «AlgNa – AlgCa – вода».

У реальному процесі (рівняння 1.3) співвідношення n до m , тобто



де n – концентрація AlgNa;

m – масова концентрація $CaSO_4$;

a – концентрація іонів Ca^{2+} в насиченому розчині за наявності масового надлишку $CaSO_4$, що визначає як наявність окремих компонентів у середовищі, так і характеризує систему за гідродинамічними властивостями.

У хімічному плані згідно з рівняннями (1.13...1.14) може виникати два типи гелів AlgCa як комплексів поліелектроліту AlgCa. При змішуванні еквівалентних кількостей цих речовин (стехіометричних кількостей за хімічним балансом) значення $St_f = St_g = 1$, тобто ступінь перетворення системи також буде повним. За таких умов можуть виникати в реальних умовах повністю заміщені за іоногенними групами гідрофобні гелі AlgCa за повної витрати реагуючих рецептурних компонентів, тобто виникає стехіометрично врівноважений за складовими гелі AlgCa.

У випадку, що описаний рівняннями (1.13...1.14), тобто $St_f \neq 1$, виникають стехіометрично неврівноважені гелі AlgCa, і, з хімічної точки зору, вони є нестехіометричними поліелектролітами. За умови $n > t$ виникає система «гель AlgCa у розчині AlgNa», тобто м'який гель «AlgNa – AlgCa – вода» з вираженими гідрофільними властивостями (рис. 1.26).

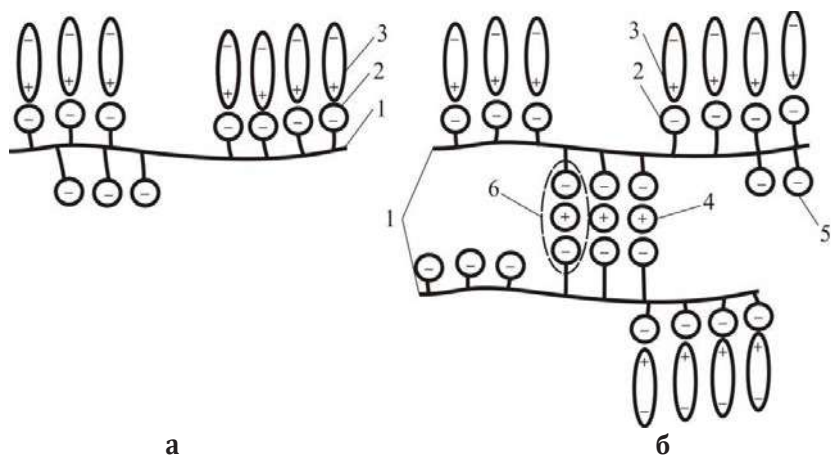


Рисунок 1.2 – Модель структури молекули AlgNa (а) та гелю AlgCa (б)

1 – ланцюг молекули AlgNa; 2 – гідратовані неіоногенні гідрофільні центри AlgNa; 3 – молекули води; 4 – іони Ca^{2+} ; 5 – іоногенні незаміщенні центри AlgNa; 6 – кооперативні зв'язки – сольові (кальцієві) містки

Зрозуміло, що за рахунок зв'язків 6 (рис. 1.26) нова структура, що виникає, нерозчинна у воді. Якщо зважати на умову, що AlgNa у воді набуває структури ланцюга, то гелі AlgCa за моделлю структури будуть мати структуру паралельно розташованих один до одного ланцюгів молекул альгінату (рис. 1.26), зшитих між собою катіонами Ca^{2+} .

Аналіз структури системи дозволяє прогнозувати, що вони мають механічну міцність, яка визначається неповним ступенем заміщення St_f ($n_i / n_o < 1$) та характеризуються певним ступенем гідрофобності та гідрофільності, що забезпечує загалом утворення гелю другого роду. Це надає структурованій системі обмежену

здатність до набрякання. Система буде характеризуватися вираженою вологоутримувальною здатністю. Здатність системи утримувати вологу обумовлена дипольними властивостями води і, з одного боку, вираженим негативним зарядом дисоційованого у воді аніона Alg^- , а з іншого, – гідрофільними центрами неіоногенної природи органічної солі AlgCa .

Безперечно, що кількість зв'язаної вологи буде збільшуватися за умови зростання співвідношення n до суми $[(m-a) + a]$, тобто $St_g = 1$, $St_f < 1$ (рівняння 1.3), а за наявності сталого і фіксованого співвідношення – за умови зростання концентрації речовин n у системі.

Речовина AlgCa містить у своєму складі протилежно заряджений ліофілізуючий поліелектроліт (Alg^-) та блокуючий поліелектроліт у вигляді Ca^{2+} . За певної критичної концентрації Ca^{2+} ступінь заміщення Na^+ у складі AlgNa буде настільки високим, що робить неможливим утримання речовини $(A^- \cdot B^+)_{x-x} \cdot (A^- \cdot b^+)_{n-x}$ у розчиннику та призводить до видалення її в окрему гідрофобну фазу. Це можливо в зонах, характерних для $St_f \approx 1$. Водночас можливе суттєве зниження вологоутримувальної здатності речовини, що може призвести до вираженого синерезису. За цих умов гіпотетична присутність AlgCa у розчинному стані обумовлюється лише за рахунок наявності у її структурі гідрофільних центрів неіоногенної природи, які не є учасниками комплексоутворення.

Зрозуміло, що технологічною метою хімічної реакції є внутрішнє гелеутворення, яке можливе лише за рахунок певного ступеня заміщення Na^+ речовини n комплексоутворювачем Ca^{2+} речовини m . Результатом цього може бути утворення поліелектролітного комплексу AlgCa з контрольованими структурно-механічними та гідродинамічними властивостями.

Підвищення гідродинамічних властивостей системи може бути досягнуто при аналізі величини гіпотетичного значення St_f , яке характеризує ступінь перетворення речовини $(A \cdot b^+) - n$ у присутності речовини $(B^- \cdot a^+) - m$. Збільшення гідродинамічних властивостей системи аж до розчинення $[(A \cdot B^+)_{x-x} \cdot (A^- \cdot b^+)_{n-x} \cdot (B^+ \cdot a^-)_{m-x}]$ може бути досягнуто для речовини n лише за умови $St_f \ll 1$, тобто коли кінетика реакції зсувається вліво і в системі залишається надлишок компонентів $(A \cdot b^+) - n_0$ незавершеної реакції. Це відповідає зростанню частки фрагментів 2 та 5 (рис. 1.2), тобто гідрофільних

центрів, і зменшенню частки фрагментів 6, тобто нейтралізованих гідрофільних центрів, або кооперативних зв'язків. Водночас вільні сегменти макромолекул поліелектролітів відіграють роль вологоутримувальних центрів та центрів солюбілізації або розчинення системи.

Концентрація полікатіонів ($B^- \cdot a^+$) – m суттєво впливає на асоціацію AlgNa та вологоутримувальну здатність. Їхній вплив буде зводитись у межах певних концентрацій до екранування зарядів вільних фрагментів 5 AlgNa (рис. 1.2а) та виникнення кооперативних гідрофобних зв'язків 6 (рис. 1.2б). Але природа джерела Ca^{2+} буде визначати швидкість структуроутворення, тому що у випадку повільного вивільнення Ca^{2+} (рівняння 1.9) буде знижуватися швидкість гелеутворення. Виникає необхідність проведення аналітичних та експериментальних досліджень, які мають бути обґрунтовані як параметри технологічних систем.

Створення умови $n < m$, тобто введення більших за стехіометричне співвідношення концентрацій Ca^{2+} (рівняння 1.14), призводить до сегрегативного ефекту як результат фазового розширення гелів AlgCa зі зменшенням об'єму гелю та інтенсивному синерезису, оскільки крім екранування гідрофільних аніонних центрів та утворення кооперативних зв'язків на вільних ділянках AlgCa виникає конкуренція між надлишком іонів Ca^{2+} з неаніонними гідрофільними центрами за воду (рис. 1.3).

Результатом є дегідратація полімеру та його висолування. Ефект дегідратації виникає внаслідок перебудови гідрофільних неіонногенних залишків AlgCa, водночас він набуває більш компактної структури (вільна енергія зменшується).

На підставі вищезазначених аналітичних досліджень можна зробити висновок, що формування гелів з трикомпонентної системи «AlgNa – $CaSO_4$ – вода» дозволяє вирішити такі технологічні завдання:

- отримання структури гелю із заданими властивостями і вологоємністю;
- отримання загущеної системи;
- отримання харчових продуктів у вигляді синергуючих гідрогелів як наслідок дегідратації системи в технологічному процесі.

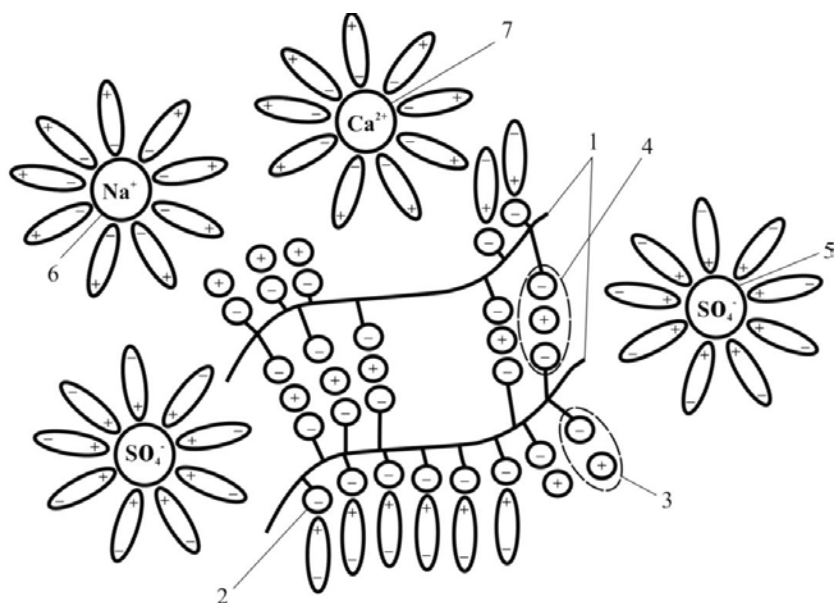


Рисунок 1.3 - Модель структури гелю AlgCa

1 - ланцюги молекул AlgNa; 2 - гідратовані неіоногенні гідрофільні центри молекули AlgNa; 3 - іоногенні заміщені центри AlgNa; 4 - кооперативні зв'язки - сольові (кальцієві) містки; 5 - протіюни SO₄²⁻; 6 - протіюни Na⁺; 7 - іони Ca²⁺

Водночас, враховуючи вплив співвідношення $n:m$ та концентрацій n та m на властивості гелів, обґрунтовано виникає необхідність установлення стехіометричного співвідношення n та m , базової концентрації AlgNa у технологічній системі, яка відповідає утворенню структури гелю із заданими структурно-механічними властивостями. Крім того, необхідною умовою є обґрунтування концентрації речовини n у рецептурі, ступінь заміщення якої $St_f = n_i/n_0$ забезпечує швидкість утворення гелю, повноту розчинення солі CaSO₄ та необхідні гідродинамічні властивості кінцевого продукту.

Наведений аналітичний підхід дозволяє визначити експериментальні дослідження та спрогнозувати результати за технологічними характеристиками структурованої системи, що отримується.

1.1.3 Закономірності структуроутворення системи «AlgNa – CaSO₄ – вода» під впливом технологічних чинників

При аналізі отриманих аналітичних даних очевидно, що технологічні властивості задекларованого в межах інноваційного задуму реструктурованого продукту, особливо його структурно-механічні характеристики та здатність утримувати чи виділяти воду, будуть залежати від повноти реалізації хімічного потенціалу складових технологічної системи. Це може бути досягнуто лише шляхом визначення стехіометричного співвідношення реагуючих компонентів, тобто, згідно з аналітичною моделлю, n до m (підрозділ 1.2), концентрації AlgNa та перерахунку на масове (концентраційне) відношення AlgNa до CaSO₄, які мають бути зафіксовані в рецептурі і визначати швидкість гелеутворення та гідродинамічні характеристики гелю.

Установлено, що закономірності структуроутворення системи «AlgNa – CaSO₄ – вода» залежать від стехіометричного співвідношення реагуючих компонентів, їхньої вагової та масової концентрації, наявності інших рецептурних компонентів, здатних впливати на структурно-механічні показники структурованих систем.

Згідно з аналітичними дослідженнями діапазон масових концентрацій AlgNa та CaSO₄ в системі може бути різний, але, з хімічної точки зору, він має знаходитись у межах реалізації хімічного потенціалу складових, що в аналітичній моделі описується рівняннями (1.13...1.14), з яких впливають умови стехіометричної рівноваги. Визначення умов стехіометричної рівноваги в масових частках дозволяє зафіксувати співвідношення AlgNa та CaSO₄ в рецептурі як параметр отримання гелеподібної структури продукту.

При визначенні співвідношення n до m використано залежності (1.2...1.3) та дані рис. 1.1, згідно з якими кількість іонів Ca²⁺ у розчині визначається за величиною іонного потенціалу і прямо пропорційна концентрації розчинної солі кальцію, що в загальному плані можна описати рівнянням:

$$EPC = f [Ca^{2+}], \quad (1.15)$$

де EPC – електрорухома сила, мВ.

На рис. 1.4 наведено залежність EPC систем від масової концентрації розчинної солі $CaCl_2$ та малорозчинної солі $CaSO_4$.

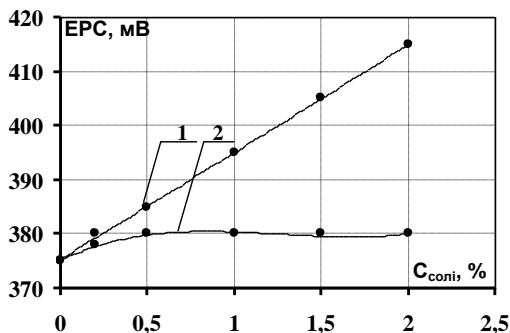


Рисунок 1.4 – Залежність EPC систем від масової концентрації солі
1 – $CaCl_2$; 2 – $CaSO_4$

З рис. 1.4 видно, що в межах концентрацій 0,1...2,0 % крива 1 має лінійний характер. Це дозволяє в модельному експерименті кількісно визначити концентрацію солі згідно з отриманим значенням EPC . Для малорозчинної солі $CaSO_4$ крива 2 показує прогнозовану зону насичення (рівняння 1.5). Характер кривої свідчить, що прямим методом оцінити та кількісно визначити концентрацію $CaSO_4$ у системі неможливо. Інший спосіб – перерахунок кількості іонів Ca^{2+} у складі $CaSO_4$ до кількості іонів Ca^{2+} у складі $CaCl_2$, або шляхом визначення та порівняння структурно-механічних властивостей модельних систем на основі AlgNa у присутності визначених концентрацій Ca^{2+} , яке можна представити так:

$$E_{np} = f [AlgCa]; ([AlgNa] = const; [Ca^{2+}] = const), \quad (1.16)$$

де E_{np} – модуль пружності гелю AlgCa, Па.

З огляду на дані рис. 1.1 очевидно, що певний за концентрацією іонів Ca^{2+} розчин солі можна кількісно перевести у нову нерозчинну сіль, враховуючи, що за стехіометричного співвідношення EPC розчину з відомою концентрацією розчинної солі буде характеризуватися постійними значеннями.

На рис. 1.5 наведена динаміка зміни ЕРС розчину CaCl_2 ($\text{CCaCl}_2 = 1,32\% \text{ V} = 100 \text{ мл}$) за кількісним титруванням розчинами AlgNa фіксованого об'єму.

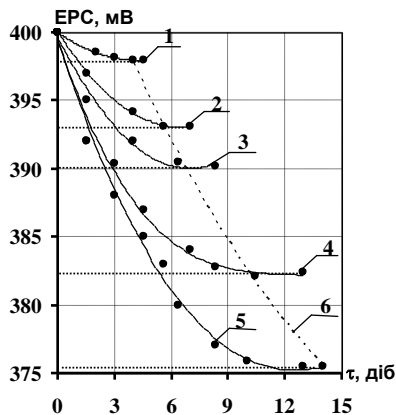


Рисунок 1.5 – Динаміка зміни ЕРС розчинів CaCl_2 (1,32 %) за концентрації AlgNa , %

1, 2, 3, 4 – 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 відповідно (за умови $n < m$);
5 – 9,9 (за умови $n = m$); 6 – гіпотетична крива стехіометрії

Аналіз отриманих даних свідчить, що криві 1...5 мають затухаючий характер. Це пояснюється зменшенням хімічного потенціалу (з наступним вичерпанням) системи і, як результат, здатності зв'язувати іони Ca^{2+} . Екстраполяція кривих за їхніх незмінних значень на вісь ординат для кожної дослідної концентрації дозволяє графічно розрахувати співвідношення $[\text{Alg}^-]$ до $[\text{Ca}^{2+}]$, що відповідає умовам вичерпаного хімічного потенціалу реакції і досягнення стехіометричної рівноваги.

Титрування розчину CaCl_2 розчинами AlgNa в інтервалі концентрацій 1,0...9,9 % дозволило встановити стехіометричне співвідношення масових концентрації AlgNa до концентрації CaCl_2 , яке складає як 6:0,8 (г/г) або 6:0,288 Ca^{2+} (г/г), що являється обов'язковою умовою при отриманні двокомпонентної системи « AlgCa – вода» із заданими гідродинамічними властивостями (підрозділ 3.2). Зрозуміло, що з огляду на реакцію (1.8) така кількість іонів Ca^{2+}

необхідна для іншої обраної солі, зокрема для CaSO_4 , що при складанні рецептури диктує необхідність перерахунку. Крива 6 описує закономірності динаміки досягнення стехіометричної рівноваги з хімічно врівноваженою кількістю Ca^{2+} за концентрації AlgNa 1,0...9,9 %. Аналіз інтегральної кривої 6 свідчить, що в процесі досягнення стехіометричної рівноваги за вищезазначених концентрацій AlgNa система характеризується затухаючим характером, що свідчить про погіршення динаміки виведення іонів Ca^{2+} із розчину при наближенні до точки рівноваги, а з іншого боку, диктує необхідність вивчення впливу концентрації AlgNa на швидкість гелеутворення.

Утім, джерело Ca^{2+} за умови $\text{pH} = \text{const}$ не має значення, а кількість солі в рецептурі вираховується лише за вмістом іонів Ca^{2+} . У табл. 1.3 представлено перерахунок іонів Ca^{2+} у складі CaCl_2 та малорозчинної солі CaSO_4 , що дає змогу обґрунтувати параметри отримання гелеподібної структури.

Таблиця 1.3 – Експериментальні розрахунки відповідності ЕРС концентрації солей

Малорозчинна сіль CaSO_4			Розчинна сіль CaCl_2		
Масова концентрація, %	ЕРС, мВ	Концентрація Ca^{2+} , %	Концентрація, %	ЕРС, мВ	Концентрація Ca^{2+} , %
1	2	3	4	5	6
0,1	377	0,029	0,1	380	0,036
0,2	380	0,058	0,2	382	0,072
0,3	380	0,088	0,3	385	0,108
0,4	380	0,117	0,4	387	0,144
0,5	380	0,146	0,5	388	0,180
0,6	380	0,176	0,6	390	0,216
0,7	380	0,25	0,7	391	0,252
0,8	380	0,235	0,8	393	0,288
0,9	380	0,264	0,9	394	0,324
1,0	380	0,293	1,0	396	0,360
1,1	380	0,323	1,1	397	0,396
1,2	380	0,352	1,2	399	0,432
1,3	380	0,382	1,3	400	0,468

Закінчення таблиці 1.3

1	2	3	4	5	6
1,4	380	0,411	1,4	402	0,504
1,5	380	0,440	1,5	403	0,540
1,6	380	0,470	1,6	405	0,576
1,7	380	0,499	1,7	406	0,612
1,8	380	0,529	1,8	408	0,648
1,9	380	0,558	1,9	409	0,684
2,0	380	0,587	2,0	412	0,720

Обчислювальна обробка отриманих результатів щодо стехіометричної рівноваги в межах залежності $EPC = f[Ca^{2+}]$ та перерахунок кількості водорозчинної солі $CaCl_2$ до кількості малорозчинної солі $CaSO_4$ дозволили розрахувати та побудувати криву стехіометричної рівноваги $C_{CaSO_4} = C_{AlgNa}$ (рис. 1.6).

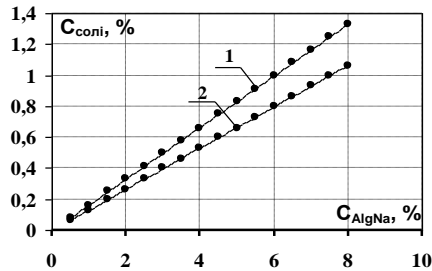


Рисунок 1.6 – Криві стехіометричної рівноваги рецептурних компонентів $AlgNa$ та солі

1 – $CaSO_4$; 2 – $CaCl_2$ (співвідношення $[AlgNa] : [Ca^{2+}]$ складає 6 : 0,288 (г/г))

Це дозволяє розрахувати склад рецептурної суміші для структурування напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць за обґрунтованої концентрації $AlgNa$.

На рис. 1.7 наведено залежність модуля пружності гелів $AlgCa$ після завершення процесу структуроутворення за відповідних стехіометричних кількостей Ca^{2+} та відповідних їм кількостей масових концентрацій солей $CaCl_2$ і $CaSO_4$. Збіжність значень E_{np} за однакових концентрацій Ca^{2+} , але з різних джерел Ca^{2+} , а також наявність

для всіх концентрацій відповідних кутів похилу α та α_1 свідчить про практичну адекватність розрахунку структурування систем.

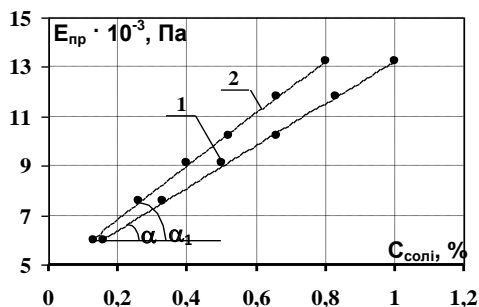


Рисунок 1.7 – Залежність модуля пружності ($E_{пр}$) гелів AlgCa від концентрації солі, %

1 – CaSO₄; 2 – CaCl₂ (співвідношення [AlgNa] : [Ca²⁺] складає 6 : 0,288 (г/г))

Наявність калібрувальної кривої дозволяє розрахувати рецептуру напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць за обґрунтовано вибраної концентрації AlgCa та спрогнозувати технологічні властивості структурованої системи, що дуже важливо з погляду практичної реалізації розробленої технології.

Аналітичне дослідження модельної системи «AlgNa – CaSO₄ – вода» (підрозділ 1.2) та експериментальні дослідження на адекватність свідчать, що за умови закріпленого як параметр співвідношення AlgNa:CaSO₄ як 6:1 (г/г) можна отримати безмежний ряд іотропних гелів з постійним співвідношенням n до m та прогнозованими показниками вологостримувальної здатності, але з різними структурно-механічними характеристиками, що насамперед визначається концентрацією гелеутворювача.

Експериментальні дослідження залежності пружних властивостей іотропних гелів від концентрації AlgCa (рис. 1.7) дозволили встановити закономірності зміни структурно-механічних властивостей гелів, що являється експериментальним підґрунтям для визначення раціональних параметрів отримання напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць.

Аналіз залежності свідчить, що в межах дослідних концентрацій AlgNa 1,0...9,9 % введення відповідних достехіометричних

та стехіометричних кількостей CaSO_4 призводить до монотонного зростання пружних властивостей гелів, які описуються закономірністю $y = x \cdot \sin x$ (рис. 1.7), що підтверджує можливість отримання гелів, різних за текстурою. Зрозуміло, що темпи гелеутворення різні і можуть бути представлені часовим рядом від 12 годин (за концентрації $\text{AlgNa} = 1,0 \%$) до 14 діб (за концентрації $\text{AlgNa} = 9,9 \%$) (рис. 1.5).

За умови $n < m$, тобто надстехіометричних концентрацій CaSO_4 , можна прогнозувати зростання темпів гелеутворення, але при цьому суттєво і непрогнозовано може зростати вологовидільна здатність систем, що робить неможливим отримання напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць із заданими властивостями.

З огляду на методологічні труднощі щодо визначення структурно-механічних властивостей печериць, що стало передумовою для обґрунтування реологічних чи текстурних показників нового продукту та його технологічних показників, проведено співставлення за структурно-механічними властивостями модельних систем на основі AlgNa та термооброблених грибів шляхом їх penetрації з наступним переведенням отриманих величин penetрації в показники пружності іотропних гелів та відповідних йому значень penetрації термооброблених шляпок печериць. На рис. 1.8 представлено відповідність модуля пружності гелів AlgCa ($n = m$, $1,0 \% \leq C_{\text{AlgCa}} \leq 9,9 \%$) показникам величини penetрації (γ).

Термообробку підготовлених печериць проводили за співвідношення печериці : вода як 1:2 й температури 98...100 °C. Обрані як матеріал для дослідження печериці відповідали тим, що поступають до промислової переробки, і таким вимогам: за діаметром шляпки гриби згруповані в підгрупи 0,025...0,05 м; шляпка гриба не розкрита ($d = 0,025...0,04$ м) або частково розкрита чи розкрита, тобто зі зниженими товарознавчими характеристиками ($d = 0,045...0,05$ м), щільна; товщина плодового тіла на зрізі складає 0,01...0,015 м.

Динаміку величини penetрації печериць за різних параметрів термообробки наведено на рисунку 1.9.

Характеристика текстурних показників грибної сировини визначалась експертами, які через кожних $2 \cdot 60^2$ с термообробки

проводили визначення органолептичних показників шляпок гриба. Одночасно шляхом penetрації визначали пружні характеристики сировини.

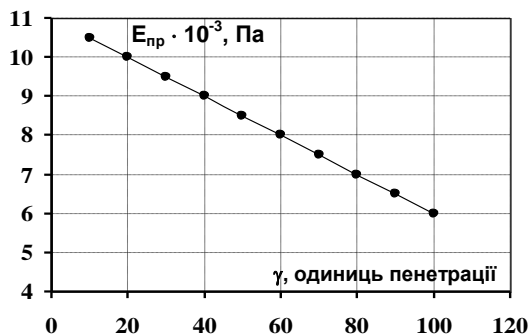


Рисунок 1.8 – Відповідність модуля пружності ($E_{пр}$) гелів AlgCa показникам величини penetрації

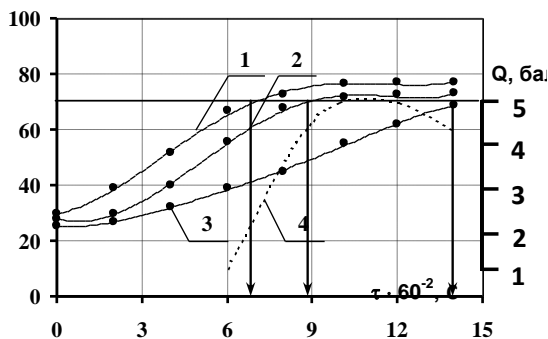


Рисунок 1.9 – Динаміка величини penetрації шляпок печериць (γ) та залежність органолептичних показників (σ) печериць від тривалості термообробки за діаметра шляпок, м
 1, 2, 3 – 0,025...0,03; 0,031...0,04; 0,041...0,05 відповідно;
 4 – крива сенсорної оцінки

Органолептичною експертизою встановлено, що за структурно-механічними ознаками високими показниками характеризуються печериці, які піддавались термообробці протягом $\geq 12,0 \cdot 60^2 \text{ c}$

(діаметр шляпки $\geq 0,041 \dots 0,05$ м) та $(7,0 \dots 11,0) \cdot 60^2$ с (діаметр шляпки $0,031 \dots 0,04$ м), величина penetрації яких дорівнює $55 \dots 70$ одиниць penetрації. Перерахунок отриманих значень величини penetрації (рис. 1.8) дозволив визначити відповідність модуля пружності структурованих систем на основі AlgNa – $(7,5 \dots 8,5) \cdot 10^3$ Па, що відповідає концентрації AlgCa в системі $1,5 \dots 2,5$ %.

Враховуючи, що за умови $n < m$ гелі AlgCa характеризуються вираженим синерезисом і не можуть бути прийняті як модельний зразок, а за умови $n = m$ процес характеризується тривалим часом структурування, доцільне корегування співвідношення рецептурних компонентів за рахунок збільшення концентрації AlgNa в системі за фіксованих концентрацій AlgCa. Такий підхід сприяє виникненню технологічної моделі, описаної в підрозділі (1.2) (рис. 1.2), та являється раціональним з технологічного погляду.

На рис. 1.10 представлена залежність модуля пружності дослідних систем від концентрації AlgNa, за умови, що концентрація всіх форм та станів AlgNa в дослідних системах відповідає умові $n : m$ як $12 : 1$ (г/г), тобто з погляду стехіометричних співвідношень концентрація AlgNa перевищує розрахункову стехіометрію приблизно у 2 рази.

У результаті отриманих даних встановлено, що за структурно-механічними показниками раціональними концентраціями в технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць є концентрації AlgNa $3,0 \dots 5,0$ % за відповідної масової концентрації CaSO_4 $0,25 \dots 0,40$ %.

Варто зазначити, що для систем за стехіометричного співвідношення характерна вологовидільна здатність, що відповідає умовам рівняння (1.3) і може бути скорегована відносним зростанням частки речовини n до суми речовин $[(m-a) + a]$. Водночас справедливості такого твердження виходить із аналізу структурування модельних систем (рис. 1.2, 1.3). Тому отримані дані та обрані концентрації підлягають додатковому обґрунтуванню з погляду вологоутримувальної здатності гелів AlgCa (підрозділ 1.3.4).

Аналітичне дослідження отриманих результатів щодо визначення стехіометричного співвідношення рецептурних компонентів свідчить, що гіпотетична крива стехіометричної рівноваги

(рис. 1.5, крива б) пов'язана з динамікою структуроутворення і має складний нелінійний характер, тренд якої показує, що при збільшенні концентрації AlgNa в системі динаміка досягнення стану рівноваги системи «AlgNa – CaCl₂ – вода» суттєво уповільнюється. Крім того, використання малорозчинної солі CaSO₄ істотно впливає не тільки на динаміку гелеутворення, а й на структурно-механічні та органолептичні показники структурованих продуктів.

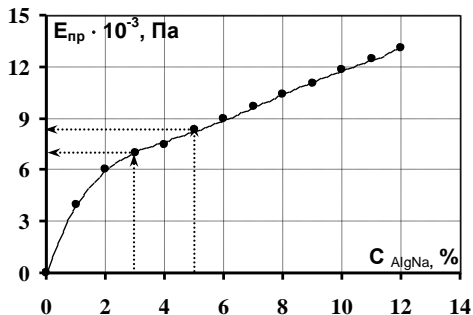


Рисунок 1.10 – Залежність модуля пружності структурованих систем (E_{пр}) від концентрації AlgNa
(співвідношення AlgNa : CaSO₄ складає 12 : 1)

Аналіз даних рис. 1.5 свідчить, що рівновага дослідних систем з погляду повноти хімічної реакції, а значить, і структуроутворення досягається з різними темпами. Визначені темпи структуроутворення за умови $n = m$, які для всіх дослідних концентрацій забезпечують як повноту реакції, так і структуроутворення, характеризуються величинами, які не можуть бути покладено в основу реалізації інновації. З рис. 1.11 видно, що за обґрунтованих концентрацій AlgCa 1,5...2,5 % (за умови $n = m$) структуроутворення завершується в інтервалі 4...10 діб, що недоцільно у визначенні параметрів технологічного процесу. Водночас аналітичні дослідження (підрозділ 1.2) свідчать, що зі зростанням співвідношення $n : m$ темпи реакції також зростають, що може бути використано при інтенсифікації технологічного процесу.

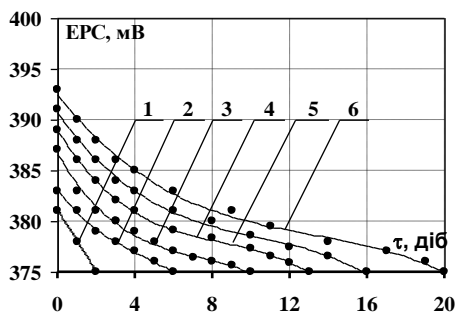


Рисунок 1.11 – Динаміка зміни ЕРС систем (водних дисперсій CaSO₄) за концентрації AlgNa, %
 1, 2, 3, 4, 5, 6 – 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 відповідно
 (співвідношення AlgNa : CaSO₄ складає 6 : 1)

Визначення закономірностей структуроутворення дослідних систем від концентрації AlgNa проводили за таких причин:

- неможливість рівномірного розподілу CaSO₄ в розчині AlgNa, що не дає змогу спрогнозувати співвідношення солі та AlgNa, тобто величини n до m , в кожному окремому нескінченно малому об'ємі технологічної системи. Тому можна передбачити, що в реальній технологічній системі в кожному об'ємі та в певний момент часу буде своя динаміка гелеутворення;

- важливим при виробництві напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць є повне розчинення CaSO₄: це реалізується за умов співвідношення $n = m$ (г/г) та $n > m$, що в практичному плані досягти дуже важко, а в реальній технологічній системі виникнення технологічних мікрооб'ємів, де $n < m$, імовірно. Необхідно обґрунтувати додаткові заходи, які б запобігали існуванню таких випадків у зрівноваженій структурованій системі, серед яких найефективнішим є контрольоване збільшення концентрації AlgNa.

Експериментально визначено динаміку досягнення рівноваги системи «AlgNa – CaSO₄ – вода» при постійному співвідношенні рецептурних компонентів 6:1 (рис. 1.11) та 12:1 (рис. 1.12) в інтервалі концентрацій AlgNa 1,0...6,0 %.

Стан речовин оцінювали за динамікою зміни ЕРС для дослідних співвідношень та узагальненою динамікою досягнення умови ЕРС

постійних значень. Установлено вплив зростання відносної концентрації AlgNa за загальної умови $1 \leq n_{екс} / n_{ст} \leq 2$ для інтервалу концентрацій AlgNa 1,0...6,0 % ($n_{екс}$, $n_{ст}$ – експериментальна та стехіометрична концентрації).

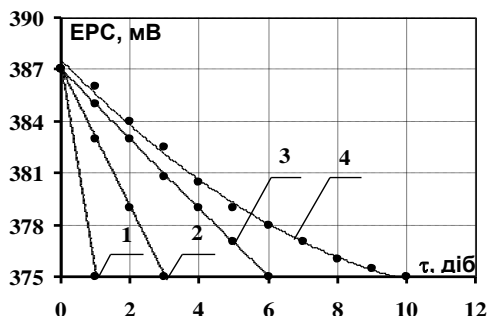


Рисунок 1.12 – Динаміка зміни ЕРС систем (дисперсій CaSO₄) за концентрації AlgNa 3,0 % та масового співвідношення, %
 1, 2, 3, 4 – 12:1; 10:1; 8:1; 6:1 відповідно

На рис. 1.12 наведено динаміку гелеутворення структурованих систем на основі 3,0 %-го розчину AlgNa та за умови присутності у системі солі CaSO₄ в інтервалі концентрацій 0,25...0,5 мас. %.

Моніторинг отриманих значень ЕРС свідчить, що зі зростанням відносної концентрації AlgNa в 1,5 раза швидкість гелеутворення зростає в 3,3 раза, а в 2 рази – у 20 разів, при цьому концентрація AlgCa (за концентрації AlgNa 3,0 %) складає 1,5 мас. %, а модуль пружності $7,5 \cdot 10^3$ Па (рис. 1.10), який відповідає мінімально необхідному модулю для імітації структури термооброблених печериць (рис. 1.9).

Можна зробити висновок, що визначені концентрації AlgNa 3,0 % та CaSO₄ 0,25 мас. % являються обґрунтованими та можуть бути зафіксовані як параметри рецептурного складу нової продукції. Тривалість структуроутворення складає $(10...12) \cdot 60^2$ с, що з практичного погляду є обов'язковим в технологічному процесі отримання напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць.

Підтвердженням щодо зростання кінетики гелеутворення за обраних та обґрунтованих співвідношень є дослідження показника світлопропускання (T) дослідних технологічних систем. Зважаючи на те, що CaSO_4 – малорозчинна сіль, при диспергуванні її в розчині AlgNa вона буде мати вигляд суспензії і створювати максимально мутне середовище, за умови забезпечення седиментаційної стійкості CaSO_4 в розчині AlgNa .

Для забезпечення седиментаційної стійкості малорозчинної солі CaSO_4 досліджено фракційний склад CaSO_4 . Відповідно до отриманих результатів можна констатувати, що зразки CaSO_4 (з погляду класифікаційних ознак) є грубодисперсними системами, середній ефективний радіус ($R_{\text{еф}}$) часточок яких складає $7,5 \cdot 10^{-6}$ м (зразок 1) та $4,1 \cdot 10^{-6}$ м (зразок 2) відповідно. Водночас варто зазначити, що як зразок 1, так і зразок 2 за розмірними характеристиками часточок є полідисперсними системами.

У табл. 1.4 наведено фракційний склад малорозчинної солі CaSO_4 до і після просіювання.

Так, для зразка 1 частка дрібнодисперсної фракції ($R_{\text{еф}} \leq 1,5 \cdot 10^{-6}$) складає 0,3%; середньодисперсної фракції ($1,5 \cdot 10^{-6} < R_{\text{еф}} < 7,5 \cdot 10^{-6}$) – 86,7%; крупнодисперсної фракції ($R_{\text{еф}} \geq 7,5 \cdot 10^{-6}$) – 13,0%.

Таблиця 1.4 – Фракційний склад CaSO_4

$R_{\text{еф}}$ фракції, м	Зразок 1 до просіювання		Зразок 2 після просіювання	
	$R_{\text{еф}}$, м	Вміст, %	$R_{\text{еф}}$, м	Вміст, %
$R_{\text{еф}} \geq 45 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	–
$15 \cdot 10^{-6} < R_{\text{еф}} < 45 \cdot 10^{-6}$	$45 \cdot 10^{-6}$	5,2	$45 \cdot 10^{-6}$	–
$7,5 \cdot 10^{-6} < R_{\text{еф}} < 15 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$	7,8	$15 \cdot 10^{-6}$	10,3
$3 \cdot 10^{-6} < R_{\text{еф}} < 7,5 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	31,5	$7,5 \cdot 10^{-6}$	12,0
$1,5 \cdot 10^{-6} < R_{\text{еф}} < 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	55,2	$3 \cdot 10^{-6}$	36,2
$R_{\text{еф}} \leq 1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,3	$1,5 \cdot 10^{-6}$	41,5
$R_{\text{еф.ср.}}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	100,0	$4,1 \cdot 10^{-6}$	100,0

Просіювання CaSO_4 (зразок 2) призводить до перерозподілу фракцій. Видно, що у складі зразка 2 повністю відсутня крупнодисперсна фракція з $R_{\text{еф}} \geq 45 \cdot 10^{-6}$ м, значно зросла (з 0,3% до 41,5%) частка дрібнодисперсної фракції, вміст середньодисперсної фракції складає 48,2%.

Експериментально визначено, що розмірні характеристики часточок CaSO_4 до ($R_{\text{еф}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ м) та після ($R_{\text{еф}} = 4,1 \cdot 10^{-6}$ м) просіювання відрізняються одна від одної; просіювання призводить до зменшення розмірних характеристик часточок у 1,8 раза. Для забезпечення рівномірності розподілу CaSO_4 за всім об'ємом дослідних систем визнано доцільним регулювання в'язкості розчинів шляхом використання загусників, не споріднених з комплексоутворювачем. У межах цього дослідження обрано ксантанову камедь (рис. 1.13).

Аналіз даних рис. 1.13 свідчить, що концентрація ксантану 0,5 % забезпечує в'язкість системи $0,30 \cdot 10^3$ Па · с, що близько до в'язкості модельної системи на основі AlgNa – $0,20 \cdot 10^3$ Па · с.

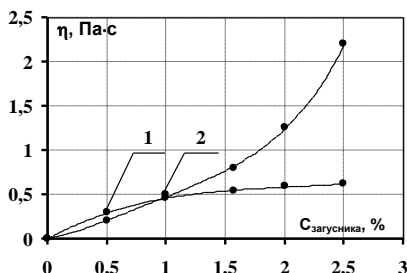


Рисунок 1.13 – Залежність в'язкості розчинів від концентрації, %
1 – ксантан; 2 – AlgNa

Визначення раціональної концентрації ксантану, що забезпечує седиментаційну стійкість CaSO_4 , здійснювали на підставі експериментальних даних з дослідження світлопропускання розчинів ксантану (рис. 1.14).

З графіка видно, що за обраних концентрацій ксантану 0,1...0,2 % седиментаційна стійкість характеризується різною динамікою. Загальною тенденцією є незначне зменшення значень світлопропускання з $99,9 \pm 0,1$ % до $98,7 \pm 0,1$ % (крива 1) та $99,5 \pm 0,1$ % (крива 2). Очевидно, що за концентрації ксантану $\geq 0,3$ %, а згідно з рис. 1.13, концентрації AlgNa $\geq 0,2$ % та розмірними характеристиками дисперсної фази CaSO_4 $3,0 \cdot 10^{-6} \leq R_{\text{еф}} \leq 4,5 \cdot 10^{-6}$ дослідна система буде характеризуватися седиментаційною стійкістю, що дозволяє вважати розподіл часточок солі рівномірним.

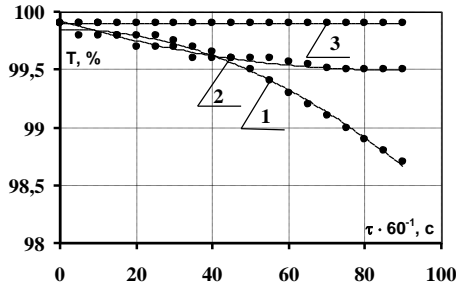


Рисунок 1.14 – Динаміка світлопропускання розчинів ксантану за вмісту CaSO_4 1,0 % та концентрації ксантану, %
1, 2, 3 – 0,1 ; 0,2; 0,3 відповідно

Ось чому зафіксована за концентрації AlgNa 3,0 % ($\eta_{\text{AlgNa}} = 2,76 \text{ Па} \cdot \text{с} \gg \eta_{\text{ксантану}} = 0,78 \text{ Па} \cdot \text{с}$) величина світлопропускання не залежить від седиментації. З огляду на умови рівняння (1.3) та $n \geq t$ очевидно, що темпи переходу CaSO_4 в іонний стан, а значить, і темпи гелеутворення можуть бути оцінені за зміною коефіцієнта світлопропускання (мутності).

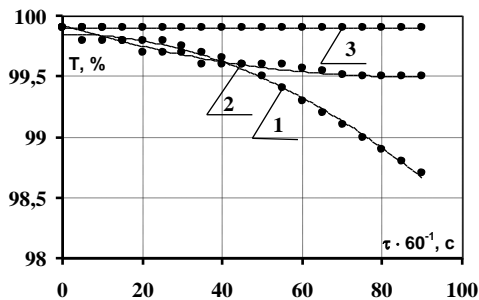


Рисунок 1.15 – Динаміка світлопропускання розчину AlgNa та структурованих систем на його основі за концентрації AlgNa 3,0 % та концентрації CaSO_4 , %
1, 2, 3, 4, 5, 6 – 0; 0,27; 0,40; 0,54; 0,67; 0,81 відповідно

На рис. 1.15 наведена динаміка світлопропускання технологічної системи «AlgNa – CaSO_4 – вода» (криві 2...6) проти контролю, яким обрана система «AlgNa – вода» (крива 1), де коефіцієнт

світлопропускання прийнято за 100 %. Із аналізу даних видно, що в початковий період ($\tau = 0$) коефіцієнт світлопропускання (протилежно) пропорційний концентрації CaSO_4 ; він зменшується проти контролю при зростанні масової концентрації солі до 0,40 мас. % та 0,81 мас. % в 1,6 та 20 разів відповідно. З плином часу величина світлопропускання зростає, що свідчить про фазовий перехід нерозчинної фракції солі в розчин, але темпи переходу залежать від співвідношення масових концентрацій AlgNa та CaSO_4 . За співвідношення 11,1 : 1 та 7,4 : 1, що адекватне співвідношенню 12 : 1,08 та 12 : 1,62, криві динаміки світлопропускання характеризуються нелінійністю і фазовий перехід завершується через $12 \cdot 60^2$ с та $(4,2 \cdot 24) \cdot 60^2$ с відповідно.

Темпи зростання для величини світлопропускання для менших співвідношень рецептурних компонентів значно зменшуються і для близько стехіометричного співвідношення 6 : 1 фазовий перехід завершується через 10 діб, що з погляду реалізації технологічного процесу недоцільно. Це підтверджує, що тривалість гелеутворення визначається передусім надлишковою концентрацією AlgNa , регулювання якої за сталих обґрунтованих концентрацій AlgCa може використовуватися як параметр технологічного процесу, а саме як визначення часу структуроутворення, і може бути кореговано в широких діапазонах.

1.1.4 Розробка принципової технологічної схеми виробництва структурованих систем на основі AlgNa та CaSO_4

Узагальнення аналітичних та експериментальних досліджень з обґрунтування технологічних параметрів виробництва напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць дозволило визначити раціональні параметри їхнього виробництва у частині рецептурного складу і режимів окремих технологічних операцій (табл. 1.5) та розробити принципову технологічну схему їхнього виробництва (рис. 1.16).

Принципову технологічну схему отримання структурної основи з використанням AlgNa та CaSO_4 і напівфабрикатів реструктурованих на їх основі представлено як цілісну систему, у межах якої виділено підсистеми - C_1 , C_2 , В, А, функціонування яких спрямовано

на отримання вихідного результату функціонування системи – утворення реструктурованих продуктів. Мету функціонування окремих підсистем наведено в табл. 1.6.

Таблиця 1.5 – Раціональні параметри отримання реструктурованих продуктів

Найменування параметра	Одиниці вимірювання	Межові значення
Концентрація AlgNa	%	3,0...5,0
Концентрація CaSO ₄	%	0,25...0,4
Розмірні характеристики CaSO ₄	× 10 ⁻⁶ м	3,5...4,5
Співвідношення AlgNa : CaSO ₄	мас. %	12 : 1
В'язкість розчину AlgNa	Па · с	2,7...4,3
Тривалість формування	× 60 ² с	1...2
Температура структуроутворення	°С	2...6
Тривалість структуроутворення	× 60 ² с	10...12

Таблиця 1.6 – Структура технологічної системи та мета функціонування її складових частин

Позначення підсистеми	Найменування підсистеми	Мета функціонування підсистеми
A	Утворення НРП	Отримання НРП, що характеризується цілісною структурою із заданими властивостями та складом
B	Утворення структурної основи НРП	Отримання структурної основи НРП (гелю AlgCa) з прогнозованими показниками якості та безпечності
C ₁	Утворення розчину AlgNa	Отримання розчину AlgNa, здатність якого до іотропного гелюутворення забезпечує формування пружної текстури виробу
C ₂	Утворення суспензії CaSO ₄	Отримання рецептурної суміші, що містить визначену кількість іонів Ca ²⁺

У межах підсистеми C₁ отримують розчин AlgNa шляхом диспергування визначеної кількості гідроколоїду у воді та витримання до повного його розчинення. Визначено, що отримання

реструктурованих продуктів із заданими пружними властивостями ($E_{np} = 7,5 \dots 8,5$ Па) можливе за умови використання AlgNa в інтервалі концентрацій 3,0...5,0 % (підрозділ 1.3.2). З метою активації функціонально-технологічних властивостей AlgNa його розчиняють у підготовленій воді питній, що супроводжується підвищенням в'язкості внаслідок його необмеженого набрякання.

Підсистема C_2 передбачає отримання рецептурної суміші, що містить визначену кількість іонів Ca^{2+} , яка розраховується залежно від концентрації AlgNa з метою забезпечення у системі співвідношення рецептурних компонентів AlgNa : $CaSO_4$ як 12 : 1 (підрозділ 1.3.3). Малорозчинну сіль $CaSO_4$ перемішують у мінімальній кількості воді питної підготовленої, результатом чого є отримання суспензії $CaSO_4$. Установлено, що концентрація солі 0,25...0,40 % є достатньою для забезпечення необхідних структурно-механічних та фізико-хімічних показників напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць.

Підсистема В реалізується шляхом виконання послідовних технологічних операцій, а саме перемішування до рівномірного розподілення вищезазначених рецептурних компонентів, формування отриманої рецептурної суміші ($(1 \dots 2) \cdot 60^2$ с) та структурування дослідної системи (отримання гелю AlgCa). Етап структурування проводиться за температури 18...20 °C протягом $(10 \dots 12) \cdot 60^2$ с. Обґрунтування умов та часу структуроутворення відображено в підрозділі 1.3.

Результатом функціонування підсистем C_1 , C_2 , В є отримання кінцевого продукту – напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць (підсистема А), які характеризуються заданими органолептичними, стабільними фізико-хімічними властивостями, показниками якості та безпечності протягом установлених строків зберігання.

Отже, наведені системні дослідження гелеутворення систем «AlgNa – $CaSO_4$ – вода» дозволили встановити закономірності фазових перетворень AlgNa та малорозчинної солі $CaSO_4$ з отриманням гелів AlgCa, визначити роль і взаємозв'язок рецептурних компонентів гелеутворюючої системи та умови отримання гелів без вираженого синерезису. Це дозволяє реалізувати метод внутрішнього гелеутворення в технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць.

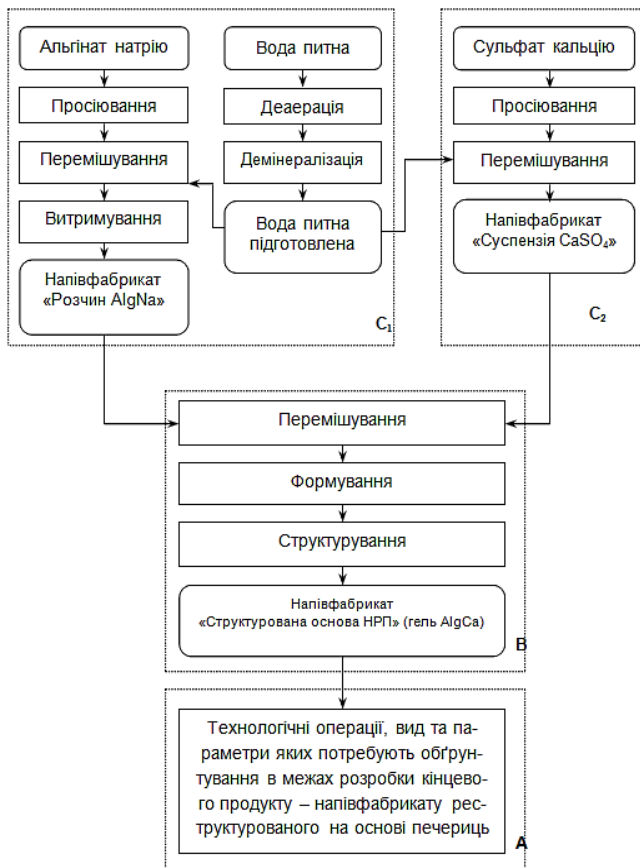


Рисунок 1.16 - Принципова технологічна схема отримання структурної основи з використанням системи «AlgNa - CaSO₄ - вода» і напівфабрикатів реструктурованих на її основі (A, B, C₁, C₂ - підсистеми)

Визначено закономірності структуроутворення системи «AlgNa - CaSO₄ - вода» та доведено, що умови розчинення малорозчинної солі CaSO₄, швидкість гелеутворення залежать як від концентрації AlgNa, так і співвідношення AlgNa : CaSO₄.

Дослідженнями динаміки світлопропускання гелів AlgCa та їх структурно-механічних властивостей експериментально

доведено, що збільшення співвідношення AlgNa : CaSO₄ з 6:1 до 12:1 (г/г) призводить до зростання швидкості гелеутворення у 20 разів, що дозволяє суттєво інтенсифікувати технологічний процес виробництва напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць. Науково спрогнозовано та експериментально досліджено властивості гелю AlgCa в розчині AlgNa, що характеризується високими значеннями вологоутримувальної здатності.

Дослідженнями електрорухомої сили іонних розчинів модельних систем, що містять CaSO₄, встановлено стехіометричне співвідношення AlgNa та CaSO₄, яке складає 6:1 (г/г), побудовано криві стехіометричної рівноваги в інтервалі концентрацій AlgNa 1,0...6,0 %. Встановлено, що за співвідношення AlgNa : CaSO₄ як 12:1 (г/г), концентрація AlgNa 3,0...5,0 % та масова концентрація CaSO₄ 0,25...0,40 % забезпечує в системі вміст AlgCa 1,5...2,5 % з модулем пружності $(7,5...8,5) \cdot 10^3$ Па, що відповідає структурно-механічним показникам термооброблених печериць.

Як параметр технології напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць визначено та науково обґрунтовано тривалість гелеутворення, яка складає $(10...12) \cdot 60^2$ с.

Визначено, що вологоутримувальна здатність гелів AlgCa з модулем пружності $(7,5...8,5) \cdot 10^3$ Па складає не менше 72,0 %, що забезпечує реструктурованим продуктам високі органолептичні показники. Визначено раціональні параметри отримання структурованих систем з використанням AlgNa і CaSO₄ та напівфабрикатів на їх основі, розроблено принципову технологічну схему їхнього виробництва.

1.2 Наукове обґрунтування технології реструктурованих продуктів на основі рибної сировини

1.2.1 Визначення інноваційної стратегії розробки реструктурованих рибних напівфабрикатів, моделювання їхньої технології та складу

В умовах сьогодення розробка нових харчових продуктів не є окремо виділеним завданням; його вирішення здійснюється з урахуванням існуючих ресурсів та обмежень (фінансових, сировинних, технологічних, технічних, кадрових та ін.).

Необхідність розробки наукових принципів реструктурування, що будуть реалізовані в технології реструктурованих рибних продуктів (РРП), виходить із умов поліпшення структури раціонів харчування населення України, розширення асортименту кулінарної рибної продукції і підвищення ефективності переробки вітчизняної рибної сировини – пелінгаса, судака, тюльки, річної та ставкової риби. Для більшості видів риб річного та ставкового походження характерне сплескове сезонне споживання, пов'язане з періодами вилову, що не може задовольнити потреби закладів ресторанного господарства, торговельних мереж та споживачів. Використання технологій, що передбачають заморожування та зберігання рибної сировини, лише частково вирішує проблему сезонності вилову і забезпечення споживання її цілий рік, позаяк за цих умов знижується якість рибної продукції. З економічного аспекту такі технології також малоефективні, оскільки їстівна частина риби складає від 40 % до 50 %, тобто виникає необхідність зберігати тривалий час велику частку неїстівної компоненти в економічно затратних умовах зберігання харчової сировини. Попередня переробка риби на напівфабрикати (тушка порота, обезголовлена, філе) деякою мірою вирішує цю проблему, але за цих умов частка харчових відходів залишається значною (близько 30...35 %), а вимоги до умов зберігання підвищуються.

Найефективнішим напрямом вирішення цієї проблеми є переробка рибної сировини на фарш. Але зі споживчої точки зору це не завжди доцільно, оскільки призводить до звуження асортименту кулінарної продукції, що виробляється із риби, та не дозволяє її споживати у вигляді шматочків. З іншого боку окрему турботу викликає проблема накопичення харчових відходів: кісток, голів, шкіри тощо – сировини, яка закладами ресторанного господарства використовується для приготування бульйонів, які, своєю чергою, є базовою компонентою для виробництва супів, соусів та інших страв.

За цих умов найбільш раціональним є застосування технології, яка б передбачала сепарування риби на їстівну частину та харчові і технічні відходи, виділення з харчових відходів їстівної частини та повернення її в технологічний цикл переробки рибної сировини. Водночас і їстівну частину риби, і виділену їстівну складову

із харчових відходів можна запропонувати споживачеві у вигляді цілісних шматочків, які імітують натуральні продукти, наприклад, тушки риби, філе риби без шкіри та кісток.

Такий шлях можливий лише за умов об'єднання у єдиному технологічному циклі традиційних методів обробки сировини (механічної кулінарної обробки рибної сировини, отримання фаршів із їстівної частини та бульйонів з харчових відходів) та реструктурування (отримання рецептурної суміші з фаршів, бульйонів, з'єднання її із структуроутворювачем, надання виробу форми, забезпечення процесу реструктурування, інші додаткові операції), що дозволить отримати широкий асортимент РРП за високоефективним технологічним процесом.

Тому важливим є визначення концепції створення продукту, а саме його форми, методу реструктурування, що забезпечить імітацію натурального продукту, високу харчову та біологічну цінність, органолептичні показники [7].

Висунуто робочу гіпотезу, яка полягає в тому, що використання альгінату натрію як активного компонента рецептурної суміші, фаршу із судака (або з річної та ставкової риби), а також бульйонів з харчових відходів дозволить отримати екструдовані реструктуровані продукти у формі молодого вугра – продукту нового на ринку рибопродуктів України. Це може бути здійснено за умов створення обґрунтованої за складом рецептурної суміші і реалізації гелеутворюючої здатності альгінату натрію шляхом обробки суміші в розчинах хлористого кальцію.

Висунута робоча гіпотеза із врахуванням вищевикладеного може бути трансформована в інноваційну стратегію розробки РРП (табл. 1.7), а з погляду досягнення мети – у реалізацію складових інноваційної стратегії, переважно маркетингову, технологічну, технічну, організаційну.

Визначення та реалізацію технологічних інновацій здійснювали з використанням методів системного аналізу, застосовуючи для дослідження систем різні види моделей та методи моделювання.

Реалізація концепції розробки РРП потребує одночасного дослідження моделей «структура системи» та «склад системи», які певною мірою дозволяють визначити технологію виробництва нової продукції та її рецептурний склад.

Таблиця 1.7 – Характеристика інноваційної стратегії розробки РРП

Складова інноваційної стратегії	Інноваційні вимоги	Шляхи реалізації інновацій
Маркетингова	Задовільнення потреб широких верств населення із врахуванням їхньої психогеографічної, поведінкової та інших характеристик Нові харчові форми Широкий асортимент продукції Інтеграція продукту та сервісу	Виробництво продукту у вигляді напівфабрикатів високого ступеня готовності чи готових до споживання страв, які характеризуються високою харчовою та біологічною цінністю за рахунок використання рибної сировини
Технологічна	Високі поживні властивості продукту Використання сировини з низькими функціонально-технологічними властивостями Комплексна переробка рибної сировини Безпечність продукції Довготривалий термін зберігання	Одержання продукту у вигляді нових харчових форм шляхом застосування іонотропного гелеутворення Забезпечення тривалого зберігання за визначених термінів та умов зберігання
Технічна	Традиційне та/чи нове технологічне устаткування, що забезпечить стабільність технологічного процесу	Застосування сучасних способів формування – екструзії, співекструзії
Організаційна	Виробництво – заклади ресторанного господарства, підприємства харчопереробного комплексу Реалізація – заклади ресторанного господарства, магазини кулінарії, супермаркети, гіпермаркети	Запровадження організаційно-технологічних принципів виробництва відповідно до поставлених завдань Пакування, зберігання, транспортування

З використанням методів системного аналізу модель «структура системи» представлено як цілісну технологічну систему А, яку згідно з прогнозним асортиментом РРП деталізовано до підсистем А₁, А₂, А₃, та таксонів Т₁...Т₅ (рис. 1.17).

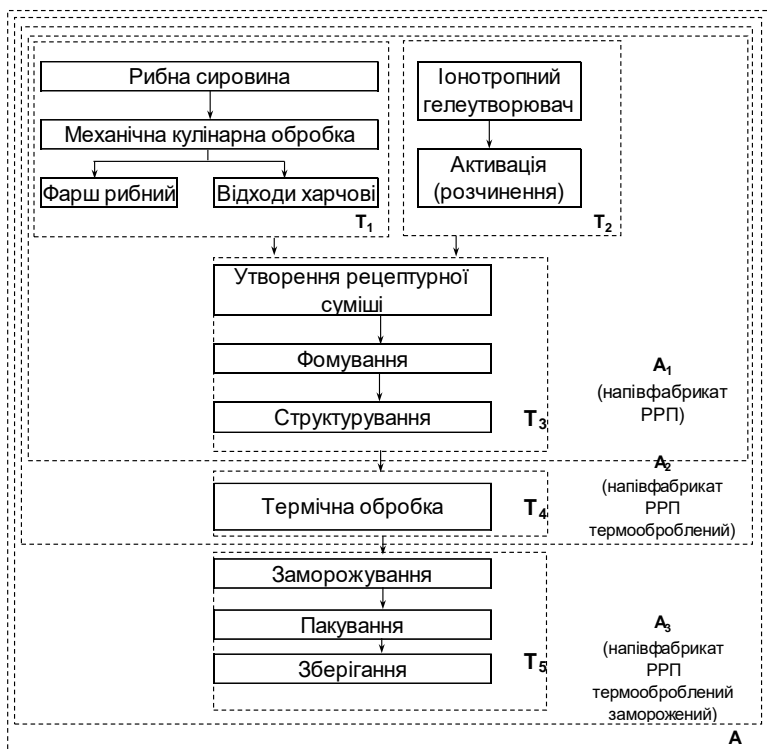


Рисунок 1.17 – Модель «структура системи» РРП у формі молодого вугра

Вирішення науково-технологічних завдань у межах таксонів Т₁...Т₅ та встановлення закономірностей функціонування підсистем А₁, А₂, А₃ дозволить отримати напівфабрикати високого ступеня готовності (А₁), готову до споживання кулінарну продукцію закладів ресторанного господарства (А₂), а також готові вироби у запакованому вигляді, які можуть бути реалізовані через роздрібну торговельну мережу (А₃).

Стратегічним (за технологічною інновацією) є те, що нова продукція буде вироблятися з рибної сировини, яка виловлюється у внутрішніх водоймищах країни, що, безперечно, є економічно обґрунтованим. За цих умов обґрунтування технологічних параметрів переробки сировини в межах таксона T_1 і отримання напівфабрикатів фаршу та бульйону (екстракту) з необхідними показниками якості є важливою умовою, що забезпечує функціонування підсистем A_1, A_2, A_3 .

Запропонована модель (рис. 1.17) передбачає переробку риби замороженої з виділенням під час механічної кулінарної обробки їстівної (м'ясо риби) фракції та харчових відходів (кісткова фракція, шкіра, голова, плавники) – таксон T_1 . З м'яса риби передбачається отримувати рибні фарші, з харчових відходів – рибні бульйони, які, з одного боку, будуть використані як концентрати смако-ароматичних речовин, а з другого – як рідина для розчинення гелеутворювача.

Використання екстрактів, отриманих на основі харчових відходів, дозволить:

- по-перше, забезпечити комплексну переробку рибної сировини із застосуванням у технології РПП різних за функціонально-технологічними властивостями та технологічним призначенням фракцій риби;
- по-друге, суттєво збільшити частку складових риби, що застосовується в технологічному потоці (це привабливо з економічного погляду);
- по-третє, забезпечити формування смаку та аромату готової продукції за рахунок екстрактивних речовин, що дифундують до бульйону під час варіння харчових відходів.

Важливою умовою функціонування таксона T_1 є забезпечення стабільності структурно-механічних показників рибних фаршів на різних етапах технологічного процесу, що потребує його ретельного дослідження.

Одним з найважливіших у моделі «структура системи» є таксон T_2 , який передбачає активацію іотропного гелеутворювача, що досягається шляхом розчинення його в рідкому середовищі (бульйоні). Функціонування цього таксона пов'язано з дослідженням закономірностей розчинення альгінату натрію в бульйоні за концентрацій, що забезпечать екструзійне формування

та гелеутворення рецептурної суміші. Обмежуючим фактором є те, що гелеутворення має забезпечити не тільки необхідну структуру продукту, а й необхідні органолептичні показники, які визначаються як параметрами технологічного процесу, так і складом продукції.

Функціонування таксона T_3 передбачає формування виробу як результат співекструзії рецептурної суміші з різними технологічними характеристиками з отриманням аналога молодого вугра (ниткоподібної форми діаметром 0,002...0,004 м та завдовжки 0,07...0,1 м із темно-сірою зафарбованою спинкою та черевцем білого кольору) і її фіксацію шляхом переведення активованого у розчині гелеутворювача (таксон T_2) у новий агрегатний стан. Результатом функціонування таксонів T_1 , T_2 та T_3 є отримання напівфабрикату РРП (підсистема A_1), який може використовуватися в закладах ресторанного господарства як напівфабрикат високого ступеня готовності, а також у випадку подальшої обробки трансформуватися в термооброблені вироби (підсистеми A_2 , A_3).

У межах таксона T_3 необхідно дослідити утворення напівфабрикату «рецептурна суміш», яка отримана шляхом з'єднання рибного фаршу, активованого іонотропного гелеутворювача та інших рецептурних компонентів, які б забезпечували формування необхідних органолептичних та фізико-хімічних показників готової продукції. Результатом функціонування системи на цьому етапі є отримання РРП у вигляді напівфабрикату високого ступеня готовності (підсистема A_1).

Застосування термічної обробки до напівфабрикатів РРП (таксон T_4) дозволить реалізовувати їх у закладах ресторанного господарства як готові до споживання страви. Заморожування та зберігання (таксон T_5) дозволить значно поширити сферу застосування продукції, зокрема, реалізовувати її через торговельну мережу у вигляді напівфабрикатів високого ступеня готовності (підсистема A_3).

У межах реалізації концепції створення РРП важливою є розробка моделі «склад системи» (рис. 1.18).

РРП має задовольняти вимогам споживачів щодо харчових продуктів із врахуванням сучасних тенденцій раціонального харчування (високої харчової та біологічної цінності), з органолептичного

погляду – відповідати концепції продукту, з хімічного погляду – перебіг технологічного процесу не має заважати структуруванню під час іонного обміну. Забезпечення функціонування цієї моделі в межах сформульованих завдань нами розв'язано шляхом її декомпозиції до підсистем першого та другого рівня з відповідними елементами. Формалізація завдань у межах елементів підсистем дозволить узгальнити дослідження і забезпечити ефективну функціональну взаємодію рецептурних компонентів.



Рисунок 1.18 – Модель «склад системи» РРП у формі молодого вугра

Варто зазначити, що моделі «структура системи» та «склад системи» є взаємовпливаючими та взаємопов'язаними між собою. Так, реалізація технологічних інновацій у межах моделі «склад системи» досягається за рахунок:

- реалізації функціонально-технологічних властивостей рибної сировини у складі готової продукції (підсистема «Рибна сировина»);

- реалізації функціонально-технологічних властивостей іонотропного гелеутворювача, зокрема, альгінату натрію (підсистема «Іонотропний гелеутворювач»);

- використання рецептурних компонентів, дія яких спрямована одночасно на регулювання функціонально-технологічних властивостей рецептурних сумішей: в'язкості, пружності, ВУЗ (підсистема «Регулятори ВУЗ та текстури») та формування смаку й аромату (підсистема «Смако-ароматичні інгредієнти та барвники»);

- використання харчових добавок з метою забезпечення безпечності та якості продукції під час зберігання (підсистема «Добавки, що збільшують термін зберігання»).

Необхідно підкреслити, що використання іонотропного гелеутворювача дозволить застосовувати низькофункціональну з погляду гелеутворення рибну сировину (зокрема заморожену, тривалого строку зберігання), за рахунок чого запропонована технологія має конкурентні переваги перед технологіями на основі високофункціонального фаршу сурімі.

Попри те, що моделювання вважається основним методом дослідження технологічних систем, воно все ж є теоретичним методом, який дозволяє намітити план та вирішувати технологічні завдання найбільш економічним способом, звести до мінімуму прийняття помилкових рішень щодо реальних технологічних систем. Тому нами проведено експериментальні та аналітичні дослідження як у межах окремих таксонів та підсистем, так і системи загалом, які спрямовано на обґрунтування рецептурного складу та технологічних параметрів виробництва РРП, визначення закономірностей впливу вищезначених складових на формування показників якості готової продукції.

1.2.2 Дослідження структурно-механічних показників та формуючої здатності дисперсних систем на основі рибних фаршів

З урахуванням проведених аналітичних досліджень та інноваційної стратегії (підрозділ 1.2.1) аналог молодого вугра можна отримувати екструзійним формуванням, що обумовлює необхідність забезпечення оптимального динамічного стану рецептурної суміші (таксон Т₃). Під поняттям «динамічний стан» у межах дослідження розуміють такі структурно-механічні показники рецептурної суміші, які б забезпечували стабільну її екструзію з одночасно прогнозованими структурно-механічними характеристиками реструктурованої продукції. Із цих позицій важливим є визначення структурно-механічних характеристик рибного фаршу, які вимірюють параметри і стабільність екструзії, а також шляхів їхнього регулювання.

Серед головних чинників, через які можливе регулювання структурно-механічних характеристик фаршу, є концентрація сухих речовин, вміст та якісний склад білкової компоненти.

Варто підкреслити, що, характеризуючись постійними величинами хімічного складу, фарш у межах поняття «динамічний стан» здатен суттєво змінювати свої структурно-механічні властивості під час зберігання, що супроводжується сеттінгом (від англ. «setting» – усадка, ущільнення). Вищезначений процес у теорії фаршів пов'язаний зі зміною структури рибного фаршу (дисперсністю, співвідношенням дисперсійного середовища та дисперсної фази, взаємодії окремих складових), що ініціюється різними технологічними чинниками, – значенням рН, температурою, складом електролітів тощо.

Нами встановлено, що і фарш із судака зі вмістом сухих речовин $19,00 \pm 0,25\%$ змінює в'язкість – в 2,1 раза (з $15,1 \cdot 10^3$ Па·с до $31,9 \cdot 10^3$ Па·с), миттєвий модуль пружності – в 2,2 раза (з $1,28 \cdot 10^3$ Па до $2,84 \cdot 10^3$ Па) протягом $(2 \dots 10) \cdot 3600$ с – часу, який збігається з реальним часом екструзійного формування в умовах виробництва (табл. 1.8, 1.9). Треба зазначити, що динаміка в'язкісних та пружних властивостей рибного фаршу в часі різна. Так, на початку перших $6 \cdot 3600$ с спостерігається інтенсивне збільшення як в'язкості – приріст складає 100,6 %, так і миттєвого модуля пружності – 105,5 %.

Таблиця 1.8 - Динаміка в'язкості рибних фаршів за різної концентрації сухих речовин

Час зберігання, × 3600 с	В'язкість 10 ³ , Па · с, за концентрації сухих речовин, %									
	19,00 ± 0,25	контроль	15,00 ± 0,23	% від контролю	11,00 ± 0,23	% від контролю	9,50 ± 0,19	% від контролю	7,00 ± 0,19	% від контролю
0	5,1 ± 0,1*	100	4,0 ± 0,1	26,6	0,70 ± 0,01	4,6	0,60 ± 0,01	4,0	0,50 ± 0,01	3,3
	100,0		100,0		100		100,0		100,0	
2	24,6 ± 0,2	100	6,5 ± 0,1	26,4	1,00 ± 0,01	4,1	0,61 ± 0,01	2,5	0,50 ± 0,01	2,0
	162,9		162,5		142,9		101,7		100,0	
4	27,9 ± 0,1	100	7,0 ± 0,1	25,1	1,05 ± 0,01	3,8	0,62 ± 0,01	2,5	0,50 ± 0,01	1,8
	184,8		175,0		150,0		103,3		100,0	
6	30,3 ± 0,2	100	7,5 ± 0,1	24,8	1,10 ± 0,01	3,6	0,63 ± 0,01	2,1	0,50 ± 0,01	1,7
	200,6		187,5		157,1		105		100,0	
8	31,0 ± 0,1	100	8,0 ± 0,2	25,8	1,15 ± 0,01	3,7	0,63 ± 0,01	2,0	0,50 ± 0,01	1,6
	205,3		200,0		164,3		105		100,0	
10	31,9 ± 0,2	100	8,3 ± 0,1	26,0	1,20 ± 0,01	3,8	0,63 ± 0,01	1,9	0,50 ± 0,01	1,5
	211,3		207,5		171,4		105		100,0	

Примітка. * Над ризикою наведено абсолютні значення в'язкості, під ризикою – значення, що характеризують відносне зростання величини стосовно її початкового значення

Таблиця 1.9 – Динаміка миттєвого модуля пружності рибних фаршів за різного вмісту сухих речовин

Час зберігання, × 3600 с	Миттєвий модуль пружності · 10 ³ , Па, за концентрації сухих речовин, %									
	19,00 ± 0,25	контроль	15,00 ± 0,23	% від контролю	11,00 ± 0,23	% від контролю	9,50 ± 0,19	% від контролю	7,00 ± 0,19	
0	1,20 ± 0,02*	100	0,27 ± 0,01	21,1	0,20 ± 0,02	15,6	0,10 ± 0,01	14,1		
	100,0		100,0							
2	2,09 ± 0,02	100	0,29 ± 0,01	13,9	0,21 ± 0,01	10,0	0,102 ± 0,01	0,7		
	163,3		107,4							
4	2,47 ± 0,01	100	0,30 ± 0,02	12,1	0,21 ± 0,02	0,5	0,107 ± 0,01	7,6		
	193,3		111,1							
6	2,63 ± 0,03	100	0,33 ± 0,01	12,5	0,22 ± 0,01	0,3	0,19 ± 0,01	7,2		
	205,5		122,2							
8	2,71 ± 0,02	100	0,34 ± 0,02	12,5	0,22 ± 0,01	9,1	0,19 ± 0,01	7,0		
	211,7		125,9							
10	2,04 ± 0,03	100	0,35 ± 0,01	12,3	0,22 ± 0,02	7,7	0,19 ± 0,01	6,7		
	221,9		129,6							

Примітка. * Над рискою наведено абсолютні значення миттєвого модуля пружності, під рискою – значення, що характеризують відносне зростання величини стосовно її початкових значень

Під час дальшого зберігання рибного фаршу ((8...10) · 3600 с) виявлено несуттєвий приріст абсолютних значень вищеозначених показників (приріст значень складає 10,7% та 16,4% відповідно), їхнє значення коливаються в межах: в'язкість – (31,0...31,9) · 10³ Па · с; миттєвий модуль пружності – (2,71...2,84) · 10³ Па (табл. 1.8, 1.9). З даних табл. 1.8 та 1.9 зрозуміло, що суттєве зростання в'язкості та модуля пружності фаршевих систем під час короткочасного зберігання і виражена динаміка процесу сеттінгу за визначений період не дає можливості забезпечити стабільну екструзію і якість кінцевого продукту, позаяк не гарантує в динамічному стані сталої плинної консистенції. Це диктує необхідність визначити шляхи технологічного забезпечення стабільності структурно-механічних властивостей фаршевих систем та дослідити, за яких умов екструзійне формування буде сталим та безперервним.

Оскільки процес сеттінгу, як правило, є результатом збільшення частки розчинного білка в дисперсійному середовищі, активізації гідратаційних процесів та підвищення вологозв'язуючої здатності системи, нами висунуто припущення, що запобігти сеттінгу можна шляхом зниженням концентрації сухих речовин у фарші, що забезпечить зниження частки міофібрилярних білків у системі, взаємодія яких у часі призводить до цього явища.

Досліджено закономірності зміни в'язкості та модуля пружності фаршевих систем за різної концентрації сухих речовин (табл. 1.8, 1.9, рис. 1.19). Регулювання вмісту міофібрилярних білків забезпечували зміною концентрації сухих речовин фаршу в межах від 7,00 ± 0,19% до 19,00 ± 0,25%, що досягалося введенням до нього води питної. Зі зниженням концентрації сухих речовин з 19,00 ± 0,25% до 7,00 ± 0,19% спостерігається зменшення в'язкості в 30,2 рази (з (15,1 ± 0,1) · 10³ Па·с до (0,5 ± 0,1) · 10³ Па·с, (табл. 1.8, рис. 1.19). Визначено (рис. 1.19), що зниження вмісту сухих речовин у фаршевих системах впливає не тільки на абсолютні значення в'язкості та модуля пружності, а й на темпи зміни показників у часі.

Воночас із аналізу табл. 1.8 та 1.9 зрозуміло, що за умов зниження концентрації сухих речовин у системі зменшуються темпи зростання цих показників до повного затухання за концентрації 9,50 ± 0,19%, що свідчить про зниження здатності розбавлених фаршів до сеттінгу.

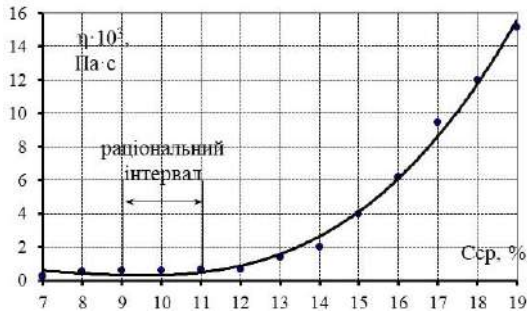


Рисунок 1.19 – Залежність ефективної в'язкості фаршевих систем від концентрації сухих речовин (за швидкості зсуву 10 c^{-1})

Аналізуючи динаміку зміни в'язкості в часі, можна констатувати, що протягом $10 \cdot 3600 \text{ c}$ зберігання вона зросла в 2,11 раза для фаршів за концентрації сухих речовин $19,00 \pm 0,25 \%$, в 1,71раза – за концентрації сухих речовин $11,0 \pm 0,23 \%$ та в 1,05 раза – за концентрації сухих речовин $9,50 \pm 0,19 \%$. Для миттєвого модуля пружності спад темпів зростання більш виражений. Суттєвим є те, що за вмісту сухих речовин $9,50 \pm 0,19 \%$ явище сеттінгу для фаршевих систем нами не зареєстровано, тому такі системи з погляду процесу екструзії є найсприятливішими.

Треба зазначити, що поступове зниження концентрації сухих речовин окрім зменшення в'язкості та миттєвого модуля пружності призводить до регулювання функціонально-технологічних властивостей фаршевих систем, які проявляються у відсутності сеттінгу в часі та за певних умов (концентрації сухих речовин $7,0 \dots 9,5 \%$), характеризуються сталими величинами структурно-механічних показників. Такий перебіг процесу є, найвірогідніше, результатом ослаблення коагуляційних зв'язків між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем, зниження впливу адгезійного зчеплення на в'язкісні та пружні характеристики систем.

Поряд з дослідженнями структурно-механічних властивостей фаршевих систем, що спрямовані на забезпечення стабільності екструзійного формування, важливим з погляду надання плинності систем є визначення їхніх деформаційних характеристик та формуючої здатності (рис. 1.20).

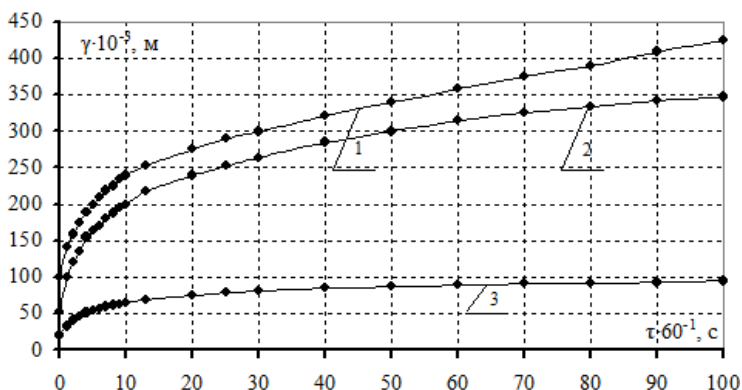


Рисунок 1.20 – Динаміка розвитку деформації фаршевих систем за концентрації сухих речовин, %:

1, 2, 3, – 11,00 ± 0,23; 15,00 ± 0,23; 19,00 ± 0,25 відповідно

На рис. 1.21 та в табл. 1.10 наведено результати досліджень розвитку деформації фаршевих систем за різної концентрації сухих речовин.

Таблиця 1.10 – Зведені дані структурно-механічних показників фаршевих систем за різної концентрації сухих речовин

Найменування показника	Концентрація сухих речовин, %				
	7,00 ± 0,19	9,50 ± 0,19	11,00 ± 0,23	15,00 ± 0,23	19,00 ± 0,25
Зворотна деформація, · 10 ⁻³ , м	–	–	270	243	75
Незворотна деформація, · 10 ⁻³ , м	–	–	158	107	20
Загальна деформація, · 10 ⁻³ , м	–	–	428	350	95
Миттєвий модуль пружності, · 10 ³ , Па	–	–	0,20	0,27	1,28
В'язкість, · 10 ³ , Па · с	0,5	0,6	0,7	4,0	15,1
Відношення зворотної деформації до загальної	–	–	0,63	0,68	0,79

Установлено, що системи зі вмістом сухих речовин 11,0...19,0 % можна розглядати як псевдопластичні, для яких під час перебігу технологічного процесу поряд з ефективною в'язкістю важливими є ще й такі показники, як модуль пружності, напруження зсуву, податливість.

Аналіз динаміки розвитку деформації систем показує, що в досліджуваному діапазоні концентрацій за абсолютних та відносних значень (рис. 1.24) для всіх зразків (окрім систем за концентрації сухих речовин 7,00...9,50 %) характерна наявність незворотної деформації плину. Зі зниженням концентрації сухих речовин абсолютна величина загальної деформації фаршевих систем збільшується (криві 2, 3, проти кривої 1). Так, при зменшенні концентрації сухих речовин з $19,00 \pm 0,25$ % до $11,00 \pm 0,23$ % загальна деформація збільшується в 4,5 рази, однак водночас спостерігається відносне зниження частки зворотної деформації у її загальному обсязі (з 0,79 до 0,63), що свідчить про зростання пластичних властивостей та набуття системою рідиноподібного стану.

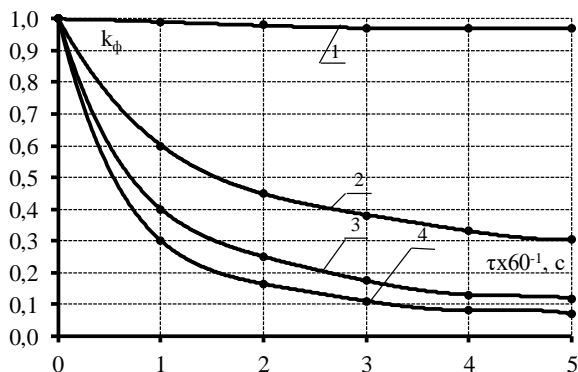
Однак регулювання структурно-механічних властивостей фаршевих систем шляхом зміни масової частки сухих речовин має певні обмеження, що насамперед пов'язані із в'язкістю систем та їхньою формуючою здатністю.

За концентрації сухих речовин 7,0...8,0 % фаршеві системи являють собою рідиноподібні седиментаційно нестійкі системи з низькою формуючою здатністю, екструзійне формування яких ускладнено внаслідок розтікання та неможливості надання продукту заданої форми. Тому визначення раціональної концентрації сухих речовин у фаршевих системах необхідно здійснювати не тільки із врахуванням структурно-механічних показників, які б забезпечували сталий плін рецептурної суміші під час екструзії, відсутність сеттінгу впродовж визначеного часу, а й із врахуванням їхньої формуючої здатності.

Формуючу здатність фаршевих систем за різного вмісту сухих речовин оцінювали шляхом визначення коефіцієнта формостійкості (рис. 1.21). Установлено, що формостійкість систем суттєво зменшується зі зниженням вмісту сухих речовин.

З даних, наведених на рис. 1.21 (крива 2, 3, 4 проти кривої 1), видно, що коефіцієнт формостійкості систем за вмісту сухих

речовин $15,00 \pm 0,23\%$, $11,00 \pm 0,23\%$ та $9,50 \pm 0,21\%$ через $5 \cdot 60$ с становить 0,35; 0,10 та 0,08 відповідно. Проте за цих показників фаршеві системи являють собою седиментаційно стійкі дисперсні системи, що піддаються формуванню.



Примітка. Фаршеві системи за вмісту сухих речовин $< 9,00 \pm 0,19\%$ внаслідок низької в'язкості не формуються

Рисунок 1.21 - Зміна коефіцієнта формостійкості фаршевих систем у часі за концентрації сухих речовин, %

1, 2, 3, 4 - $19,0 \pm 0,25$; $15,00 \pm 0,23$; $11,00 \pm 0,23$; $9,50 \pm 0,21$ відповідно

Під час подальшого зниження сухих речовин у системах ($< 9,00 \pm 0,19\%$) спостерігається розтікання зразків, відокремлення вільної рідкої фази. За таких умов за рахунок низької в'язкості формування рецептурної суміші екструзійним формуванням неможливе.

З огляду на проведені дослідження можна стверджувати, що інтервал концентрацій сухих речовин у фаршевих системах $9,0 \dots 11,0\%$ є раціональним з погляду забезпечення необхідного динамічного стану рецептурних сумішей, що проявляється у відсутності сеттінгу, стійкості до седиментації, однорідності, але через низьку формуючу здатність структурування таких сумішей після екструзії має бути швидкоплинним. Імовірно, що для оптимізації цього параметра необхідно підвищити в'язкість фаршевих систем за допомогою речовин, які не будуть впливати на динамічний стан.

Однак за встановлених властивостей фаршевих систем важливою є їхня здатність до гелеутворення під час термообробки. З даних рис. 1.22 видно, що за умов зниження у фаршах сухих речовин їхня здатність до гелеутворення суттєво знижується і за концентрації сухих речовин $< 9,00 \pm 0,19 \%$ під час термообробки гель не утворюється.

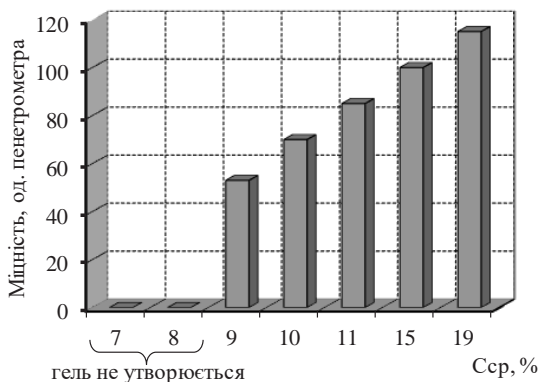


Рисунок 1.22 – Міцність (одиниць пенетрометра) термотропних гелів на основі фаршевих систем за різної концентрації сухих речовин

Фаршеві системи зі вмістом сухих речовин 11,0...19,0 %, термооброблені за температури 90 °С протягом 1,5 · 3600 с у формі батона, характеризуються міцністю 85...115 од. пенетрометра і являють собою гелі з пружною текстурою. Зниження концентрації сухих речовин у фаршах до $10,00 \pm 0,22 \%$ та $9,00 \pm 0,19 \%$ супроводжується зменшенням міцності в 1,6 та 2,2 раза (70 та 53 од. пенетрометра) відповідно. Подальше розведення фаршевих систем до концентрації сухих речовин $< 9,00 \pm 0,19 \%$ призводить до того, що впродовж теплової обробки відбувається локальне гелеутворення з відділенням рідкої фази. Це пояснюється тим, що за концентрації сухих речовин у системі менш ніж $9,00 \pm 0,19 \%$ концентрація міофібрилярних білків менша за критичну концентрацію гелеутворення. Тому використання рибних фаршів за таких концентрацій сухих речовин потребує обґрунтування способу гелеутворення.

З погляду утворення структурованих продуктів різними методами структурування важливим показником є еластичність. Із аналізу даних табл. 1.11 та рис. 1.23 видно, що всі зразки фаршів, що досліджувалися, після термообробки утворюють слабоеластичні гелі типу В, С. Це дає підстави стверджувати про низьку когезійну і структуроутворюючу здатність фаршевих систем і неможливість їх використання без модифікації властивостей як активну сировину для отримання реструктурованих продуктів.

Зміна умов термообробки – підвищення температури з 75 °С до 95 °С, подовження часу обробки з 0,6 · 3600 с до 3,0 · 3600 с – не тільки не покращує еластичність зразків, а навпаки, погіршує її. На рис. 1.23 наведено результати вивчення зміни міцності та еластичності термотропних гелів, отриманих шляхом термообробки сформованих фаршевих систем протягом 3,0 · 3600 с.

Таблиця 1.11 – Зміна еластичності термотропних гелів за різного вмісту сухих речовин у фаршевих системах

Вміст сухих речовин, %	Значення еластичності
19,00 ± 0,25	В/3,0*
15,00 ± 0,23	В/3,0
11,00 ± 0,23	В/3,0
9,50 ± 0,19	С/2,0
7,00 ± 0,19	–

Примітка. *У чисельнику – у буквеному еквіваленті, у знаменнику – у цифровому еквіваленті

Видно, що збільшення часу обробки призводить до наростання міцності гелів з одночасною втратою еластичності. Так, міцність зразків за концентрації сухих речовин 19,00 + 0,25% впродовж 2,0 · 3600 с обробки збільшується в 1,3 раза – зі 115 до 160 од. пенетрометра за одночасного зменшення еластичності в 1,25 раза – з 3,0 до 2,4.

Узагальнюючи результати проведених досліджень, варто зазначити, що регулювання властивостей фаршів, яке має на меті забезпечення сталого динамічного стану, лише частково вирішує завдання створення рецептурної суміші.

Водночас спостерігається зниження формуючої здатності фаршевих систем, неможливість отримання термотропних гелів,

звуження інтервалу концентрацій сухих речовин, згідно з яким можна отримати термотропні гелі, та утворення гелів з незадовільними показниками еластичності.

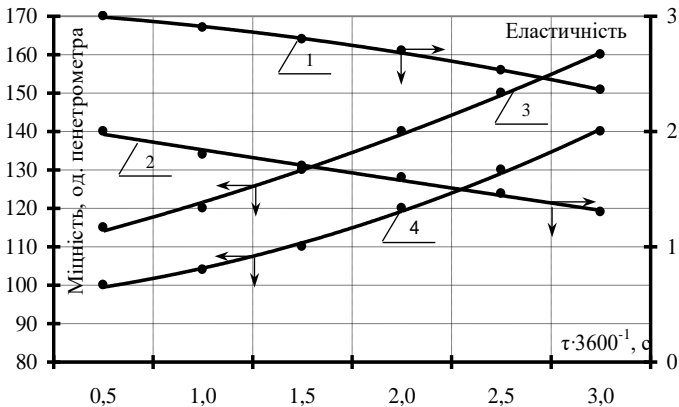


Рисунок 1.23 - Динаміка міцності (3, 4) та еластичності (1, 2) термотропних гелів, які одержано шляхом термообробки фаршевих систем за температури 75 °C (1, 3) та 95 °C (2, 4)

За цих результатів подальші дослідження спрямовані на визначення шляхів регулювання функціонально-технологічних властивостей фаршевих систем, забезпечення їхньої високої структуруючої здатності та еластичності гелів на їхній основі.

1.2.3 Регулювання функціонально-технологічних властивостей рибних фаршів з метою підвищення їхньої структуруючої здатності та еластичності гелів на їхній основі

Проведені дослідження свідчать, що з погляду отримання реструктурованих продуктів рибні фарші представляють низькофункціональну сировину з нестабільними в часі структурно-механічними характеристиками. Зрозуміло, що регулювання їхніх функціонально-технологічних властивостей може бути забезпечене шляхом введення до їхнього складу харчових інгредієнтів, здатних одночасно змінювати структурно-механічні показники та підвищувати структурувальну здатність. Таким

вимогам відповідає альгінат натрію, який за певних концентрацій може підвищувати в'язкість і формувальну здатність рецептурної суміші та дозволяє поряд з термотропним застосовувати іонотропне гелеутворення. Водночас це дозволяє уникнути деяких обмежень щодо складу рецептурної суміші, зокрема, формування гелю за концентрації гелеутворюючих білкових сполук, нижчих за критичну. Вибір альгінату натрію як гелеутворювача одночасно враховує такі вимоги:

- альгінат натрію сумісний з компонентами фаршів і може утворювати гелі за наявності різних харчових речовин, зокрема білків;
- він здатний утворювати гелі із комплексом фізико-хімічних показників, що забезпечать необхідну текстуру продукту, придатність для тривалого зберігання;
- його використання дає можливість регулювати швидкість процесу гелеутворення, зокрема перебіг рідкої системи в гелеподібний стан;
- за відсутності токсичної та алергічної дії він має низьку вартість.

З метою регулювання формуючої здатності фаршевих систем виявлено вплив альгінату натрію за концентрації 1,0...3,0 % на їхню ефективну в'язкість у порівнянні з фаршем із судака (концентрація сухих речовин $19,00 \pm 0,25$ %) (рис. 1.24, крива 5 проти кривих 1...4). Для досліджень було обрано фаршеву систему із концентрацією сухих речовин $9,50 \pm 0,19$ %, за якої процес сеттінгу відсутній.

Встановлено (рис. 1.24), що ці системи характеризуються як псевдопластичні, тобто зі збільшенням прикладеної дотичної напруги (швидкості зсуву) їх в'язкість зменшується та асимптотично наближується до значень найменшої граничної в'язкості. Із характеру кривої 1 видно, що фаршеві системи зі вмістом сухих речовин $9,50 \pm 0,19$ % не мають в'язкісних аномалій та в діапазоні швидкостей зсуву від $2,1 \text{ c}^{-1}$ до 150 c^{-1} характеризуються незначною зміною в'язкості, за реологічними властивостями наближаються до ньютонівських рідин.

З даних, наведених на рис. 1.8, видно, що додавання альгінату натрію призводить до зростання в'язкості систем та її залежності від швидкості зсуву (криві 2...4).

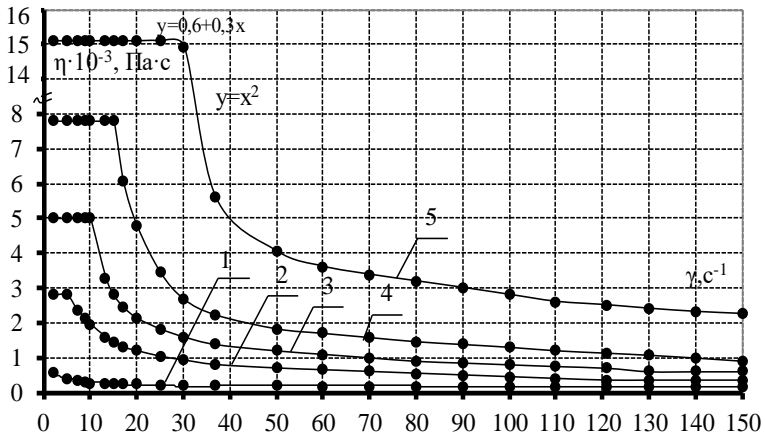


Рисунок 1.24 - Залежність ефективної в'язкості фаршевих систем

1 – вміст сухих речовин $9,50 \pm 0,19$ %) від швидкості зсуву за концентрації альгінату натрію, %; 2, 3, 4, – 1,0; 2,0; 3,0 відповідно; 5 – фарш із судака із вмістом сухих речовин $19,00 \pm 0,25$ %

Важливим з погляду екструзійного формування є те, що зі зростанням концентрації альгінату натрію фаршеві системи з концентрацією сухих речовин $9,50 \pm 0,19$ % за пластичними властивостями наближаються до натурального фаршу із судака, але при цьому не набувають необхідних пружних властивостей. Видно (крива 5), що зростання концентрації альгінату натрію не призводить до пропорційного зростання граничної напруги зсуву, тому теоретично (екстраполяційно) крайня права точка, яка характеризує незруйновану систему за відповідної напруги зсуву з додаванням альгінату натрію, має утворювати траєкторію, яка описується рівнянням $y = 0,6 + 0,3x$, а реально описується рівнянням $y = x^2$.

Установлено, що для фаршевих систем за концентрації альгінату натрію 1,0 % спостерігається виражена текучість системи (крива 2). Підвищення концентрації альгінату натрію у фаршевих системах, що досліджувалися, призводить до підвищення їхніх когезійних властивостей, про що свідчить зростання різниці між максимальною в'язкістю гранично незруйнованої структури та мінімальною в'язкістю гранично зруйнованої структури. Так,

зі зростанням концентрації альгінату натрію з 1,0 % до 3,0 % цей показник збільшується майже в 5,3 раза – з $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$ Па·с до $(12,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$ Па·с.

Загальною тенденцією збільшення концентрації гелеутворювача є зростання в'язкості в області низьких градієнтів швидкості зсуву фаршевих систем, характерних для екструзії (рис. 1.25).

Так, за концентрації альгінату натрію 1,0 % в'язкість систем складає $2,8 \cdot 10^3$ Па·с. Уведення альгінату натрію в концентраціях 2,0...3,0 % підвищує в'язкість до $(5,0...7,9) \cdot 10^3$ Па·с та забезпечує безперевний плин рецептурної суміші.

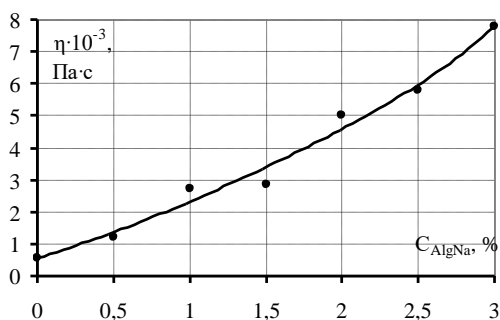


Рисунок 1.25 – Залежність в'язкості фаршевих систем від концентрації альгінату натрію ($\gamma = 5 \text{ с}^{-1}$)

Експериментально встановлено, що введення альгінату натрію до складу фаршевих систем одночасно підвищує їхній коефіцієнт формуючої здатності (рис. 1.26). Установлено, що за концентрації альгінату натрію в системах 1,0...3,0 % їхній коефіцієнт формостійкості зростає й через 5 · 60 с складає 0,35...0,58. За цих умов підвищуються когезійні властивості систем, збільшується їхній ВУЗ, липкість.

Такі фаршеві системи гарантовано забезпечать протягом певного часу утримання заданої форми при потраплянні екструдованої маси в рідке технологічне середовище, де проходить закріплення структури (гелеутворення).

Визначення здатності фаршевих систем до гелеутворення підтвердило, що за всіх досліджених концентрацій альгінату

натрію модифіковані фаршеві системи зі вмістом сухих речовин $9,50 \pm 0,19 \%$ не здатні утворювати термотропні гелі.

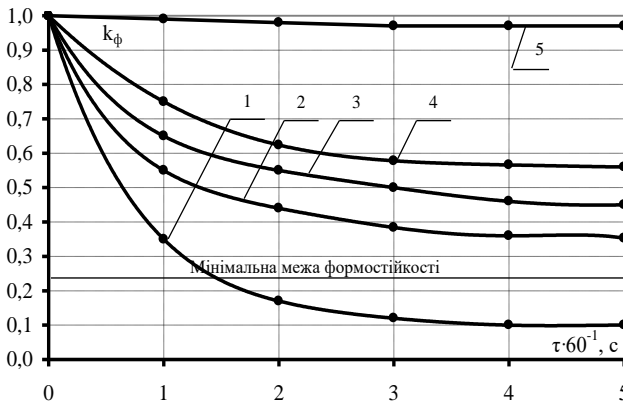


Рисунок 1.26 – Зміна коефіцієнта формостійкості фаршевих систем ($C_{\text{ср}} = 9,50 \pm 0,19 \%$) без альгінату натрію (1) та за концентрації альгінату натрію, %
 2, 3, 4 – 1,0; 2,0; 3,0 відповідно; 5 – фаршеві системи із вмістом сухих речовин $19,00 \pm 0,25 \%$

Визначення характеристик гелю показало, що термооброблені системи зі зростанням концентрації альгінату натрію характеризуються зниженням пружних властивостей та слабкою еластичністю ($G_{\text{ел}} = 2$), що відповідає фаршу сурімі типу С (табл. 1.12).

Із цього виходить, що без реалізації здатності альгінату натрію до іотропного гелеутворення підвищення гелеутворюючої здатності й еластичності гелів неможливе. Отримані системи можна характеризувати як рідиноподібні з реологічними характеристиками, які забезпечують плин системи в ламінарному потоці, що є необхідною умовою їхнього формування шляхом екструзії.

Але визначені закономірності зміни в'язкості фаршевих систем залежно від концентрації альгінату натрію на цьому етапі дослідження не дозволяють обґрунтувати його раціональний вміст. Це пов'язано з тим, що в технологічному потоці виробництва РРП важливим є забезпечення необхідних параметрів процесу

на кожному з етапів. Дослідивши вплив альгінату натрію на в'язкість фаршевих систем і визначивши абсолютні значення в'язкості, все ж таки остаточне визначення його раціональної концентрації може бути здійснено під час дослідження процесу структурування (підрозділ 1.2).

Таблиця 1.12 – Зміна еластичних та пружних властивостей термооброблених фаршевих систем ($C_{\text{ср}} = 9,50 \pm 0,19 \%$) за різної концентрації альгінату натрію

Найменування показника	Концентрація альгінату натрію, %			
	0	1,0	2,0	3,0
Міцність, од. пенетрометра	60,0	57,0	53,0	48,0
Еластичність	C/2,0	C/2,0	C/2,0	C/2,0

1.2.4 Обґрунтування параметрів отримання іототропних гелів з необхідними показниками на основі фаршевих систем

Проведені дослідження (підрозділи 1.2.1...1.2.3) показали, що фарш із судака здатний до утворення термотропних гелів, але за показниками еластичності ці гелі не дозволяють отримати продукцію з органолептичними показниками, характерними реструктурованому вугру. Розведення фаршів попереджує сеттінг (табл. 3.8, 3.9, рис. 1.23), забезпечує плин рецептурної суміші при екструзії, але за цих умов термотропні гелі не утворюються (табл. 1.11). Водночас введення до складу розведених фаршів альгінату натрію дозволяє застосовувати іототропне гелеутворення, зберігаючи можливість корегування структурно-механічних характеристик продукту наступною термообробкою.

Іототропне гелеутворення є суто хімічним процесом, тому важливим є визначення параметрів, які б забезпечували перебіг цієї реакції, динаміку та повноту її завершення. Оскільки іототропне гелеутворення пов'язане з масопереносом взаємодіючих компонентів, то необхідно визначити раціональні концентрації, які забезпечують, з одного боку, іон-іонну субстратну взаємодію, а з іншого – необхідні показники структури відповідно до вимог органолептичних показників.

За використання екструзійного формування рецептурної суміші зі вмістом альгінату натрію до 3,0 % з наступною обробкою зразків у розчинах хлористого кальцію завжди виходять із умов більш значного концентраційного перевищення вмісту іонів Ca^{2+} над іонами AlgCOO^- , що гарантовано забезпечує гелеутворення. У разі наявності у розчинах високих концентрацій іонів Ca^{2+} використовують короткочасне витримування в розчині; за низьких концентрацій іонів Ca^{2+} у розчинах час обробки подовжують. Як джерело іонів кальцію було обрано розчин хлористого кальцію, концентрація якого варіювала від 3,0 % до 7,0 %.

З погляду реалізації технології реструктурованих продуктів важливим є забезпечення необхідних органолептичних показників кінцевих продуктів, тому такі показники, як концентрація альгінату натрію, хлористого кальцію та час обробки зразків у розчинах хлористого кальцію, є важливими параметрами технологічного процесу. Принциповим є також те, що крім перебігу реакції необхідно забезпечити й органолептичні показники продукту. Тому набуття фаршевыми системами означених властивостей одночасно оцінювали за структурно-механічними, функціонально-технологічними (ВУЗ, розривне подовження, тест на еластичність) та органолептичними показниками.

Експериментально доведено, що за всіх умов обробки в розчинах CaCl_2 зі збільшенням концентрації альгінату натрію у рецептурній суміші в інтервалі 1,0...3,0 % відбувається підвищення пружних властивостей зразків. Збільшення часу обробки зразків у розчині хлористого кальцію також сприяє підвищенню пружності гелів (рис. 1.27).

За концентрації альгінату натрію у системах 2,0 % модуль їхньої пружності зростає в 1,51 раза – з $9,5 \cdot 10^3$ Па до $14,3 \cdot 10^3$ Па, при збільшенні часу обробки з $1 \cdot 60$ с до $7 \cdot 60$ с (рис. 1.27, крива 2).

Варто зазначити, що в інтервалі часу $(1...5) \cdot 60$ с за всіх концентрацій альгінату натрію відбувається стрімке наростання пружних властивостей, а починаючи з $5 \cdot 60$ с інтенсивність приросту модуля пружності знижується. Це можна пояснити завершенням процесу гелеутворення з повним заміщенням іонів натрію вільними іонами кальцію і встановленням рівноваги у зразках.

Схожа закономірність спостерігається і під час досліджень зміни в'язкості (рис. 1.28).

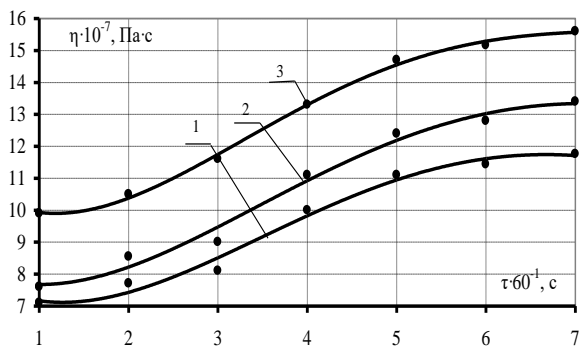


Рисунок 1.27 – Динаміка модуля пружності іонотропних гелів за концентрації альгінату натрію, %
 1, 2, 3 – 1,0; 2,0; 3,0 відповідно

При збільшенні концентрації альгінату натрію в рецептурній суміші від 1,0 % до 3,0 % та часу структурування зразків з 1 · 60 с до 7 · 60 с відбувається підвищення в'язкості системи у 2,2 раза – з $7,1 \cdot 10^7$ Па·с до $15,6 \cdot 10^7$ Па·с.

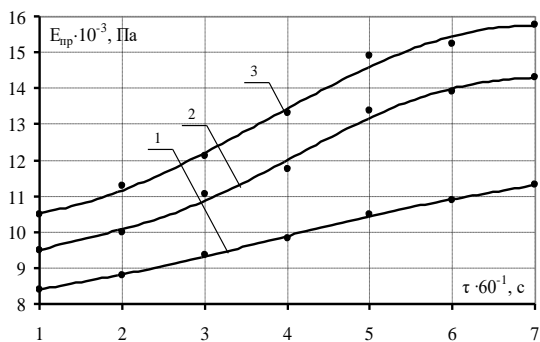


Рисунок 1.28 – Динаміка в'язкості іонотропних гелів за концентрації AlGNa, %
 1, 2, 3 – 1,0; 2,0; 3,0 відповідно

Експериментально доведено, що для зразків із вмістом альгінату натрію 1,0 % модуль еластичності структурованих

систем зі збільшенням часу структуривання зростає в 1,36 раза – з $10,1 \cdot 10^3$ Па до $13,8 \cdot 10^3$ Па (рис. 1.29).

За умови підвищення концентрації альгінату натрію в системі до 2,0...3,0 % зі збільшенням часу обробки наростання модуля еластичності зразків відбувається лише до певного значення, яке за концентрації альгінату натрію 2,0 % складає $26,6 \cdot 10^3$ Па, 3,0 % – $32,0 \cdot 10^3$ Па. Подальше структуривання призводить до зменшення модуля еластичності зразків. Описані закономірності можна пояснити тим, що з плином часу кількість кальцієвих місточків між окремими ланцюгами молекул альгінату натрію зростає, що спричиняє їхнє зшивання та утворення просторової структури гелю; за низького вмісту структуроутворювача в системі відстань між макромолекулами альгінату натрію значна, тому формування суцільної сітки гелю не відбувається.

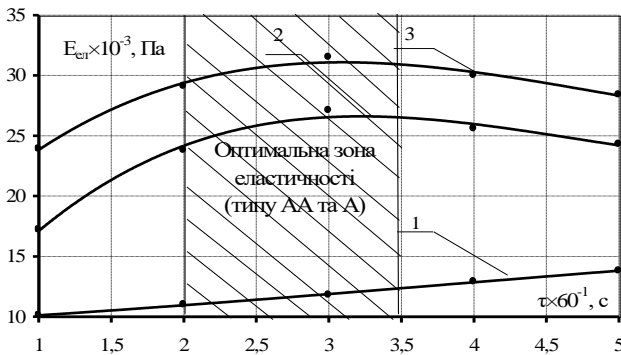


Рисунок 1.29 – Динаміка модуля еластичності іонотропних гелів за концентрації AlgNa, %
1, 2, 3 – 1,0; 2,0; 3,0 відповідно

Імовірно, відбувається утворення асоціатів макромолекул, здатних взаємодіяти із сусідніми ланцюгами полімолекулярних речовин, що забезпечує когезійне зчеплення ланцюгів у системі, таким способом підвищуючи її еластичність.

З підвищенням концентрації альгінату натрію в системі високі значення еластичності зберігаються лише за умови недостатньої кількості зв'язаного кальцію; при подальшому структуриванні

зразків відбувається повне перетворення альгінату натрію в альгінат кальцію, що призводить до формування суцільного крихкого гелю.

Отже, з рис. 1.30 видно, що найбільш раціональні концентрації альгінату натрію, за яких забезпечується необхідний рівень еластичності структурованих систем (що відповідає фаршам сурімі з еластичністю AA), лежать в інтервалі 1,5...2,8 %.

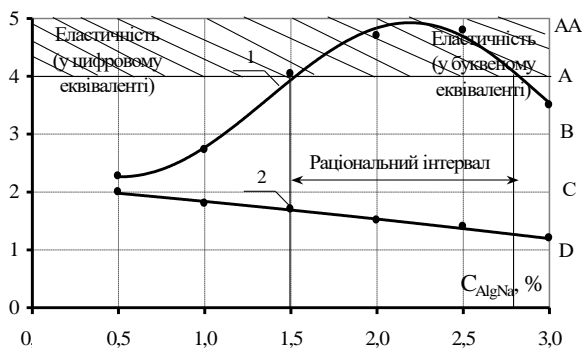


Рисунок 1.30 - Залежність еластичності іонотропних (1) ($\tau = 3 \cdot 60$ с, $C_{CaCl_2} = 5,0$ %) та термотропних (2) гелів від концентрації AlgNa

Дослідження зразків на розривне подовження підтверджують описані вище закономірності (рис. 1.31). Установлено, що за інших рівних умов розривне подовження залежить як від концентрації альгінату натрію в системі, так і від часу обробки зразків у розчині хлористого кальцію. Зокрема, для структурованих систем із концентрацією альгінату натрію 1,0 % спостерігається приріст величини розривного подовження зі збільшенням часу обробки.

З даних, наведених на рис. 1.31, видно, що розривне подовження іонотропних гелів через 1 · 60 с обробки складає 38 %, 5 · 60 с – 71 %.

Інші закономірності характерні для іонотропних гелів зі вмістом альгінату натрію 2,0 % та 3,0 %. Видно, що для зазначених зразків через 3 · 60 с обробки у розчині хлористого кальцію розривне подовження зростає в 1,34 та 1,35 раза відповідно.

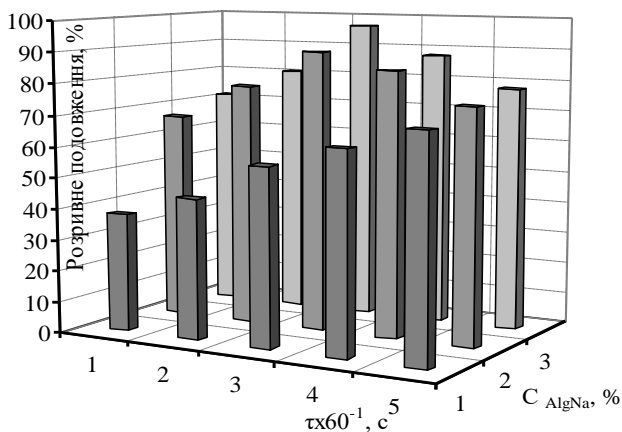


Рисунок 1.31 - Динаміка розривного подовження іонотропних гелів за концентрації альгінату натрію 1,0...3,0 % та часу обробки (1...5) · 60 с у розчинах хлористого кальцію

Збільшення часу обробки більш ніж $5 \cdot 60$ с призводить до зменшення розривного подовження, що для структурованих систем із концентрацією альгінату натрію 2,0 % складає 72 %, 3,0 % – 78 %. Імовірно, збільшення часу обробки призводить до наростання пружних властивостей, водночас еластичність систем, що визначає величину розривного подовження, зменшується.

З урахуванням даних рис. 1.31 варто зазначити, що залежно від концентрації альгінату натрію в межах певного часу відбувається підвищення значень розривного подовження. Так, за умови варіювання концентрації альгінату натрію від 1,0 % до 3,0 % впродовж перших $1 \cdot 60$ с структурування розривне подовження підвищується в 1,89 раза – з 38 % до 72 %. Водночас спостерігається така закономірність: чим більший час структурування, тим менш інтенсивно відбувається наростання еластичних властивостей.

Поряд з дослідженням зміни структурно-механічних характеристик структурованих систем визначено деякі їхні функціонально-технологічні властивості, зокрема, ВУЗ (рис. 1.32).

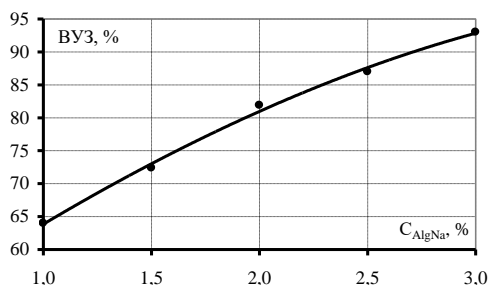


Рисунок 1.32 – Залежність ВУЗ іонотропних гелів від концентрації альгінату натрію ($C_{\text{CaCl}_2} = 5 \%$, $\tau = 3 \cdot 60 \text{ с}$)

Експериментально підтверджено, що альгінат натрію в інтервалі концентрацій 1,0...3,0 % сприяє підвищенню ВУЗ зразків в 1,45 раза – з 64 % до 93 %. Із даних, що наведено на рис. 1.32, видно, що вже за концентрації альгінату натрію 2,0 % (у порівнянні з 1,0 %) ВУЗ систем зростає в 1,27 раза – з 64 % до 81 %. Подальше збільшення концентрації альгінату натрію також призводить до збільшення вологоутримувальної здатності, величина якої підвищується в 1,15 раза. Це можна пояснити тим, що за інших рівних умов ($C_{\text{CaCl}_2} = 5 \%$, $\tau = 3 \cdot 60 \text{ с}$) зі збільшенням концентрації гелеутворювача залишкова кількість альгінату натрію, що не взяла участь в іонообмінній реакції, підвищується, що й викликає збільшення ВУЗ.

Паралельно із визначенням вологоутримувальної здатності проводилася органолептична оцінка іонотропних гелів. Установлено, що максимальній кількості балів (5) відповідають зразки за концентрації альгінату натрію 2,0...2,5 %. При збільшенні концентрації гелеутворювача до 3,0 % (при одночасному збільшенні ВУЗ) зразки характеризуються як занадто жорсткі. Тобто перевищення концентрації альгінату натрію за 2,5 % призводить до того, що іонотропні гелі набувають пружних властивостей з одночасною втратою еластичності, що і стає причиною зниження органолептичних показників.

Порівняльний аналіз значень вологоутримувальної здатності іонотропних гелів (за концентрації альгінату натрію 2,0 %) з різним часом обробки зразків у розчинах хлористого кальцію

дозволяє стверджувати, що при збільшенні часу обробки за фіксованої концентрації CaCl_2 в розчині ВУЗ іотропних гелів знижується (рис. 1.33).

Так, за концентрації в розчині хлористого кальцію 3,0 % при обробці зразків від 1 · 60 с до 7 · 60 с вологоутримувальна здатність систем знижується у 1,2 раза – з 81,0 % до 69,3 %. Зі збільшенням концентрації хлористого кальцію в розчині спостерігається підвищення інтенсивності зниження ВУЗ. Так, за концентрації CaCl_2 5,0 % ВУЗ зразків знижується у 1,4 раза (з 81,0 % до 59,2 %), а під час застосування 7,0 % розчину CaCl_2 – у 1,7 (з 81 % до 47,3 %).

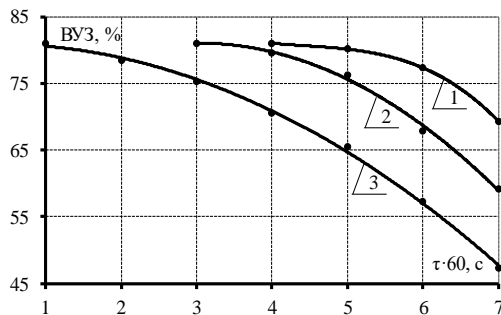


Рисунок 1.33 – Динаміка ВУЗ іотропних гелів (за концентрації альгінату натрію 2,0 %), оброблених у розчинах хлористого кальцію, %
1, 2, 3 – 3,0; 5,0; 7,0

Це пояснюється тим, що реакція іотропного гелеутворення супроводжується виділенням вільної води. Тому одночасне підвищення концентрації хлористого кальцію та часу обробки зразків сприяє інтенсифікації цього процесу зі збільшенням вмісту альгінату кальцію (як продукту цієї реакції) щодо альгінату натрію, який не прореагував, що і призводить до зниження вологоутримувальної здатності зразків.

Збільшення часу структурування, так само, як і підвищення концентрації CaCl_2 (за фіксованих концентрацій альгінату натрію), викликає появу гіркої смаку, що обумовлено наявністю вільних іонів кальцію, які не прореагували з альгінатом натрієм.

1.2.5 Розробка принципової технологічної схеми виробництва РРП

Узагальнення результатів аналітичних та експериментальних досліджень, інтегрування отриманих даних відповідно до моделей «структура системи» та «склад системи» дозволили на цьому етапі розробити принципову технологічну схему виробництва реструктурованої рибної продукції (рис. 1.34).

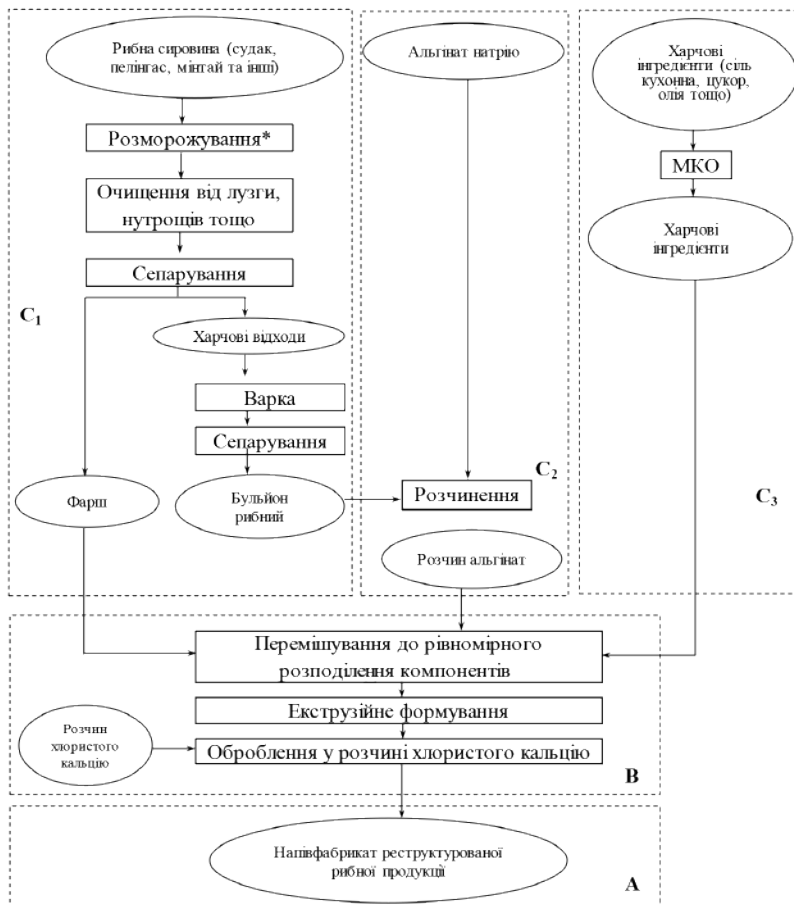


Рисунок 1.34 - Принципова технологічна схема виробництва РРП

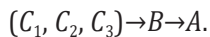
Як зазначено в підрозділі 1.2.1, реалізація концепції розробки РРП, яку віддзеркалено в моделях «структура системи» (рис. 1.17) та «склад системи» (рис. 1.18), дозволяє отримувати РРП (система А) у вигляді трьох напівфабрикатів (свіжого, охолодженого чи замороженого).

Дослідження в межах підсистеми A_1 функціонування таксонів $T_1...T_4$ дозволили обґрунтувати параметри окремих технологічних операцій та визначити раціональний вміст основних рецептурних компонентів. Технологія отримання напівфабрикату реструктурованої рибної продукції представлена як цілісна технологічна система, у якій відокремлено підсистеми з наступною ієрархією.

У межах підсистеми C_1 здійснюють механічну кулінарну обробку риби з метою відділення м'яса риби для отримання фаршу. У межах цієї підсистеми реалізується принцип комплексної переробки рибної сировини, який полягає у використанні їстівної частини рибної сировини для отримання фаршевих систем, а також харчових відходів – для виробництва рибного бульйону. Основною для виробництва РРП є рибна сировина (модель «склад системи», рис. 1.18), яка внаслідок механічної кулінарної обробки перетворюється на фарш та харчові відходи.

Як рідку основу рецептурної суміші використовують рибний бульйон, отриманий з харчових рибних відходів судака шляхом проведення їхньої гідротермообробки. Рибний бульйон є джерелом екстрактивних речовин, впливає на формування органолептичних показників готової продукції та на її харчову цінність.

Як структуроутворювач при виробництві рибного реструктурованого продукту використано сіль альгінової кислоти – альгінат натрію, який у присутності вільних іонів кальцію утворює іонотропний гель з термостабільними властивостями (підсистема C_2). Шляхом оптимізації параметрів структурування було визначено раціональну концентрацію гелеутворювача в системі, яка складає 1,8...2,2 %. З метою активації функціонально-технологічних властивостей альгінату натрію його розчиняють у рибному бульйоні, що супроводжується підвищенням в'язкості внаслідок необмеженого набрякання гідроколоїду.



Мету функціонування окремих підсистем наведено в табл. 1.13.

Таблиця 1.13 – Мета функціонування підсистем

Підсистема	Назва підсистеми	Мета функціонування
<i>A</i>	Утворення напівфабрикату РРП	Отримання напівфабрикату РРП, що може зазнавати різних способів термічної обробки або зберігатися в замороженому стані
<i>B</i>	Утворення іонотропного гелю шляхом екструзійного формування та обробки зразків у розчинах хлористого кальцію	Отримання напівфабрикату з гелеподібною структурою та заданими властивостями за рахунок реалізації функціонально-технологічних властивостей альгінату натрію
<i>C₁</i>	Утворення рибного фаршу та бульйону	Отримання гомогенного рибного фаршу як основного компонента РРП. Отримання рибного бульйону із заданим вмістом сухих речовин, що використовується як рідкий компонент для розчинення альгінату натрію
<i>C₂</i>	Активация іонотропного гелеутворювача	Отримання гелеутворюючої системи на основі альгінату натрію, яка забезпечує формування необхідних структурно-механічних та функціонально-технологічних властивостей продукту
<i>C₃</i>	Підготовка інших харчових інгредієнтів	Просіювання рецептурних компонентів з метою видалення сторонніх домішок та руйнування агломерованих часток

Згідно з проведеними дослідженнями та відповідно до моделі «склад системи» (рис. 1.18) виробництво реструктурованої рибної продукції окрім основних рецептурних компонентів (рибний фарш, альгінат натрію) передбачає використання додаткових харчових інгредієнтів (солі кухонної, цукру, крохмалю, порошку яєчного, олії тощо), дію яких переважно буде спрямовано на формування органолептичних показників готової продукції (підсистема *C₃*).

Допоміжною операцією для проведення процесу структурування є приготування розчинів хлористого кальцію. Для цього наважку хлористого кальцію диспергують у воді до повного його розчинення, а отриманий розчин проціджують з метою видалення нерозчинних компонентів та сторонніх домішок.

Підсистема В передбачає поетапну реалізацію таких технологічних операцій, як перемішування до рівномірного розподілення компонентів, екструзійне формування, обробку в розчині хлористого кальцію, послідовне здійснення яких забезпечує отримання напівфабрикату РРП. Формування рецептурної суміші здійснюється шляхом перемішування всіх рецептурних компонентів. У розчин альгінату натрію (на основі рибного бульйону) вводять додаткові рецептурні компоненти, рослинну олію і разом з рибним фаршем перемішують до утворення однорідної маси. Отриману рецептурну суміш формують методом екструзії у формі молодого вугра. Структурування сформованих напівфабрикатів здійснюють у розчинах хлористого кальцію протягом $(3...4) \cdot 60$ с.

Результатом послідовного перебігу підсистем C_1 , C_2 , C_3 в підсистемі В є формування підсистеми А з отриманням напівфабрикату РРП. Після проведення вищезазначених технологічних операцій отримують напівфабрикат РРП, який являє собою продукт, що імітує тушку молодого вугра з гелеподібною, в міру щільною, еластичною та соковитою структурою, що може зазнавати різних способів термообробки, а саме варіння, припускання тощо.

Отже, згідно з інноваційною стратегією розробки РРП з використанням методів системного аналізу розроблено моделі «структура системи» та «склад системи», функціонування яких спрямовано на комплексну переробку рибної сировини з одержанням РРП у вигляді молодого вугра.

На підставі встановлених закономірностей зміни структурно-механічних показників фаршів із судака у часі обґрунтовано шляхи регулювання в'язкісних та пружних властивостей, за яких не спостерігається явище сеттінгу. Установлено, що за концентрації 9,0...11,0 % фаршеві системи характеризуються сталими в часі величинами структурно-механічних показників, низькою формувальною здатністю.

Визначено, що введення до складу фаршевих систем за концентрації сухих речовин 9,0...11,0 % альгілату натрію в кількості 1,0...3,0 % сприяє підвищенню їхньої в'язкості в 3,2...7,9 раза, коефіцієнта формостійкості – у 5,8 раза та дозволяє отримувати структуровані системи шляхом іотропного гелеутворення. Досліджено закономірності зміни структурно-механічних показників та функціонально-технологічних властивостей структурованих систем залежно від технологічних факторів. Методом математичного моделювання встановлено раціональні параметри отримання структурованих систем: концентрація альгілату натрію у фаршевих системах – 1,8...2,2 %, концентрація хлористого кальцію в розчині – 4,5...5,5 %, час обробки сформованих зразків у розчинах хлористого кальцію – $(3...4) \cdot 60$ с.

На підставі проведених досліджень розроблено принципову технологічну схему виробництва РРП, у межах якої визначено окремі підсистеми, сформульовано мету їхнього функціонування та шляхи подальшого розвитку.

1.3 Наукове обґрунтування виробництва соусів капсульованих

1.3.1 Інноваційна стратегія розробки соусів капсульованих на основі томатного пюре

Соуси займають важливе місце в технології кулінарної продукції, виконуючи роль технологічного середовища при тушкуванні, забезпечуючи різноманіття страв та збуджуючи секреторну діяльність до травлення, змінюючи та збагачуючи харчову та біологічну цінність основного продукту, гармонійно доповнюючи смакові відтінки готових до вживання страв.

З розвитком технологій приготування їжі набувають розвитку і технології соусів. Водночас високі органолептичні показники соусів чилі, табаско, кетчупу, майонезу і соусів на основі гірчиці та високий рівень індустріалізації їхнього приготування стали вирішальними для розвитку цілих напрямків харчової промисловості, зокрема й закладів ресторанного господарства. Адаптація технологій пакувальних матеріалів, можливість їхнього пакування в індивідуальну споживчу тару за масою відповідно до дози

споживання – фактори, які внесли революційні зміни в систему організації харчування й обслуговування і стали визначальними для розвитку системи швидкого харчування та кейтерінгу.

Сучасний рівень розуміння та розвитку технології кулінарних страв і закономірностей їхнього розвитку все частіше потребує одночасного використання двох або більшої кількості соусів, фізичне змішування яких неможливе за санітарними, температурними, технологічними, естетичними ознаками, але є бажаним для одержання цих композицій за смаковими, фізіологічними, енергетичними вимогами. Такі протиріччя можуть бути розв'язані та вирішені лише за умови, коли соуси будуть розфасовані в індивідуальні пакувальні ємності, а ці ємності, своєю чергою будуть їстівними і не матимуть обмежень за правилами споживання з погляду нутріціології, вимог безпечності та нешкідливості. Таким вимогам ідеально відповідають гелеподібні покриття на основі іонотропних полісахаридів, особливо на основі певних видів альгінату натрію. У деяких наукових дослідженнях розроблено технологію капсульованих форм харчових продуктів – альгінової лососевої та осетрової ікри, капсульованих мікроорганізмів спеціального призначення [8].

Із врахуванням рівня розвитку капсулювання як нового напрямку технології харчових продуктів та необхідності подальшого розвитку технології соусів, особливо пов'язаної з розвитком їхньої технології у фазах дозування, споживання, та враховуючи перспективні можливості принципово нового напрямку розвитку технології харчової продукції, де соуси можуть бути виготовлені у фізичному стані капсул, порожнина яких наповнена соусом, нами прийняте інноваційне рішення розробки науково-технологічних принципів технологій виготовлених соусів на основі томат-продуктів у формі капсул.

Нами сформовано робочу гіпотезу стосовно способу одержання та технологічних перспектив капсульованих соусів, сутність якої зводиться до декількох постулатів:

- поєднання принципів і закономірностей іонотропного гелеутворення з науковими принципами одержання капсул на основі альгінату натрію дозволить розробити технологію капсульованих соусів широкого асортименту;

- модифікація властивостей загусників у технології соусів на основі томат-продуктів забезпечить механізм іотропного гелеутворення з одержанням капсул із заданими властивостями та підвищить стабільність готової продукції в технологічному потоці;

- визначення основних товарознавчо-технологічних показників капсульованих соусів на основі томат-продуктів дозволить обґрунтувати рекомендації з їхнього споживання та використання як напівфабрикату високого ступеня готовності для вдосконалення та розвитку широкого асортименту кулінарної продукції.

З огляду на робочу гіпотезу і з урахуванням основних фізико-хімічних показників соусів та оцінки рівня хімічного потенціалу їх складових, введення до їхнього складу солі (солей) кальцію та стабілізація колоїдних властивостей полісахаридів, що використовуються для забезпечення рівня якості технологічної стабільності, дозволить при крапельній екструзії в середовище водного розчину натрію альгінату одержати капсульовані харчові форми, які за своєю суттю є розвитком технології соусів, використання яких у технологічному процесі дозволить удосконалити низку технологічних процесів кулінарної продукції.

Інноваційний задум наукового обґрунтування технології капсульованих соусів наведено в таблиці 1.14.

Таблиця 1.14 – Інноваційний задум нової продукції

Показники інновації	Джерела реалізації
1	2
Зовнішній вигляд: капсули розміром 2...10 мм з характерним для томатного соусу кольором і смаком, нелипкі, пружні, легко розкушуються	Досягається вибором соусів, структуроутворювачів та оболонкоутворювачів, забезпечується впровадженням науково-обґрунтованої технології соусів томатних та технології капсулювання. Забезпечується науковим обґрунтуванням та параметризацією всіх стадій процесу
Вид соусів: томатний та його похідні у формі капсул. Інноваційний спосіб надання форми як наслідок полімеризації іотропного полісахариду альгінату натрію та Ca ²⁺	Базується на аналізі структури споживання соусів та результатах наукового обґрунтування технологічних параметрів виробництва продукції

Закінчення таблиці 1.14

1	2
Структуруюча здатність, консистенція та колоїдна стабільність	Досягається обґрунтуванням концентрацій реагентів «натрію альгінат – кальцію хлорид», модифікацією властивостей соусів введенням до їхнього складу зшиваючої солі – кальцію хлориду, введенням до складу соусів розчинів полісахаридів, що піддаються модифікації властивостей механічним впливом УЗ-хвиль
Стійкість до термообробки, традиційних методів МКО в закладах ресторанного господарства	Витримують усі види гідротермічної обробки на етапі МКО, які не руйнують оболонку
Відношення до традиційних харчових систем – здатний утворювати системи у вигляді сумішей, гарнірів, наповнювачів	Розробка нових технологій з використанням капсульованих соусів, що враховують технологічні особливості нових соусів
Фасування	Фасується в індивідуальну споживчу тару як продукт, готовий для споживання. Фасується у виробничу тару як напівфабрикат високого ступеня готовності
Конкурентні переваги	Продукт високої якості, доступного цінового сегменту, принципово новий за складом і формою
Асортимент продукції	Соус томатний капсульований та його похідні. Розширення асортименту досягається використанням прянощів, спецій
Умови й терміни зберігання	Термін придатності готового продукту складає 6 місяців за температури 4...6 °С у тарі виробника

Продукт представляє напівфабрикат високого ступеня готовності у зручній для споживача формі, органолептично поєднується з асортиментом м'ясних виробів та виробів на основі овочів і круп.

З огляду на інноваційний задум розробки та з врахуванням робочої гіпотези нами створена інноваційна стратегія розробки, яка наведена у вигляді структурно-логічної схеми (рис. 1.35).



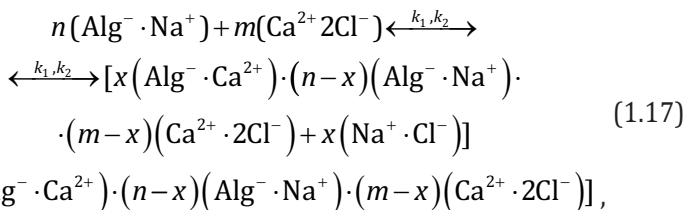
Рисунок 1.35 – Структурно-логічна схема розробки технології капсульованих томатних соусів

Виконання структурно-логічної схеми розробки технології капсульованих томатних соусів планується за рахунок забезпечення капсулоутворення за рахунок реалізації хімічного потенціалу технологічної системи, її синтезу із врахуванням збурюючих факторів на кожному етапі.

Досягнення запланованих органолептичних, мікробіологічних, фізико-хімічних показників готової продукції забезпечується обґрунтованим упровадженням додаткових організаційно-технологічних заходів.

1.3.2 Теоретичне обґрунтування технології капсульованих томатних соусів та вплив технологічних чинників на закономірності формування оболонки

Технічне рішення одержання капсульованих форм харчових продуктів на основі альгінату натрію реалізовано на принципі екструзії через повітря системи «кальцієва сіль, вода, полісахарид та асортиментвизначальні харчові компоненти» в розчин високомолекулярної сполуки-поліелектроліту, а процес формування з хімічного погляду можна описати реакцією 1.17.



де хелатні комплекси зі ступенем полімеризації x та сталим показником стану системи ($0 < S_t < 1$).

Таке трактування утворення стінок капсул справедливе лише для ідеальних за складом і стехіометричних співвідношень систем і набуває зовсім іншого вигляду при наявності в системі додаткових учасників системи, а також впливу різних збурюючих факторів на параметри процесу та в присутності речовин-конкурентів, які змінюють умови реакції. Це стає зрозумілим, коли реакція заміщення, тобто за суттю реакція, яка забезпечує капсулювання, аналізується з погляду ентропійних факторів.

Розчинення альгінату натрію у воді призводить до дисоціації, аніони альгінату натрію перебувають у стані клубка, що характерно для полімерів з адизометричною структурою, а катіони натрію не здатні до переміщення за рахунок значного перевищення ланцюгів аніона за розмірними характеристиками. Полімеризація аніонів при потраплянні в розчин блокуючих від'ємні його заряди бівалентних електролітів, зокрема іонів Ca^{2+} , значно знижує в системі вільну енергію Гібса та призводить до зростання ентропії. Водночас полімеризація призводить до вивільнення іонів Na^+ , що видно з аналізу рівняння 1.17. Цей ефект зростання ентропії відбувається за рахунок полімеризації аніонів, оскільки кількість

вивільнених аніонів і катіонів значно перевищує числову кількість поліелектролітних комплексів альгінату кальцію. Тому завершальні стадії процесу капсулювання проходять з певним ускладненням, оскільки вони будуть відбуватися на фоні значної кількості вивільнених аніонів і катіонів, які визначатимуть для цього процесу ступінь упорядкованості системи загалом та різко сповільнювати утворення кооперативних поліелектролітних комплексів $\text{Alg}_2\text{Ca}\downarrow$.

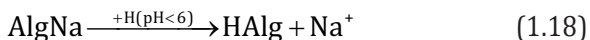
Ще більш ускладнено ці процеси проходять, якщо врахувати реальний поліелектролітний склад харчових систем, зокрема які проходять із використанням томат-продуктів. Вміст сухих речовин в помідорах лежить в інтервалі 4...6 %, серед яких найбільший вплив з погляду блокування процесу і зниження кінетики будуть мати геміцелюлози 0,1...0,2 % та пектинові речовини, які складають 1,3...2,5 % сухого залишку, оскільки зольність помідорів становить 0,4...0,8 %. Оскільки значна кількість речовин здатна до розчинення та утворення іонних розчинів, то в порівнянні з модельною системою «розчин $\text{AlgNa} - \text{Ca}^{2+}$ » при внесенні складових помідорів до інкапсулянту чи до оболонкоутворювача ентропія системи буде зростати, а вірогідність протікання реакції 1.17 знизуватиметься.

Реакція утворення поліелектролітних комплексів $\text{Alg}_2\text{Ca}\downarrow$ належить до реакції кооперативного типу. Кооперативний характер реакції 1.17 проявляється в тому, що протікає лише за певних значень рН та концентрації реагуючих компонентів, створюючи умови для дифузії блокуючого електроліту (Ca^{2+}) в систему полімеру. За невідповідності цим умовам процес капсулювання проходити не буде.

Особливий вплив на процес капсулювання соусів на основі томат-продуктів будуть чинити екзокислоти помідорів, а при капсулюванні готових до вживання соусів – додатково внесена оцтова кислота та кухарська сіль. Загальна кислотність зрілих помідорів складає 0,40...0,68 % (у перерахунку на яблучну кислоту), а активна кислотність – у межах рН 4,05...4,24. Основними домінуючими кислотами є яблучна та лимонна. Кислоти в помідорах перебувають у вільному стані та у вигляді кислих солей. Для перезрілих помідорів характерна наявність бурштинової, щавлевої,

молочної та оцтової кислот. За величинами pK_a вони значно активніші за поліальгінову кислоту та її складові – мануронову ($pK_a = 3,38$), та гулуонову ($pK_a = 3,65$) кислоти.

Це значить, що за присутності цих кислот у певних концентраціях, що виражається масовою концентрацією внесених томат-продуктів, а також соусів на основі томат-продуктів, частина розчинної форми альгінової кислоти переходить у стан малорозчинної форми альгінової кислоти за реакцією 1.18:



із частковою втратою розчинності та функціональних властивостей. За таких умов функціональна властивість кислоти до солеутворення буде втрачена та, незважаючи на фактичну присутність її в технологічній системі, у процесі капсулювання вона брати участі не буде. Підтвердженням цьому є експериментальні дані про зміну значень рН при змішуванні томатної пасти з водою (рис. 1.36).

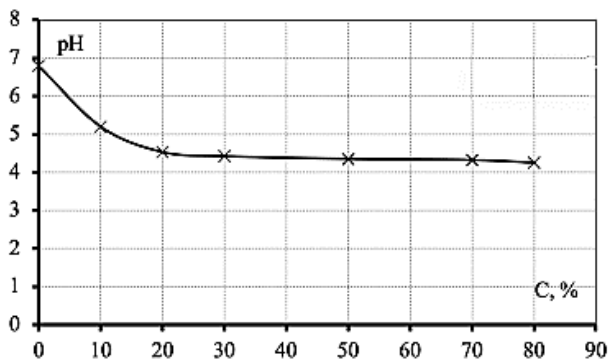


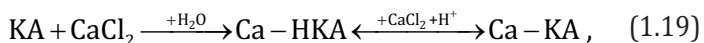
Рисунок 1.36 – Залежність зміни рН розчинника (дистильована вода) від вмісту томатної пасти (концентрація сухих речовин пасти 25 %)

З графіка (рис. 1.36) видно, що при введенні в систему «томатна паста – вода» 10 % томатної пасти відбувається різке падіння значень рН цієї системи і складає 5,2, введення в систему 20 % томатної пасти призводить до зниження рН до значень 4,5, подальше

збільшення концентрації в системі майже не призводить до зміни значень рН системи.

Тоді реакція 1.17 буде протікати за новими умовами і з врахуванням сумарних властивостей типових реакцій та буде зведена до основних реакцій (1.18, 1.19).

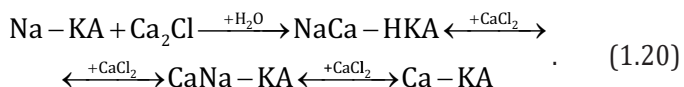
Згідно з хімічними властивостями альгінова кислота є слабо-кислим електролітом і здатна обмінювати у спільному розчиннику протон G-блоків гулууронової кислоти на катіон металу, у нашому випадку катіон Ca^{2+} солі CaCl_2 , за (реакцією 3):



де $\text{Ca} - \text{HKA}$ – кисла сіль альгінової кислоти (неповне заміщення, при умові $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{KA}]$ за стехіометричною рівновагою);

$\text{Ca} - \text{KA}$ – повна сіль, при умові $[\text{Ca}^{2+}] \geq [\text{KA}]$ за стехіометричною рівновагою.

Повна сіль під дією кислоти здатна перетворюватися в кислу сіль, що може бути при контакті альгінової кислоти та її похідних з кислотами томат-продуктів, у разі використання натрієвої солі альгінової кислоти $\text{Na} - \text{KA}$ схема перетворень набуває такого вигляду (реакція 4):



З наведеного аналізу є очевидним наукове обґрунтування технологічного процесу одержання капсульованих соусів, яке, найвірогідніше, має базуватися на капсулюванні готового соусу, що містить кухарську сіль, з поданням органолептичних показників капсульованих напівфабрикатів після технологічного етапу формування капсули. Наявність різних солей при капсулюванні томат-продуктів буде визначати закономірності утворення оболонок капсул.

Утворення оболонки є складним технологічним процесом, одночасно пов'язаним із реалізацією хімічного потенціалу реагуючих речовин та процесами масопереносу. У реальному технологічному процесі різного роду масоперенос визначає й можливість реалізації хімічного потенціалу. Через це реалізація хімічних потенціалів та масоперенос будуть визначати як процес капсулоутворення, так

і його інтенсивність, що своєю чергою буде впливати на органолептичні властивості кінцевого продукту.

Основними технологічними чинниками, що впливають на процес капсулювання та приріст маси оболонки капсули із зростанням її товщини, є: ступінь гомогенності інкапсулянта, який впливає на інтенсивність дифузії іонів кальцію із інкапсулянта до розчину альгінату натрію, значення рН та величини активної кислотності соусу, оскільки присутні в соусі кислоти здатні змінювати розчинність альгінату натрію в зоні контакту з внутрішнім вмістом а також частково зв'язувати вільні іони кальцію.

Моделювання приросту оболонки капсули виходить із умови:

- крапля інкапсулянта внесена в термостабільну оболонку (розчин формувального середовища);
- крапля інкапсулянта є шароподібною геометричною фігурою з радіусом r ;
- концентрація та співвідношення реагуючих компонентів процесу капсулювання такі, які б приводили до утворення форм капсул і в яких би гідрогелі, що формують стінку капсули, за своєю сутністю характеризувалися як гомогенні системи, не здатні до значного фазового розшарування з вираженим синерезисом.

Геометрична форма одержаних капсул має задовольняти умовам коефіцієнта форми: $K_f = \frac{d_{\text{верт.}}}{d_{\text{гориз.}}} \approx 1$, де $d_{\text{верт.}}$, $d_{\text{гориз.}}$ - вертикальний та горизонтальний діаметр капсул, за умови $K_f \approx 1$ капсули мають шароподібну форму, $K_f < 1$ - капсули наближені до овальної форми.

Зважаючи на характер процесу утворення оболонки капсули, встановлено, що сіль кальцію має входити до складу інкапсулянта, а такі параметри, як час капсулювання, концентрації солі кальцію та альгінату натрію, будуть головними чинниками, що впливають на властивості оболонки капсули.

Оскільки у всіх випадках в основі гелеутворення лежить масоперенос іонів металу, то очевидно, що рушійною силою масопереносу, а значить, і капсулювання, буде різниця концентрацій. Відповідно до закону Фіка в загальному вигляді кількість

дифундованих іонів Ca^{2+} до середовища AlgNa буде мати вигляд (рівняння 1.21):

$$\Delta m_{\text{Ca}^{2+}} = D \frac{dc}{d\tau} \Delta\tau, \quad (1.21)$$

де $\Delta m_{\text{Ca}^{2+}}$ – загальна кількість іонів Ca^{2+} , перенесених через поверхню розділу (S) двох речовин до середовища AlgNa за час капсулювання τ ;

D – коефіцієнт дифузії;

$\frac{dc}{d\tau}$ – градієнт концентрації іонів кальцію.

При одержанні капсул існує поверхня розділу (S), яка дорівнює внутрішній поверхні капсули, через яку за фіксований час ($\Delta\tau$) реалізується градієнт концентрації $\frac{dc}{d\tau}$. З урахуванням закону збереження мас рівняння заміщення, а значить, і кількість гелю, що утворюється у відповідності з кількістю дифундованих іонів Ca^{2+} , буде мати вигляд (рівняння 1.22):

$$\frac{d[\text{Alg}_2\text{Ca}]}{d\tau} = k[\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}], \quad (1.22)$$

де k – константа швидкості прямої реакції гелеутворення.

Оскільки кількість іонів кальцію може бути виражена через масу краплі, помножену на молярну концентрацію кальцію в розчині, то маса утвореної стінки капсули $\frac{d[\text{Alg}_2\text{Ca}]}{d\tau}$ може бути розрахована за формулою 1.23:

$$\frac{d[\text{Alg}_2\text{Ca}]}{d\tau} = k[\text{Alg}^-] \cdot (m \cdot C_{m\text{Ca}}) \cdot \left(D \frac{dc}{dr} \cdot \tau \cdot S \right), \quad (1.23)$$

де $C_{m\text{Ca}}$ – молярна концентрація частки розчиненого іону Ca^{2+} ;

m – маса інкапсулянта;

S – площа внутрішньої поверхні краплі.

Враховуючи, що під поняттям $\frac{d[\text{Alg}_2\text{Ca}]}{d\tau}$ у реальному технологічному процесі є утворення оболонки, можна стверджувати, що її маса в складі капсули буде прямо пропорційна добутку маси

інкапсулянта, концентрації розчиненого Ca^{2+} і концентрації AlgNa . Обмежуючою умовою утворення капсули буде умова, яку можна

описати, зважаючи на стан системи « $\text{AlgNa} - \text{Alg}_2\text{Ca}$ », що характе-

ризується коефіцієнтом S_t . $S_t = \frac{[\text{Alg}_2\text{Ca}]}{[\text{AlgNa}]}$ (0 < S_t ≤ 1). Фізичний зміст

коефіцієнта стану системи, величина якої може змінюватися від 0 до 1, полягає в оцінці ступеня переходу AlgNa в Alg_2Ca . При значенні $S_t = 0$ система являє собою розчин AlgNa , при $S_t = 1$ система являє собою гель Alg_2Ca . Очевидно, що стану гелю відповідає деяка мінімальна гранична концентрація Alg_2Ca в системі « $\text{AlgNa} - \text{Alg}_2\text{Ca}$ », що забезпечує відсутність плинності, а точніше, безрозмірна величина відношення Alg_2Ca до AlgNa , що забезпечує виникнення форми (рівняння 1.24):

$$S_t = \frac{[\text{Alg}_2\text{Ca}]_{\min}}{[\text{AlgNa}]} = \frac{k[\text{Alg}^-]_{\min} \cdot (m \cdot C_{m_A}) \cdot \left(D \frac{dc}{dr} \Delta\tau \cdot S \right)}{[\text{AlgNa}]} \quad (1.24)$$

Аналіз рівняння 1.24 свідчить, що на величину S_t коефіцієнта, що визначає умови формування капсул, впливають два протилежні фактори – стан системи буде прямо пропорційний кількості внесеного кальцію (що сприяє утворенню стінок капсул), обернено пропорційний концентрації AlgNa у приймальному середовищі, що формує оболонку розчину. Із цього випливає прямий технологічний висновок, що в реальному технологічному процесі має бути певне співвідношення концентрацій іонів кальцію та альгінату натрію, за яких коефіцієнт S_t набуває значень $S_{t(\min)}$, що забезпечує капсулоутворення. Відповідно умова $S_{t(\min)} \leq S_{t(i)} \leq 1$ буде визначати існування та якість капсули, зокрема її структурно-механічні гідродинамічні властивості та проникність. А за умови $0 < S_{t(i)} \leq S_{t(\min)}$ капсулоутворення не відбуватиметься. Цей висновок обумовлює технологічні задачі, які є обов'язковими при обґрунтуванні рецептурних концентрацій інкапсулянту та формувального середовища: концентрація кальцію в інкапсулянті має бути такою, щоб забезпечити формування стінки капсули, але обов'язково врівноважена з концентрацією альгінату натрію у формувальному середовищі.

Очевидно, що концентрація має завжди перевищувати концентрацію AlgNa , необхідну для забезпечення утворення $\text{Alg}_2\text{Ca}_{\min}$, – умова капсулоутворення.

Концентрація AlgNa у формувальному розчині має свої технологічні межі, особливо в бік збільшення, оскільки при фіксованій концентрації Ca^{2+} збільшення концентрації AlgNa понад обґрунтованих концентрацій, що забезпечують необхідну величину $S_t \geq S_{t(\min)}$, буде погіршуватися формування капсул і робити цей процес неможливим ($K_f \neq 1$).

Формувальне середовище розчину AlgNa відносно маси внесеної краплі-дозу ϵ , по суті, нескінченної великою величиною, тому потенційно постійно буде існувати градієнт концентрації $\frac{dC}{d\tau}$ (3), що забезпечує дифузію іонів кальцію Ca^{2+} з достатньою швидкістю. Гель Alg_2Ca перебуватиме у формі фази, що вивільнилась із розчину, між якою та формуючим середовищем буде також відбуватися іонний обмін за принципом рекомбінації. За цих умов іони Ca^{2+} із хелатного комплексу Alg_2Ca будуть переходити в неперервне формувальне середовище AlgNa . У момент, коли швидкість дифузії Ca^{2+} із інкапсулянта до середовища AlgNa буде вищою, ніж швидкість рекомбінації Ca^{2+} (дифузія в середовищі AlgNa), буде нарощуватися стінка капсули. Розуміючи, що кількість Ca^{2+} у краплі-дозі інкапсулянта скінченна, можна передбачити зниження згідно із законом Фіка швидкості дифузії Ca^{2+} із інкапсулянта до формувального середовища, що відповідає відносному зростанню швидкості рекомбінації Ca^{2+} у формувальному середовищі. Із часом величина S_t буде зменшуватися як результат перерозчинення в безмежному формувальному середовищі. Це визначає, що час ($\Delta\tau$) перебування капсул у технологічному середовищі AlgNa не може бути нескінченно довгим, тому що через певний період буде призводити до зникнення оболонки.

Час перебування капсули у формувальному середовищі підлягає обґрунтуванню залежно від концентрації речовин, що беруть участь у технологічному процесі.

На рис. 1.39 наведено динаміку приросту маси (%) оболонки капсул до маси інкапсулянта, кількісно прийнятого за 100 % для концентрацій AlgNa – 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % відповідно, за концентрації CaCl_2 0,5 %.

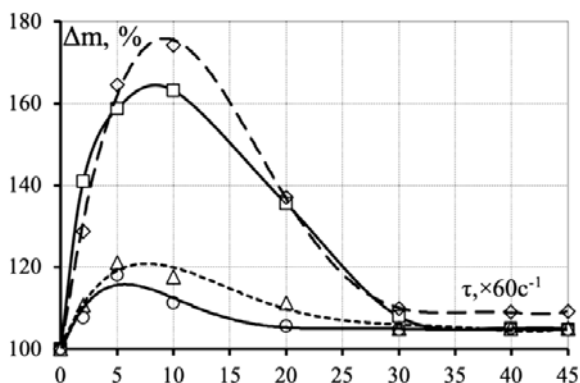


Рисунок 1.37 – Динаміка приросту маси оболонок капсул за концентрацій AlgNa

◇, □, △, ○ – 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0 % відповідно за концентрації CaCl₂ 0,5 %

З рис. 1.37 видно, що динаміка капсулоутворення має два етапи. Перший етап нарощування маси оболонки капсул залежно від концентрації AlgNa спостерігається протягом перших 5...10 × 60⁻¹ с капсулювання і пов'язаний з тенденцією зростання (нарощування) маси стінок. При збільшенні часу витримки капсул у середовищі альгінату натрію спостерігається другий етап зменшення маси оболонки капсул, що обумовлено перерозчиненням оболонки капсул у формувальному розчині, результат зменшення значень коефіцієнта S_r. Установлено, що при концентраціях AlgNa 0,5 і 1,0 % максимальний приріст маси оболонки капсул становить 75 та 65 ± 1 % відповідно. Капсули, одержані з концентрацією AlgNa 0,5 %, мають обводнену оболонку й слабо тримають форму. Коефіцієнт форми одержаних капсул з концентрацією AlgNa 0,5 та 1,0 % становить 0,3...0,5, що технологічно не забезпечує якість кінцевого продукту. Зразки капсул, одержані з концентрацією AlgNa 1,5 та 2,0 %, мають максимальний приріст маси оболонки 20 та 15 ± 1 %. За своїми структурно-механічними показниками капсули мають вищу міцність у порівнянні зі зразками, одержаними за концентрації AlgNa 0,5 та 1,0 %. Коефіцієнт форми одержаних капсул дорівнює 1,0. Із аналізу цих значень K_f стає зрозумілим, що при вибраному інтервалі концентрацій альгінату натрію 0,5 % його концентрація

в технологічному процесі має бути вища за концентрацію 0,5 %. Таке обмеження є обов'язковою умовою одержання капсул з правильною геометричною формою, що характеризується величиною $K_f \approx 1$. Здатність капсул до синерезису, одержаних за концентрації CaCl_2 0,5 %, вивчалася протягом 12×3600 с перебування їх у формувальному середовищі. Максимальні втрати вологи були зафіксовані в капсулах зі вмістом AlgNa 2,0 % і склали $8,1 \pm 0,5$ %, мінімальні зі вмістом AlgNa 1,5 % склали $6,8 \pm 0,5$ %.

На рис. 1.38 наведено динаміку приросту маси оболонки капсул за концентрацій AlgNa – 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % відповідно, за концентрації CaCl_2 1,0 %.

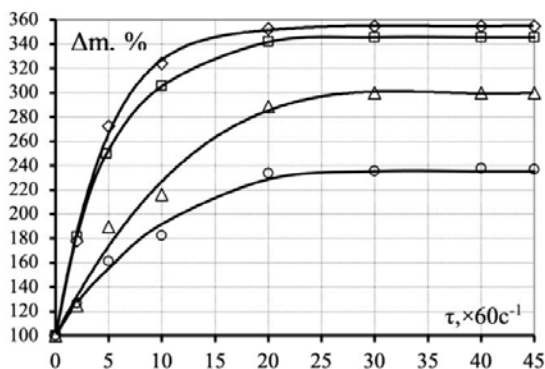


Рисунок 1.38 – Динаміка приросту маси оболонок капсул за концентрацій AlgNa

◇, □, Δ, ○ – 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0 % відповідно за концентрації CaCl_2 1,0 %

Аналізуючи динаміку приросту маси капсул, одержаних при концентраціях AlgNa 0,5...2,0 % з постійною концентрацією в інкапсулянті CaCl_2 1,0 %, можна зробити висновок також про наявність двох етапів. Перший етап пов'язаний зі зростанням маси, другий – з відносною стабільністю маси в досліджуваній період часу, найбільший приріст маси оболонок капсул відбувається при концентраціях AlgNa 0,5 та 1,0 % і становить 245 та 255 ± 1 % відповідно. Капсули, одержані з використанням AlgNa у концентраціях 1,5 та 2,0 %, мають максимальний приріст маси оболонки 200 та 140 ± 1 %. Час процесу капсулювання склав 25×60^{-1} с. Коефіцієнт форми K_f

одержаних капсул зі вмістом солі CaCl_2 1,0 % і різних концентрацій AlgNa 0,5...2,0 % дорівнює 1. Здатність капсул до синерезису, одержаних з використанням концентрації 1,0 % CaCl_2 , показала, що максимальні втрати вологи становлять $30 \pm 0,5$ % при концентрації AlgNa 0,5 %, мінімальні $3 \pm 0,5$ % при концентрації AlgNa 2,0 %.

Аналіз даних вологовидільної здатності свідчить, що зі зростанням концентрації альгінату натрія вологовидільна здатність відносно падає за всіх співвідношень $\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{AlgNa}]}$. Ці дані також підтверджують, що мінімальна концентрація альгінату натрію у формульованому середовищі має перевищувати концентрацію 0,5 %.

Установлено, що максимальний приріст маси оболонок при концентрації CaCl_2 1,5 % для розчинів AlgNa 0,5; 1,0; 1,5 та 2,0 % становить 270; 150; 125; та 100 ± 1 % (рис. 1.39). Термін процесу капсулювання для досягнення максимальних значень маси оболонок капсул з концентрацією AlgNa 1,0; 1,5; та 2,0 % склав 10×60^{-1} с, з концентрацією AlgNa 0,5 % – 20×60^{-1} с.

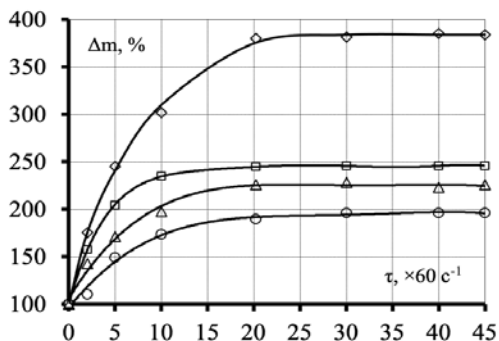


Рисунок 1.39 – Динаміка приросту маси оболонок капсул за концентрацій AlgNa

◇, □, Δ, ○ – 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0 % відповідно за концентрації CaCl_2 1,5 %

При збільшенні часу капсулювання з концентрацією AlgNa 0,5 % спостерігається набрякання й часткове розчинення їх у розчині AlgNa. Капсули, одержані з використанням AlgNa 1,5 та

2,0 %, мають овальну форму, зі збільшенням часу капсулювання до 45×60^{-1} с відзначено збільшення пружності капсул. Вивчення властивостей капсул утримувати вологу показало, що максимальні втрати вологи становлять 26 ± 1 % при концентрації AlgNa 0,5 %, мінімальні зі змістом AlgNa 2 % склали 8 ± 1 %.

Під час узагальнення результатів проведених досліджень було визначено закономірності формування оболонки Alg_2Ca з формувального розчину – AlgNa з інкапсульованим розчином CaCl_2 . Експериментально доведено, що одержання капсул, які б відповідали умовам, $K_f \approx 1$ за мінімальних втрат вологи можливе за концентрації $\text{AlgNa} > 0,5$ %, обґрунтованих співвідношень реагентів та часу витримки. Стає очевидним, що певним концентраціям компонентів відповідають певні їхні співвідношення та час. Ці величини мають бути закріплені як параметри в кожному технологічному процесі індивідуально, залежно від запланованої якості капсул. Узагальнені дані раціональних параметрів одержання капсул наведено в табл. 1.15.

Нами з врахуванням експериментальних та теоретичних досліджень встановлені залежності приросту мас капсул для різних концентрацій альгінату натрію. Установлено (рис. 1.40), що для вибраних концентрацій альгінату 1,0; 1,5; та 2,0 %, які забезпечують утворення капсул з $K \approx 1$, зростання маси оболонок характерне при зростанні концентрації CaCl_2 в інтервалі концентрацій з 0,5 до 1,0 %.

Таблиця 1.15 – Узагальнені дані раціональних параметрів одержання капсул

Концентрація реагуючих компонентів, %		Тривалість капсулювання $\tau, \times 60^{-1}$ с	Kf	$\Delta m, \%$	$\Delta W, \%$
CaCl_2	AlgNa				
1	2	3	4	5	6
0,5	1,5	5	≈ 1	21	6,79
0,5	2,0	5	≈ 1	18	8,06
1,0	1,0	20	≈ 1	255	2,87
1,0	1,5	10	≈ 1	200	7,32
1,0	2,0	20	≈ 1	140	3,09

Закінчення таблиці 1.15

1	2	3	4	5	6
1,0	1,0	10	≈1	220	13,27
1,5	1,0	20	≈1	143	21,59
1,5	1,0	30	≈1	145	15,77
1,5	1,5	10	≈1	98	8,85
1,5	2,0	10	≈1	77	8,10

Примітка. K_f – коефіцієнт форми одержаних капсул; Δm – приріст маси оболонки капсул через 24×3600 с; ΔW – втрати вологи капсулами через 24×3600 с

При зростанні концентрацій CaCl_2 в інтервалі концентрацій з 1,0 до 1,5 % за один і той же час приріст маси суттєво падає. Такі дані, які вступають в протиріччя з теоретичними дослідженнями (2), свідчать, що за кожним вибраним співвідношенням виникає власна структура стінки капсули, проникність якої для іонів Ca^{2+} падає зі зростанням концентрації альгінату натрію (рис. 1.39, криві 2, 3 проти кривої 1), що й визначає падіння величини приросту мас. Одержані дані є практичним підґрунтям для обґрунтування параметрів технологічного процесу одержання капсул і свідчить, що є всі передумови одержання капсул як з високою, так і низькою проникністю стінок з боку інкапсулянта і з зовнішнього середовища в бік інкапсулянта.

Було досліджено залежність приросту маси оболонок капсул від концентрації CaCl_2 . Дані представлені на рис. 1.40.

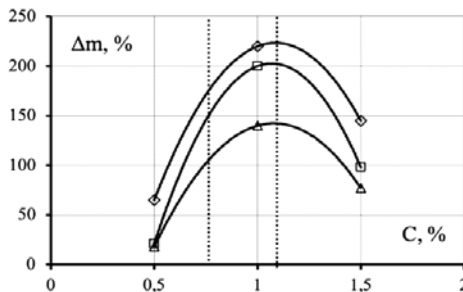


Рисунок 1.40 – Залежність приросту маси оболонок капсул від концентрації CaCl_2 за концентрації AlgNa

$\diamond, \square, \Delta$ – 1,0; 1,5; 2,0 % відповідно

Аналізуючи дані (рис. 1.40), можна стверджувати, що при збільшенні концентрації CaCl_2 до критичних відбувається зменшення приросту маси стінки капсул, що суперечить закономірностям дифузії згідно із законом Фіка. Цей факт пов'язаний з утворенням певного стану гелю в системі $\text{Alg}_2\text{Ca} - \text{AlgNa}$, що ускладнює рух іонів кальцію із зон вищої концентрації іонів в зону низьких концентрацій.

Водночас зрозуміло, що формування капсул залежатиме від умов дифузії іону Ca^{2+} у середовищі інкапсулянта, а також від умов масовіддачі від поверхні рідини інкапсулянта у формувальний розчин. Ці фактори будуть напряду залежати від умов одержання інкапсулянта, тобто від технології та складу соусу.

При моделюванні технологічного процесу не враховували й ігнорували факт, що в реальних технологічних процесах капсули будуть мати різні розмірні характеристики, а значить, і мати різні площі дифузії (масопереносів) іонів кальцію в середовище альгінату натрію.

У модельному варіанті (рис. 1.41) іони кальцію краплі інкапсулянта з радіусом r дифундують у середовище розчину альгінату натрію із закономірностями, які в загальному полі визначаються коефіцієнтом масовіддачі β від поверхні рідини до стінки, що формується.

З урахуванням схеми (рис. 1.40) прийнято умовні позначення:

C – концентрація іонів Ca^{2+} в оболонці AlgNa в момент часу τ , за $\tau = 0$;

$C_{(1)\text{Ca}^{2+}}$ – концентрація іонів Ca^{2+} в інкапсулянті, тобто в зоні контакту з альгінатом натрію, у момент часу τ ;

$C_{(0)\text{Ca}^{2+}}$ – початкова концентрація Ca^{2+} у розчині інкапсулянта;

r – радіус краплі інкапсулянта, за $r = \text{const}$ (радіус краплі становить $r + \Delta r$);

D – коефіцієнт дифузії іонів кальцію в середині розчину інкапсулянта;

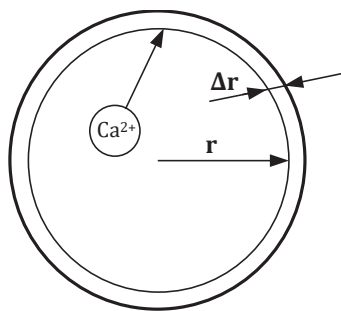


Рисунок 1.41 – Модель дифузії іонів кальцію в краплі інкапсулянта

$$E = \frac{V_{\text{инк.}}}{V_{\text{AlgNa}}} - \text{відношення сумарного об'єму рідини в капсулі}$$

до об'єму розчину AlgNa ;

K – константа рівноваги;

β – коефіцієнт масовіддачі від поверхні рідини інкапсулянта в рідину (стінку) AlgNa.

В основу математичного моделювання були введені такі обмеження:

– концентрація речовин у рідких фазах є величина стала та однакова по всьому об'єму;

– максимальна концентрація іонів Ca^{2+} в розчині інкапсулянта далеко від насиченої;

– між стінкою капсули та інкапсулянтом є масообмін, а рівноважні значення концентрації іонів Ca^{2+} в інкапсулянті і стінці капсули (рідині, що її оточує) пов'язані співвідношенням рівняння:

$$C_{(0)Ca^{2+}} = K \cdot C_{\text{Alg}^-} . \quad (1.25)$$

Константа рівноваги K – величина, що залежить одночасно від концентрації іонів Ca^{2+} та Alg^- .

За цих передумов дифузія іонів Ca^{2+} в середині інкапсулянта буде описуватися диференціальним рівнянням:

$$\frac{d(rC_{1Ca^{2+}})}{dt} = D \frac{d^2(rC_{1Ca^{2+}})}{dr^2} . \quad (1.26)$$

З огляду на те, що за об'ємом інкапсулянта $V_{\text{инк}}$ концентрація Ca^{2+} однакова, тобто:

$$C_{(1)Ca^{2+}} = C_{(0)Ca^{2+}} , \quad (1.27)$$

а крапля інкапсулянта повністю занурена в розчин формувального середовища, що забезпечує рівномірне утворення оболонки у всіх напрямках, тобто задовольнити умову,

$$\text{при} \quad \tau = 0 \quad (1.28)$$

Ця умова забезпечує виконання одержання продукту за формою сфери з геометричними характеристиками за площею (F) та розмірами за об'ємом (рівняння 1.29...1.31),

$$F = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (1.29)$$

$$V_{\text{Alg}^-} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (1.30)$$

$$V_{\text{інкапс.}} = \varepsilon \cdot V_{\text{Alg}^-} \cdot \quad (1.31)$$

Виконання граничної умови третього роду відносно масопере-
носу іонів Ca^{2+} :

$$-D \frac{d^2 C_{1\text{Ca}^{2+}}}{dr} = \beta \cdot (C_{1\text{Ca}^{2+}} - KC) \cdot \quad (1.32)$$

Диференційне рівняння вмісту іонів Ca^{2+} в інкапсулянті $C_{(1)\text{Ca}^{2+}}$ та стінці (розчині за $\tau = 0$, C_{Alg^-}) альгілату натрію в кожен момент часу описується рівнянням Фіка за наявності відомої реальної площі поверхні краплі інкапсулянта (F). За проміжок часу dt до поверхні інкапсулянта із об'єму інкапсулянта дифундує така кількість іонів Ca^{2+} :

$$dm_{1\text{Ca}^{2+}} - D \cdot F \cdot dt \frac{dC_{1\text{Ca}^{2+}}}{dr} \cdot \quad (1.33)$$

За весь час формування оболонки капсули до поверхні дифун-
дують іони Ca^{2+} :

$$dm_{\text{Ca}^{2+}} = V_{\text{інкапс.}} \cdot dm_{1\text{Ca}^{2+}} \cdot \quad (1.34)$$

При цьому в стінках формувального розчину альгілату натрію
кількість іонів Ca^{2+} збільшується на величину:

$$dm_{\text{Ca}^{2+}} = d(C_{\text{Alg}^-} \cdot V_{\text{Alg}^-}) = V_{\text{Alg}^-} \cdot dC_{\text{Alg}^-} \cdot \quad (1.35)$$

Прирівнявши праві частини рівняння (1.29) та (1.30) і зва-
жаючи на розрахунки об'єму та площі поверхні краплі як сфери,
отримуємо диференційне рівняння (1.36) з початковою умовою

$$dC_{\text{Alg}^-} = 0 \quad \tau = 0$$

$$\frac{dC_{\text{Alg}^-}}{d\tau} = \frac{3\varepsilon D}{r} \cdot \frac{dC_{\text{Ca}^{2+}}}{dr} \cdot \quad (1.36)$$

Це диференційне рівняння описує закономірності дифузії іонів
 Ca^{2+} з поверхні краплі інкапсулянта спочатку в розчин альгілату
натрію, а потім у стінку капсули.

Є очевидним, що змодельовані процеси під час перевірки роз-
роблених моделей на адекватність будуть мати певні розбіжності.

Так, при певних співвідношеннях та концентраціях реагуючих компонентів та за масами взаємодії умови утворення капсули та закономірності зростання маси оболонки залежать від густини розчину та його значень рН.

До зменшення приросту маси капсул за рахунок зменшення темпів приросту оболонки призводить і зниження рН інкапсулянта.

Оскільки згідно з інноваційною стратегією передбачається розробка технології соусів томато-продуктів, то при встановленні певних параметрів технологічного процесу необхідно враховувати значний вміст у їхньому складі органічних кислот, які істотно впливатимуть на перебіг процесу капсулювання.

У таблиці 1.16 наведена інформація про зміну значень рН розчинів NaKMЦ (0,7...1,7 %) з томатною пастою (25 % - вміст сухих речовин) в інтервалі співвідношень «розчин NaKMЦ - томатна паста» як 100-40 : 0-60 мас. %.

Із даних таблиці 1.16 видно, що за значень рН розчинів NaKMЦ рН = 7,25 (0,7 %) - 7,82 (1,7 %), після чого збільшення масової концентрації пасти з 10 до 60 мас. % призводить до зростання абсолютної концентрації кислотності, але без зміни значень рН.

Таблиця 1.16 - Зміна значень рН розчинів NaKMЦ від вмісту томатної пасти

Концентрація томатної пасти	Значення рН		
	Концентрація розчину NaKMЦ, %		
	0,7	1,2	1,7
0	7,52	7,66	7,82
10	4,88	5,3	5,8
20	4,63	4,95	5,3
30	4,52	4,77	5,12
40	4,37	4,6	4,93
60	4,32	4,53	4,82

На рис. 1.42 наведені дані залежності приросту маси оболонки за різного вмісту томатної пасти в інкапсулянті. Видно, що проти контролю маса капсул з вмістом томатної пасти 30 мас. % зменшується в середньому на 13 %.

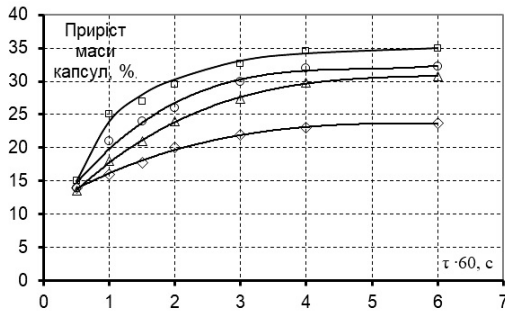


Рисунок 1.42 – Залежність приросту маси капсул від тривалості капсулювання систем (AlgNa – CaCl₂ : 1,7 – 0,6 %) за вмістом у розчині NaKMЦ томатної пасти, %
 □, ○, Δ, ◇, – 0, 10, 20, 30

На рис. 1.43 наведені дані закономірностей формування маси оболонки капсул за різної концентрації томатної пасти, тобто в кінцевому плані за різного вмісту органічних кислот.

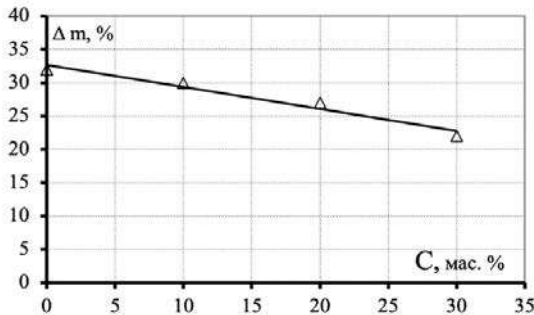


Рисунок 1.43 – Залежність приросту маси капсул від вмісту у складі інкапсулянта томатної пасти за часу витримки капсул у розчині формувального середовища 3·60 с

З огляду на висунуту нами теоретичну модель гелеутворення і сформульовані наукові засади утворення структур є очевидним, що реалізація хімічних потенціалів, що призводять до гелеутворення, залежить від складу технологічної системи, у якій відбуваються процеси гелеутворення, наявності збуджувальних

факторів у формі речовин, здатних уповільнити чи заблокувати хімічну реакцію, наявності пасиваторів та ініціаторів технологічного процесу загалом або його окремих стадій. Ці умови треба враховувати при плануванні технологічного процесу і визначення параметрів, оскільки згідно з теоремою Онзагера впливає загальний висновок, що «якщо i -й процес відчуває вплив сумісного процесу K з потенціалом X_K , то i процес K буде відчувати вплив процесу i з потенціалом X_i ».

За цих умов важливим є визначення закономірностей гелеутворення на фоні одночасно присутніх в розчині іонних систем, серед яких найбільше використовуються розчини кухонної солі (NaCl) та молекулярних розчинів, представником яких є розчин сахарози (C₁₂H₂₂O₁₁).

Одночасна присутність кухонної солі в системі «NaAlg – Ca²⁺» буде сприяти зміні загального хімічного потенціалу системи за рахунок збільшення концентрації протиіонів, що, у свою чергу, буде суттєво уповільнювати пряму реакцію і водночас сприятиме руйнуванню структури гелю за рахунок зсуву кінетики реакції вліво.

Є очевидним, що у процесі (реакція 1.36) кількість протиіонів перебуває в балансі з перетвореннями альгінату натрію та з кількістю утвореного альгінату кальцію, що описується рівністю:

$$k_1 [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Na}^+] = k_2 [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] . \quad (1.37)$$

У реальному процесі при внесенні в систему додаткової кількості кухонної солі стан системи буде описуватися нерівністю:

$$k_1 [\text{Alg}^-] \cdot ([\text{Na}^+] + [\text{Na}^+_{\text{внесений}}]) > k_2 [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] . \quad (1.38)$$

Оскільки в реальній технологічній системі концентрація альгінату постійна, із цього випливає, що:

$$k_1 [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Na}^+] + k_2 [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 1 ; \quad (1.39)$$

$$\frac{d[\text{Alg}^-]}{dt} = \frac{1 - k_2 \cdot [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{k_1 \cdot \text{Na}^+} , \quad (1.40)$$

то при внесенні додаткової кількості іонів Na⁺ призведе до зменшення кількості гелю альгінату кальцію, що виходить із перетворень виразів:

$$\frac{d[\text{Alg}_i^-]}{dt} = \frac{1 - k_2 \cdot [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{k_1 \cdot ([\text{Na}^+] + [\text{Na}_{\text{внесений}}^+])} \cdot \quad (1.41)$$

Аналіз виразів (3.39 та 3.40) свідчить, що

$$\frac{d[\text{Alg}_i^-]}{dt} < \frac{d[\text{Alg}^-]}{dt} \quad , \quad (1.42)$$

із чого випливає, що в присутності солі кількість альгінату, здатного до гелеутворення, зменшується пропорційно концентрації внесеної солі (рівняння 1.42).

Для підтвердження теоретичних передбачень нами вивчено динаміку приросту маси капсул та товщину стінки капсул (на прикладі 1,0 %-го розчину натрію альгінату за вмістом солі 0...5 % за умови, що сіль вноситься до рецептурного складу інкапсулянту (чисельник), прийомного розчину – альгінату натрію (знаменник)).

Моніторинг зміни маси капсул проводили протягом 20 · 60 с (± 3 с) з інтервалом вимірів 100 с.

Наведені дані свідчать, що за зростання концентрації кухонної солі темпи приросту маси суттєво знижується, особливо для випадків введення солі в прийомний розчин натрію альгінату. Різниця приросту капсул через 600 с проти контролю склала – 8,0 % (1,0 % NaCl) та – 30,0 % (5,0 % NaCl) при введенні солі в інкапсулянт, а при введенні солі у прийомний розчин – 18,0–67,0 %. Із наведених результатів досліджень випливає, що у всіх технологічних процесах бажане використання кухонної солі після процесу капсулоутворення як технологічної добавки, а не як учасника процесу капсулоутворення.

Водночас визначено, що додавання солі у прийомний розчин більше ніж 6 % та в інкапсулянт більше ніж 8 % унеможливує процес капсулоутворення.

Виявлено, що товщина стінок капсул зменшується пропорційно внесений кількості солі.

Додавання в інкапсулянт цукру білого в концентраціях 1,0...57,0 % не перешкоджає процесу капсулоутворення, але дещо повільнює процес капсулоутворення.

Швидкість та повнота капсулоутворення буде повною мірою залежати від умов розчинності компонентів. З аналізу літературних

даних відомо, що умови розчинності натрію альгінату залежать від значення рН. На рисунку 1.44 наведені дані залежності мутності (кислотної коагуляції) розчину натрію альгінату від величини рН, зміщення якої в кислий бік забезпечували введенням оцтової кислоти.

Зростання величини мутності свідчить, що за значень рН < 6,0 в системі накопичується частка нерозчинного натрію альгінату у формі погано розчинної альгінової кислоти за рахунок початку стадії «кислотного гелеутворення», що є результатом нейтралізації кислотних залишків іонами водню введеної кислоти, за схемою рівняння (1.43 та 1.44).

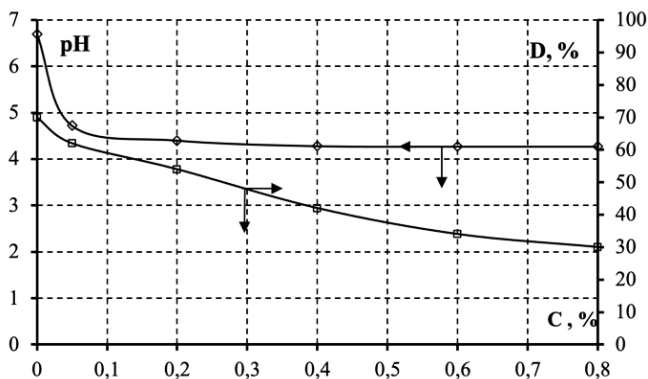
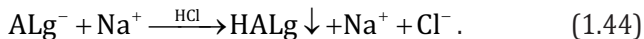
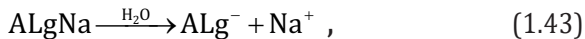
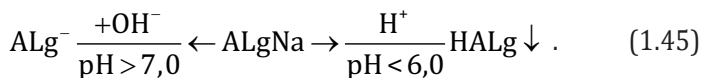


Рисунок 1.44 – Залежність зміни значень рН та прозорості (проти води) 1,0 %-го розчину альгінату натрію від концентрації оцтової кислоти



Оскільки до складу альгінату натрію входять гулуронова та мануронова кислоти, то ці реакції характерні для кожної з кислот за певних значень рН.

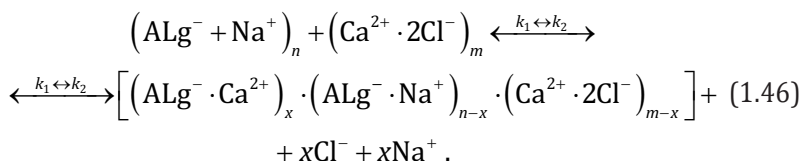
Співвідношення молекулярної (нерозчинної) форми альгінату $\text{HALg} \downarrow$ та іонізованої форми Alg^- , зважаючи на експериментальні дані, будуть залежати від значень рН:



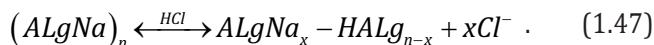
З огляду на те, що значення константи дисоціації (K_a) для мануронової кислоти вище, ніж для гулурунової кислоти $pK_{a(\text{манур. к-та})} = 3,38$, $pK_{a(\text{гулур. к-та})} = 3,65$, тобто гулуурогова кислота слабша, то при додаванні в систему третьої, сильнішої кислоти, що може бути викликано природними та внесеними кислотами соусів, вона перша випадатиме в осад і в такий спосіб не забезпечуватиме необхідного рівня гелеутворення з необхідними характеристиками.

Із цього виходить, що умови технологічного середовища – як інкапсулянта, так і прийомного розчину, будуть повною мірою впливати на повноту реакції, а значить, і властивості одержаних капсул.

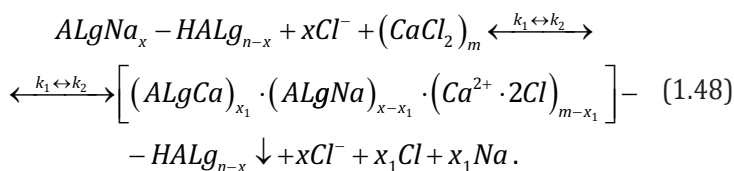
За близьких до нейтральних значень $6,0 < \text{pH} < 7,4$ реакція взаємодії з CaCl_2 буде мати вигляд рівняння:



За значень $\text{pH} \leq 6,0$ стан системи визначатиметься системою реакцій і буде мати вигляд (рівняння 1.46). На етапі введення кислоти в розчин натрію альгінату частина його ($n-x$) переходить у нерозчинний стан:



На етапі введення солі кальцію із врахуванням стану системи протікає реакція заміщення:



Водночас утвориться певний рівень $(\text{AlgCa})_{x_1}$ хелатних сполук, кількість яких по відношенню до початкової концентрації

визначити неможливо, що залежить як від значень рН, так і кількості підкислювача (H^+). У системі за рахунок внесеного аніона (xCl^-) кінетика реакції буде зміщатися вліво, а процес гелеутворення уповільнюється.

Із аналізу системи зрозуміло, що в присутності кислоти як кінетики реакції темпи приросту маси будуть мати менші абсолютні значення проти контролю, отриманого при нейтральних значеннях рН. Оскільки при виробництві томатних соусів до їхнього складу входять різні природні та технологічно внесені кислоти, цей фактор необхідно враховувати при параметруванні технологічного процесу.

Співставлення масових характеристик повністю підтверджують наведені теоретичні дослідження.

Наведені дані підтверджують дані, прогнозовані в теоретичних моделях, і дозволяють зробити висновок про необхідність технологічного обґрунтування технологічних процесів за конкретних умов.

Теоретично обґрунтовано та експериментально визначені закономірності формування оболонки капсул та вплив на цей процес технологічних факторів. Підтверджено, що модифікація властивостей розчинів $NaKMЦ$ суттєво впливає на кількісні характеристики закономірностей формування оболонки капсул.

1.3.3 Теоретичні властивості капсульованих модельних систем на основі $NaKMЦ$ та наукові передумови модифікації соусу

Головними термодинамічними і технологічними проблемами капсулювання соусів є співіснування рідкої фази інкапсулянта (соусу) та оболонки в технологічній системі СТК. Складність вирішення проблеми співіснування виходить з того, що оболонка утворюється за рахунок зміни хімічних потенціалів «донора» (інкапсулянта) – «акцептора» (розчину $AlgNa$) у результаті дифузії, складової інкапсулянта, іонів Ca^{2+} , у середовище альгінату натрію з керованим виникненням гелеподібної фази. Саме виникнення тіла оболонки з певною товщиною пов'язане з дифузією іонів Ca^{2+} через внутрішні шари Alg_2Ca в середовище $AlgNa$. Факт можливості регулювання товщини оболонки за рахунок дифузії свідчить

про можливу проникність оболонки для інших низькомолекулярних речовин інкапсулянта, зокрема води, яка виконує роль безперервного дисперсійного середовища соусу. Така проникність води може призвести до зміни початкового рецептурного складу соусу і, врешті-решт, впливати як на органолептичні показники СТК, так і його фізико-хімічні характеристики.

Це прогнозоване припущення диктує необхідність визначення закономірностей стабілізації властивостей соусу капсульованого через визначення вологовидільної здатності технологічної системи «інкапсулянт – оболонка».

Оскільки сам процес іонотропного гелеутворення пов'язаний із змінами ступеня гідрофільності AlgNa за рахунок фазових перетворень розчину AlgNa в гель Alg_2Ca під дією іонів Ca^{2+} , можна стверджувати, що зі зростанням ступеня заміщення Ca^{2+} на 2Na^+ буде зростати колоїдна індиферентність оболонки до інкапсулянта, що виникає за рахунок збільшення ступеня гідрофобності у процесі іонотропного гелеутворення. Результатом стає утворення гідрофобних пористих систем – природних утворень хелатних сполук. За цих умов об'єктивним є той факт, що ступінь спорідненості інкапсулянт – оболонка буде падати. Враховуючи, що з технологічного погляду втрата інкапсулянта за рахунок проникнення крізь оболонку є негативним фактором, імовірно, у технологічному процесі приготування інкапсулянта (соусів) необхідно передбачити параметри (заходи), які знижують цей фактор. Насамперед найбільш значущими будуть властивості загусника соусу. Із цих міркувань загусник соусу має бути іоногенним полісахаридом, бажано із вмістом карбоксильних груп, який здатний через присутній у системі блокуючий іон металу частково взаємодіяти з оболонкою за схемою $R - \text{COO}^-_{\text{інкапс.}} - \text{Ca} - \text{OOC}^-_{\text{обол.}} - R_1$. Таким вимогам відповідає певний ряд полісахаридів, але по загущувальній здатності, стабільності поведінки в інтервалі pH 4,5...8 та температурі 0...100 °C нами вибраний харчовий загусник – полісахарид целюлозної природи $\text{NaKMЦ} - \left[\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_n(\text{OH})_m - \text{COC} - (\text{OH})_m(\text{CH}_2)_n - \text{COONa} \right]_n$.

Водночас, з технологічного погляду, необхідно передбачити, щоб завершальні стадії технологічного процесу виробництва соусів, які пов'язані з формуванням органолептичних показників

за рахунок введення в соус розчинних низькомолекулярних сполук, збігалися за стадіями та параметрами з оптимальними умовами капсулювання й не перешкоджали іонообмінній реакції між AlgNa та іоном Ca^{+2} , не виводили в окрему фазу полімери (учасники процесу), знижуючи їхню розчинність, та забезпечили умови іонообмінної реакції при прояві властивостей колігативними речовинами.

Згідно з інноваційною стратегією продукт повинен мати правильну кулясту форму капсули з діаметром 2...8 мм та характеризуватися мінімальними масовими втратами внутрішнього вмісту при зберіганні.

Екструдкування складних рідин, до яких належить соус, є складним гідродинамічним та технологічним процесом. Складність процесу з гідродинамічного погляду пов'язана як із забезпеченням зсувних характеристик, що забезпечують екструзію, так і технологічними обмеженнями, а саме: необхідністю виконання фази технологічного процесу – екструдкування через «повітря» з одночасним забезпеченням входу краплі в прийомне середовище без руйнування.

Особливістю неньютонівських рідин, до яких належить розчин NaKMЦ , є виражена залежність в'язкості від швидкості зсуву. Для екструзії та забезпечення входу в прийомну рідину неможливе застосування високих швидкостей зсуву при екструзії, тому практична реалізація екструзії йде до умов, що фактично збігаються із самочинним розпадом, який характерний для швидкостей зсуву $0...50 \text{ c}^{-1}$. Але за цих умов для складних рідин характерні значення ефективної в'язкості є найбільшими і можуть стати обмежувальними параметрами.

Оскільки, з хімічного погляду, утворення оболонки капсул є суттю хімічної реакції, то за сталих і прийнятих параметрів процесу – концентрації речовин, часу, температури та ін. фізичні властивості одержаних оболонок капсул будуть сталі та характеризуватися певною величиною пористості за рахунок наявності на поверхні оболонки гідрофобних ділянок. Це є передумовою для втрат маси капсул за рахунок витікання інкапсулянта в інтеркапсулярний простір, що погіршує органолептичні властивості готового продукту і робить процес некерованим.

За цих умов визначення гравіметричних показників капсульованих соусів є першочерговим завданням.

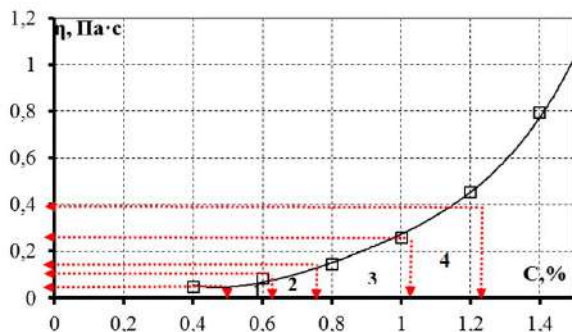


Рисунок 1.45 – Закономірності розподілу лінійних розмірів капсул ($\gamma = 50 \text{ с}^{-1}$) через залежність ефективної в'язкості розчину NaКМЦ від концентрації

На рис. 1.45 наведено залежність в'язкості розчину NaКМЦ від концентрації із зазначенням зон раціональної в'язкості, що відповідають лінійним розмірам капсул, одержаних при екструзії цього розчину відповідної концентрації. Експериментально визначено, що в зоні 1 лінійні розміри капсул, одержані при екструзії, становлять 2...3 мм, у зонах 2, 3, 4 – 3...6, 6...8, >8 мм відповідно. Зони в'язкості 1...4 відповідають задовільному коефіцієнту форми капсул ($K_f = 1$); в інтервалах в'язкості інкапсулянта $\eta \leq 0,05 \text{ Па}\cdot\text{с}$ та $\eta \geq 0,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ $K_f \neq 1$.

Нами було визначено ВВЗ капсул для дискретних значень діаметрів. У табл. 1.17 наведені дані гравіметричних характеристик капсул технологічної системи «інкапсулянт – оболонка» в перерахунку на питому проникність оболонки капсул.

Із аналізу даних табл. 1.17 видно, що зі зростанням розмірних характеристик капсул з 2 до 8 мм втрати маси, за значень $24 \cdot 60^2 \text{ с}$ зменшуються з $18 \pm 1,2$ до $31 \pm 1,5 \%$. Очевидно, що для кожного розміру капсул залежності питомої площі поверхні капсул для сферичних тіл є:

$$S_0 = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}, \quad (1.49)$$

де S_0 – питома площа поверхні сферичного тіла;
 d – діаметр сферичного тіла

Таблиця 1.17 – Характеристика капсульованих технологічних систем «інкапсулянт – оболонка»

Найменування показників	Діаметр капсул, мм			
	2...3 мм	3...6 мм	6...8 мм	< 8 мм
Втрати маси, %	31 ± 1,5	26 ± 1,4	22 ± 1,4	18 ± 1,2
Масова доля оболонок, %	35,8 ± 0,4	30,2 ± 0,3	25,8 ± 0,2	21,4 ± 0,2
Питома проникність оболонок капсул, % маси/ одиниці площі оболонки	0,87 ± 0,05	0,86 ± 0,05	0,85 ± 0,05	0,84 ± 0,05

Установлено (табл. 1.17), що масова доля оболонок зі зростанням розміру капсул з 2...3 до 8 мм падає в 1,67 раза, а питома поверхня на одиницю об'єму інкапсулянта зростає в 4 рази.

Оскільки втрати маси капсули будуть лінійно залежати від площі фільтрації, то логічно, що зі зменшенням діаметра капсул з 8 до 2,5 мм спостерігається збільшення втрат маси капсул в 1,72 раза (крива – □). Так, втрати вологи капсулами діаметром 8 мм становлять 18 ± 1,5 %, а капсули діаметром 2,5 мм втрачають вологи 31 ± 1,5 % за тих же самих умов. Це пояснюється більшою площею фільтрації оболонок, які в свою чергу виконують роль проникних мембран, крізь які по гідрофобним ділянкам гелю Alg_2Ca витікає (втрачається) інкапсулянт. Аналіз даних без врахування масової долі оболонок капсул залежно від їх діаметру – за питоною проникністю (крива – Δ) свідчить про сталість цієї величини на рівні 0,87 % на одиницю площі оболонок. Це є підґрунтям для висновку, що питома проникність оболонок не залежить від діаметра капсул, а за сталості властивостей оболонок для всього типоряду діаметрів може бути пов'язана лише з властивостями інкапсулянта.

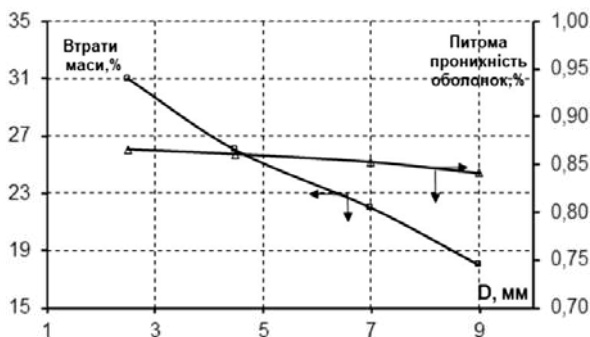


Рисунок 1.46 – Залежність втрати маси капсул від діаметра: крива □ – втрати маси капсул, крива Δ – питома проникність оболонок капсул

Оскільки стабільність капсули до виділення вологи є однією із основних характеристик готового продукту, то стає актуальним визначення технологічних параметрів одержання капсул з мінімальними вологовидільними властивостями.

Аналізуючи дані рис. 1.46 (крива Δ) та табл. 1.17, можна побачити, що питома проникність оболонок не залежить від діаметра капсул. Очевидно, що для зменшення втрат маси капсул необхідно модифікувати властивості інкапсулянта за рахунок підвищення концентрації NaКМЦ в інкапсулянті. Але підвищення в'язкості за одночасного підвищення концентрації NaКМЦ в інкапсулянті є стримуючим фактором, оскільки суттєво зміщує раціональні зони в'язкості для капсулювання і може повністю унеможливити процес екструзії інкапсулянта з параметрами капсул, що відповідають умові $K_f = 1$.

Експериментально встановлено, що застосування інтенсивної фізичної дії на розчини полісахаридів призводить до зміни реологічних характеристик розчинів зі зменшенням значень його ефективною в'язкості, що, найвірогідніше, пов'язано зі зменшенням фізичних розмірів ланцюгів молекули полімеру, молекулярних мас. На основі цих даних було вивчено закономірності зміни в'язкості нативного розчину NaКМЦ та розчину попередньо обробленого в полі УЗ-хвиль (частота обробки 22 кГц, об'єм розчину 100 мл, час

обробки 10 хв, що відповідає підведеній потужності 0,9 кВт/л), (рис. 1.47).

З експериментальних даних (рис. 1.46, 1.47) видно, що попередня обробка розчину NaКМЦ в полі УЗ-хвиль значно розширює раціональну зону концентрацій розчину для капсулювання. Установлено, що раціональна зона в'язкості 1, яка відповідає діаметру 2...3 мм, зміщується в інтервал концентрацій з 0,6...0,7 % в інтервал 1,14...1,25 % розчину NaКМЦ. Зона в'язкості 4, яка відповідає діаметру капсул >8 мм, зміщується в інтервал концентрацій 1,48...1,6 % з інтервалу 1,0...1,17 % розчину NaКМЦ.

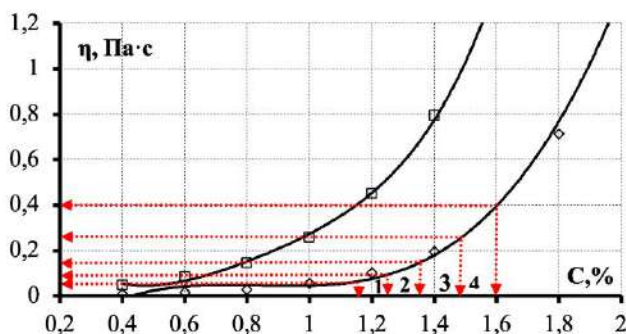


Рисунок 1.47 – Закономірності розподілу лінійних розмірів капсул ($\gamma = 50 \text{ с}^{-1}$) через залежність ефективної в'язкості розчину NaКМЦ від концентрації

крива □ – нативний розчин ◇ – розчин модифікований у полі УЗ-хвиль за раціональних параметрів

Аналізуючи порівняльні втрати маси капсул, одержаних на обробленому (модифікованому) в полі УЗ-хвиль розчині NaКМЦ (табл. 1.18, рис. 1.48), можна констатувати про зміну всіх табличних величин у більш оптимальну для технології зону. Так, абсолютні значення втрат маси зменшуються в 2,3 раза для всього типоряду розмірів, а проникність оболонок зменшується в 2,4 раза відповідно. Це експериментальна передумова стабілізації технологічних властивостей капсульованих соусів.

Так, аналізуючи значення зміни втрати маси капсули на 1 мм діаметра, можна констатувати зменшення втрати інкапсулянта

більше ніж у 2 рази у капсул, одержаних на інкапсулянті у складі NaKMЦ після обробки в полі УЗ-хвиль. Так, темп виділення вологи на 1 мм капсул, одержаних на нативному розчині NaKMЦ, складає 1,86, а на розчині після обробки в полі УЗ-хвиль 0,85 відповідно.

Таблиця 1.18 – Характеристика капсульованих технологічних систем «інкапсулянт – оболонка», одержаних на модифікованому розчині NaKMЦ

	Діаметр капсул, мм			
	2...3 мм	3...6 мм	6...8 мм	< 8 мм
Втрати маси, %	13,5 ± 1,3	11,2 ± 1,2	9,2 ± 1,2	7,5 ± 1,3
Масова частка оболонки, %	35,8 ± 0,3	30,2 ± 0,4	25,8 ± 0,3	21,4 ± 0,4
Питома проникність оболонок капсул, % маси/одиниці площі оболонки	0,38 ± 0,02	0,37 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,35 ± 0,02

Аналізуючи результати (рис. 1.46...1.48), можна зробити висновок, що питома проникність капсул, одержаних на нативному розчині NaKMЦ та розчині NaKMЦ, тиксотропновідновленому після обробки в полі УЗ-хвиль, є функцією від концентрації NaKMЦ в інкапсулянті.

Установлено, що для капсул з діаметром 9 мм, одержаних на нативному розчині NaKMЦ ($C_{(NaKMЦ)} = 1,12\%$), питома проникність оболонок складає 0,84, а для капсул з діаметром 9 мм, одержаних на модифікованому розчині NaKMЦ ($C_{(NaKMЦ)} = 1,55\%$), питома проникність оболонок складає 0,35.

З експериментальних даних випливає технологічний висновок, що для одержання СТК необхідно зафіксувати в технологічному процесі стадії механічної модифікації загусника за концентрацій для кожного типоряду розмірів згідно з даними табл. 1.19.

Одночасно необхідно визначити фактори, які призводять до зміни властивостей інкапсулянта, і вплив додаткових технологічних чинників на якість капсульованих соусів.

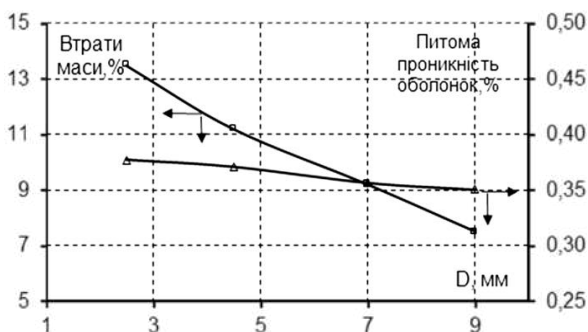


Рисунок 1.48 – Залежність втрати маси капсул, одержаних на модифікованому розчині, від діаметра
 крива □ – втрати маси капсул, крива Δ – питома проникність оболонок капсул

Таблиця 1.19 – Оптимальні параметри одержання капсул з мінімальними параметрами виділення вологи та заданими лінійними розмірами

Найменування показників	Діаметр капсул, мм			
	2...3 мм	3...6 мм	6...8 мм	< 8 мм
Масова доля оболонок, %	35,8 ± 0,4	30,2 ± 0,4	25,8 ± 0,4	21,4 ± 0,4
Питома проникність оболонок капсул	0,38 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,35 ± 0,02
Концентрація NaKMЦ, %	1,14...1,25	1,25...1,35	1,35...1,48	1,48...1,6

Також треба передбачити наукове обґрунтування технології томатних соусів спеціального призначення для капсулювання, оскільки експериментальні дослідження опосередковано підтвердили необхідність використання в технології загусників полісахаридної природи.

1.3.4 Розробка принципової технологічної схеми виробництва соусів томатних капсульованих

Узагальнення аналітичних та експериментальних досліджень з обґрунтування технологічних параметрів виробництва

соусів томатних капсульованих дозволило визначити раціональні параметри їхнього виробництва в частині рецептурного складу й режими окремих технологічних операцій та розробити принципову технологічну схему їхнього виробництва (рис. 1.49).

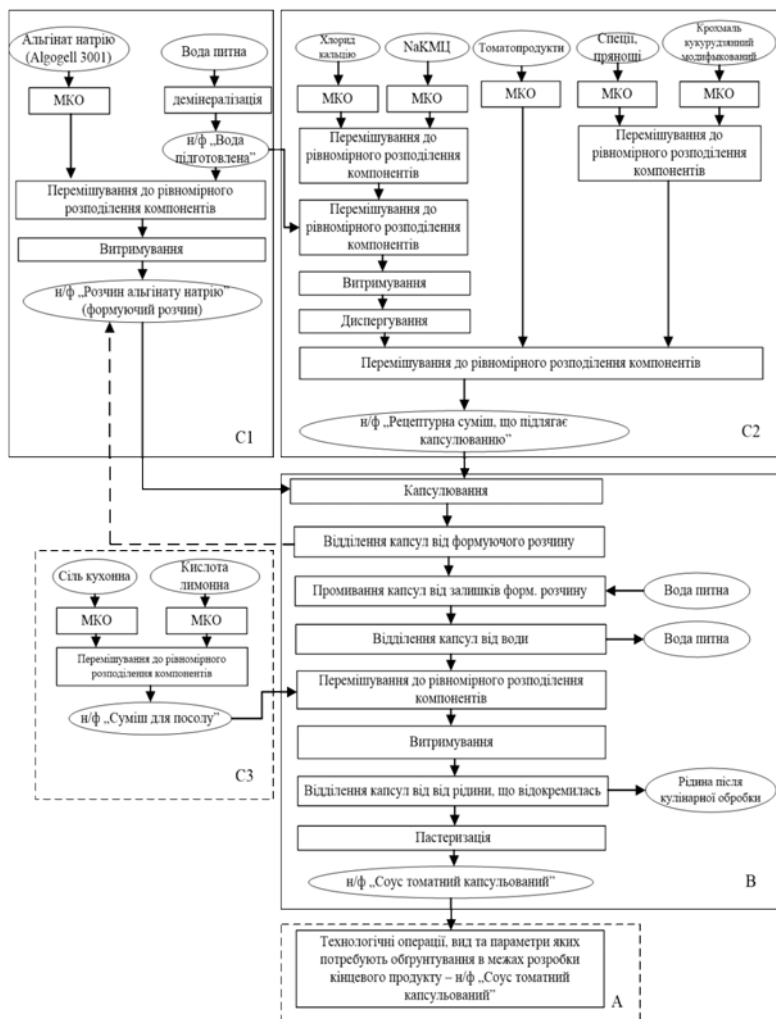


Рисунок 1.49 – Принципова технологічна схема одержання соусів томатних капсульованих

Принципову технологічну схему одержання соусу томатного капсульованого представлено як цілісну систему, у межах якої виділено підсистеми – C_1 , C_2 , C_3 , B , A , функціонування яких спрямовано на одержання вихідного результату функціонування системи – утворення капсульованих продуктів. Мету функціонування окремих підсистем наведено в табл. 1.20.

У межах підсистеми C_1 отримують розчин альгінату натрію шляхом диспергування визначеної кількості полісахариду у воді та витримування до повного його розчинення. Визначено, що для забезпечення заданих показників міцності капсул мінімальна концентрація альгінату натрію у формувальному середовищі складає 1,5 %. Важливу роль відіграє такий елемент підсистеми, як вода питна, оскільки її жорсткість може здійснювати вагомий вплив на властивості (в'язкість) формувального середовища і на процеси, що здійснюються в межах підсистеми B .

Таблиця 1.20 – Структура технологічної системи та мета функціонування її складових частин

Позначення підсистеми	Найменування підсистеми	Мета функціонування підсистеми
A	Утворення капсульованого продукту	Одержання продукту капсульної структури із заданими властивостями та складом
B	Одержання сформованих капсул	Одержання окремих капсул під час екструзійного капсулювання, що характеризуються зниженими адгезійними властивостями одна до одної
C_1	Утворення формувального розчину альгінату натрію	Одержання розчину альгінату натрію, здатність якого до іотропного гелеутворення забезпечує формування гелеподібної оболонки капсул
C_2	Утворення рецептурної суміші, що підлягає капсулюванню	Одержання кальційвмісної рецептурної суміші з певними показниками формостійкості, що підлягає капсулюванню
C_3	Утворення суміші для посолу	Одержання розчину солі та кислоти лимонної

Підсистема C_2 передбачає одержання кальційвмісної суміші, що характеризується таким вмістом іонів кальцію, який забезпечує формування оболонки капсул. Визначено, що концентрація

хлориду кальцію 0,3...0,7 % є достатньою для утворення такого шару, який зменшує швидкість дифузії іонів кальцію в розчин альгінату натрію і сприяє закріпленню капсульної структури продукту.

Підсистема В передбачає екструзію «через повітря» краплин рецептурної суміші, що підлягає капсулюванню, до формувального середовища – розчину альгінату натрію, власне капсулювання (перебування краплин у розчині альгінату натрію), відділення капсул від формувального середовища та їхнє промивання у воді питній. При цьому з погляду формування оболонки капсул заданої товщини та міцності попередньо визначено тривалість капсулювання – $2,0...3,0 \cdot 60$ с.

Функціонування підсистеми А передбачає одержання кінцевого продукту – напівфабрикату соусу томатного капсульованого з визначеними розмірними, фізико-хімічними та органолептичними показниками, стабільними під час зберігання. Це може бути досягнуто за рахунок контрольованого впливу технологічних чинників на властивості капсульних продуктів, що забезпечить їхнє використання як самостійно у вигляді готових до вживання продуктів, так і у складі інших продуктів харчування як наповнювачів.

На основі аналітичних досліджень системи «AlgNa – Ca²⁺» науково обґрунтовано і спрогнозовано закономірності капсулювання соусів на основі томат-продуктів.

Досліджено динаміку утворення капсул і визначено раціональні параметри технологічного процесу: концентрація альгінату натрію у формувальному розчині – 1,5...1,7 %, вміст хлориду кальцію в соусі – 0,5 %, вміст NaKMЦ, обробленого УЗ-хвильовим диспергуванням, – 1,6 %.

Установлено, що обрані концентрації забезпечують утворення капсул з $K_f = 1$ та розмірними характеристиками $(2...3) \cdot 10^{-3} \leq d \leq 8 \cdot 10^{-3}$ м.

1.4 Наукове обґрунтування технології виробництва олії соняшникової капсульованої

1.4.1 Інноваційний задум розробки олії соняшникової капсульованої

Нині олії рослинні переважно представлені оліями рафінованими в рідкому стані (олії розливні) та у твердому стані, а жирнокислотний склад їхнього жиру не є збалансованим за важливими для життєдіяльності людини поліненасиченими жирними кислотами, насиченими жирними кислотами, фосфоліпідами, стеринами, вітамінами тощо.

Розширити асортимент кулінарної продукції із вмістом ліпідів можливо шляхом введення олій, жирів чи їхніх сумішей з керованим хімічним складом, наприклад з риб'ячим жиром, «сирими» оліями. Але за такого підходу важливим є забезпечення одержання продукції із заданими органолептичними показниками.

Інноваційний задум роботи полягає у розробці технології олії соняшникової капсульованої з використанням як оболонкоутворювача AlgNa – вискоєфективного, з фізіологічною функцією харчових волокон, структуроутворювача, що дозволить створити новий асортимент напівфабрикатів високого ступеня готовності і, як результат, готової кулінарної продукції з їхнім використанням [9]. Капсулювання, найімовірніше, здатне надати новий імпульс щодо використання олій, жирів та їхніх сумішей у технології приготування страв, що дозволить суттєво розширити асортимент продукції закладів ресторанного господарства та впровадити у виробничий менеджмент нові технологічні принципи. Капсулювання дозволить ліквідувати звужену можливість використання у технологічних процесах комбінації жирів за принципом фізіологічних властивостей, що несе безліч переваг у споживачів. Такі продукти можуть бути використані як «незмішуваний» компонент або декор страв.

Водночас планується, що оболонка капсули, яка більше ніж на 90,0 % за складом представлена водою, може бути ідеальним бар'єром, що забезпечить стабільність до окислювання внутрішнього олієжирового вмісту.

Розробка та реалізація технології олії соняшникової капсульованої має маркетингову привабливість через неповторність

товарної форми олієжирової сировини на ринку, інноваційну привабливість для олієжирового комплексу та функціональність з погляду технологічного використання у виробництві кулінарної продукції закладів ресторанного господарства та харчовій промисловості.

Використання AlgNa як учасника технологічного процесу дозволить надати олієжировим харчовим системам принципово нових властивостей, які забезпечать одержання традиційних олій, жирів та їхніх сумішей у дозованому вигляді та в самостійній їстівній упаковці, що забезпечує сприйняття олієжирової сировини як продукту з принципово новими властивостями, здатного змінити структуру багатьох технологічних процесів, зокрема технологій салатів.

Робоча гіпотеза полягає в тому, що вертикальна екструзія за принципом «труба в трубі», де по зовнішній трубі подається водний розчин AlgNa, здатний до іонообміну з бівалентними харчовими солями, а по внутрішньому каналу подається олія соняшникова з певними показниками в'язкості, під час забезпечення контрольованого одночасного розпаду струменя на кулеподібні краплі під час потрапляння її у водний розчин «зшиваючих» бівалентних солей, дозволить одержати принципово новий продукт – олію соняшкову капсульовану, використання якої може:

- подовжити терміни реалізації салатів, зокрема салатів із листяних овочів;
- розробити раціони харчування шляхом регулювання жирнокислотного складу олії методом купажування;
- забезпечити сталі показники олійного вмісту протягом тривалого терміну зберігання;
- розширити асортимент кулінарної продукції, зокрема салатів.

Основною метою технології олії соняшникової капсульованої є одержання нової товарної форми олійної сировини, впровадження якої дозволить спростити технологічний процес виробництва салатів за рахунок забезпечення інтактності внутрішнього вмісту, маскування смаків та запахів внутрішньої складової тощо.

Інноваційний задум нової продукції наведено в табл. 1.21.

Таблиця 1.21 – Інноваційний задум нової продукції

Найменування показника	Характеристика показника	Джерела реалізації
1	2	3
Зовнішній вид продукту	Кулеподібні капсули з діаметром $(6,0 \dots 12,0) \times 10^{-3}$ м, які мають прозору пружну оболонку. Колір та смак характерний олієжировій сировині, що вистовується. Продукт має вигляд розсіпчастої системи монодисперсних за розміром капсул	Досягається вибором олії, жиру чи їхньої суміші, структуроутворювача і забезпечується сталим процесом вертикальної зверху-вниз співсної екструзії з перебиванням потоків
Співвідношення оболонка: внутрішня олієжирова сировина	Співвідношення складає 10:90...30:70	Досягається за рахунок параметрів технічної складової технології
Вид сировини	Рослинні олії, жири або їх суміші, жиророзчинні компоненти, які не впливають на властивості водного розчину AlgNa та водного розчину CaCl_2	Досягається за рахунок інформаційного відбору проб за властивостями та експериментальними дослідженнями
Властивості термостійкості	Продукт стійкий за умов гідротермообробки, температуру, пастеризації в інтервалі температур $t = 40,0 \dots 99,0$ °C	Досягається структурою іонотропного гелю за рахунок параметрів технологічного процесу

Закінчення таблиці 1.21

1	2	3
Обмеження в застосуванні	Продукт призначений до споживання широкими верстами населення	Досягається контрольованим складом продукту та параметрами технологічного процесу, харчової цінності, яка відповідає (близька) до харчової цінності олієжированої сировини, що входить до складу системи
Відношення до традиційних харчових систем	Продукт здатний утворювати харчові суміші з традиційних олійних систем, але з обмеженим складом фосфоліпідів цього сегменту харчової продукції	Реалізується через створення широкого асортименту харчових композицій
Конкурентні переваги	Новий продукт рослинного походження, який не має релігійних обмежень та характеризується новою товарною формою	Продукт багатofункціонального призначення: може використовуватися як наповнювач кулінарних страв – холодні та гарячі закуски, салати, перші, други, солодкі страви
Асортимент	Асортимент продукції формується видом олієжированої сировини	Формування асортименту досягається шляхом використання сировини (олій, жирів та їхніх сумішей) рослинного походження
Термін зберігання	Термін зберігання (на основі передбачення)	Тривалість зберігання складає 6 місяців за температури $t = 2...6\text{ }^{\circ}\text{C}$

Згідно з інноваційним задумом нової продукції створено блок-схему розробки технології, яку представлено на рис. 1.50.

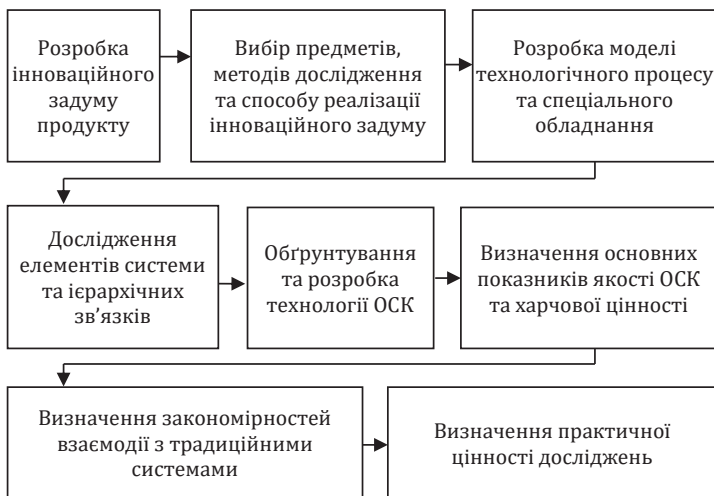


Рисунок 1.50 – Блок-схема розробки технології олії соняшникової капсульованої

1.4.2 Наукове обґрунтування технології виробництва олії соняшникової капсульованої

Розробка технології, в основу якої покладені дослідження, базується і виходить з об'єктивних законів природи, які описуються низкою фізичних законів, сутність яких більш широко роз'яснюється використанням основних положень хімії, колоїдної хімії, термодинаміки та технології приготування кулінарних страв.

Технологія, що розробляється, виходить із законів гравітації, що обумовило технологічні та конструктивні рішення екструзії рідин вертикально зверху-вниз, що може бути технічно виконано як самочинна, або примусова, течія рідин з обґрунтованими технологічними параметрами. Для керованості процесу потенціали, які використовуються для забезпечення руху рідин, мають забезпечувати ламінарну течію обох рідин – оболонкоутворювача та олійного вмісту з однаковою заданою швидкістю, що суттєво спрощує керованість технологічного процесу.

Передбачено, що течія двох рідин буде йти неперервним потоком, що підпорядковується рівнянню безперервності струменя Бернулї. У такому разї швидкїсть витїкання рїдини зї складного сопла вертикальною рїдиною екструдера, тиск та гомогеннїсть рїдин будуть величинами сталими, що дозволить розрахувати умови розриву рїдин при струйній екструзїї на краплї з керованими фїзичними характеристиками. Такї обмеження фїзичного процесу дозволять одержувати дози-краплї за закономірностями, якї у фїзичних процесах визначаються як монодисперсний розпад. Пїд монодисперсним розпадом у технологїчному процесї ми розумїємо постїйнї розмїрнї характеристики та спїввїдношення фаз у межах технологїчного потоку формування капсул однїєї партїї. Екструзїя рїдин буде виконуватися шляхом вихїдних сопел екструдера в складне прийомне середовище рїдин. Пїд складнїстю прийомного середовища розумїється наявнїсть двох фаз середовища: верхня фаза – олійна, нижня – у свою чергу складна на основї розчинника води, яка за своїм складом має забезпечити реалїзацїю хїмїчних потенцїалїв. Результатом буде виникнення високого ентропїйного фактора для полїмеру гелеутворювача оболонки і трансформацїя його в гель, що трактується в хїмїчній та технологїчній науках як «золь – гель» перехїд.

Вибїр прийомного середовища для екстурдованих капсул у станї рїдин обумовлений необхіднїстю використання у технологїчному процесї закону Архімеда, величина виштовхувальної сили згїдно з яким, як реактивна сила до сил гравїтацїї, дозволить знизити швидкїсть гравїтацїйного (вільного) падїння квазі- та сформованих капсул, а значить – і швидкїсть їхнього занурення. З технологїчного погляду це дозволяє:

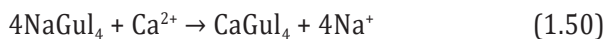
- затримати рїдини в момент їхнього виходу зї сопел екструдера бїля сопла на тривалїший час, а значить, надати технологїчну можливїсть зробити розмїрнї характеристики капсул оптимальнїшими, з погляду регулювання їхнїх розмїрних характеристик;

- знизити швидкїсть занурення капсул проти вільного падїння капсул через повїтря, що робить процес «технологїчно видимим та контрольованим» для технолога-оператора;

- забезпечити умови реалїзацїї хїмїчного потенцїалу за часом системи.

Вибір олії соняшникової як верхньої фази прийомного середовища виходить з об'єктивного термодинамічного закону вільної енергії, згідно з яким фізичний стан тіла у природних процесах має відповідати мінімуму витрат тілом вільної енергії на поверхні. Найбільш економічним станом просторової будови є сфера у формі шару, що відповідає інноваційному задуму розробленої технології. Варто підкреслити, що крапля у вигляді сфери, яка відривається примусово від сопел екструдера, за складом є системою «олія соняшникова – вода», тому із середини – з погляду хімічного закону, доза олії соняшникової завжди буде набувати фази у вигляді незмішуваної форми сфери, а потрапивши у прийомне середовище олії соняшникової, є системою «вода – олія соняшникова», що змушує об'єктивно утримувати форму сфери. Саме це є квазістабільним фізичним етапом і за умови зміни складу із середини та зовні капсул існування капсул не є можливим за об'єктивних фізичних та колоїдних передумов.

Перехід капсул із квазістабільного в термодинамічно стабільний стан досягається за рахунок реалізації хімічних потенціалів, що виконується в нижній водній фазі складного прийомного середовища, в якій закладено механізм іонотропного гелеутворення. Завдяки хімічній взаємодії AlgNa, який є складовою частиною розчину оболонки квазістабільних капсул, з іонами бівалентного металу Ca^{2+} , який є складовою частиною нижньої водної фази складного прийомного середовища, виникає фаза ліофобної речовини – Alg_2Ca та ліофільна речовина – $4Na^+$, яка утворюється за схемою, що в загальному хімічному вигляді описується (1.50, 1.51):



або



На підставі вищезазначеного та аналітичних досліджень молекула AlgNa має комбіновану будову MG-блоків (β -D-мануронова та α -L-гулууронова кислота), співвідношення яких забезпечує, за умов реалізації схем 1.50 та 1.51 та фізичної достатності компонентів, утворення пружних та еластичних гелів. Хімічна взаємодія G-блоків

з Ca^{2+} забезпечує утворення хелатних комплексів, що є умовою виникнення каркаса гелю Alg_2Ca .

Незважаючи на об'єктивність перебігу хімічної реакції 1.50 та 1.51, під час змішування двох речовин за структурою можливе виникнення різних за властивостями (міцність, еластичність, крихкість, проникність) гелів, що відповідає різному ступеню насиченості акцептора n (Alg^-) іонами Ca^{2+} , донором якого є прийомне середовище за властивостями гелів або систем у вигляді пористих тіл. Виникнення цих структур об'єктивно доводиться з огляду на основні закони хімії та термодинаміки.

Оскільки за умови фізичної екструзії та одночасної присутності у прийомному середовищі невизначеного співвідношення Alg^- у стані оболонки капсули, у реальному технологічному процесі завжди виникатиме, з погляду схем (1.50, 1.51), нерівноважний хімічний стан, ступінь нерівноважності якого буде визначатися нестачею одного із двох компонентів – Alg^- або Ca^{2+} для забезпечення переходу сформованих капсул із квазі- у термодинамічно стабільний стан. Очевидно, що масоперенос у системі « $\text{Alg}^- - \text{Ca}^{2+}$ » буде виконуватися лише за рахунок дифузії Ca^{2+} , тому умовою стабільності технологічного процесу є нерівність:

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{d\tau} > \frac{d[\text{Alg}^-]}{d\tau} . \quad (1.52)$$

Якщо прийняти, що іонна концентрація Ca^{2+} у системі відповідає стехіометричній рівновазі Alg^- за ємністю і реакція відповідає рівнянню 1.50, то в реальному технологічному процесі, де концентрація Ca^{2+} буде враховуватися через розведення, тобто об'єму прийомного середовища (V) з повною кількістю Ca^{2+} ($m_{\text{Ca}^{2+}}$), вираз 1.52 може бути записано у такому вигляді (рівняння 1.53).

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Alg}^-], \quad (1.53)$$

$$[m_{\text{Ca}^{2+}} \times V_1] = [m_{\text{Alg}^-} \times V_2] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Alg}^-], \quad (1.54)$$

де $m_{\text{Ca}^{2+}}$, m_{Alg^-} – іонні концентрації реагуючих компонентів;

V_1 , V_2 – об'єми реагуючих компонентів.

З урахуванням рівняння (1.53) та (1.54) відтворюється умова (1.55), що супроводжує процес екструзії:

$$V_1 > V_2 . \quad (1.55)$$

Це означає, що конструктивно для екструдера об'єм прийомного середовища має значно перевищувати об'єм AlgNa, що вноситься в систему. Це є умовою відсутності «збіднення» системи за єдиним здатним до дифузії компонентом – Ca^{2+} , водночас капсули в прийомне середовище мають вноситися зі значно меншою швидкістю, ніж темпи «збіднення» системи за іонами Ca^{2+} . Розробка технологічних принципів капсулоутворення оліежирових технологічних систем, на наш погляд, дозволяє переглянути технологічні принципи одержання харчових продуктів, до складу яких входить оліежирова сировина, і створити науково-практичні передумови для одержання харчових продуктів з новими органолептичними показниками та нутріціологічною цінністю.

Відсутність наукових і технологічних основ одержання олії соняшникової капсульованої з термостійкою еластичною оболонкою, що забезпечують вимоги інноваційності продукту, визначає необхідність обґрунтування вибору рецептурних інгредієнтів, методів дослідження, визначення параметрів окремих технологічних операцій, за яких можливо одержати термостабільні олійні капсули із заданим співвідношенням внутрішнього вмісту капсул до оболонки, розмірними та органолептичними характеристиками, а також забезпечити високі поживні характеристики кінцевого продукту та способу реалізації інноваційного задуму.

Аналітичне прогнозування та експериментальні дослідження свідчать, що розробка технології олії соняшникової капсульованої з використанням двошарового прийомного середовища є складним комплексом системних завдань, вирішення якого пов'язане як з розробкою безпосередньо технології ОСК, так і з визначенням параметрів та складу прийомного середовища. Незважаючи на те, що, з формального погляду, склад прийомного середовища не входить до рецептури капсули, але його стан, властивості та склад визначають принципову можливість реалізації задекларованої технології надати кінцевому продукту бажаних функціонально-технологічних властивостей тощо. З наданого виходить, що технологію, яка розробляється, треба розглядати як відкриту систему, у якій в ієрархічному зв'язку задіяні дві підсистеми:

- а) підсистема «капсули», яка у свою чергу поділяється на елементи: «капсули квазістабільні в олійному середовищі», «капсули

у водному середовищі», «капсули відділені від прийомного середовища»;

б) підсистема «приймне середовище», яка у свою чергу ділиться на три елементи: «олійна фаза прийомного середовища», «водна фаза прийомного середовища», «міжфазовий шар прийомного середовища».

Відкритість системи проявляється в тому, що кожен елемент впливає на окремі елементи, підсистеми і системи загалом, що диктує необхідність її еластичного функціонування без розриву зв'язків. Водночас це свідчить про багатофакторність та різновекторність впливів на окремі елементи системи і неможливість побудови раціональної технології без параметрування її в межах кожного елемента, зокрема: «квазістабільна капсула → олійна фаза прийомного середовища», «капсула → водна фаза прийомного середовища», «квазістабільна капсула → міжфазовий шар прийомного середовища», а також «олійна фаза прийомного середовища → міжфазовий шар прийомного середовища → водна фаза прийомного середовища», а також «водна фаза прийомного середовища → міжфазовий шар прийомного середовища → олійна фаза прийомного середовища».

Зрозуміло, що всі підготовлені «напівфабрикати-учасники» технологічного процесу є порівняно стабільними (як умова параметрування технологічного процесу, але з визначеними параметрами). Сам процес одержання олії соняшникової капсульованої, з погляду стабільних властивостей учасників процесу, є певною умовою їхньої дестабілізації, але за керованістю процесу можливо досягти нового рівня впорядкованості системи – одержання напівфабрикату «квазістабільна капсула вимита від прийомного середовища». При цьому важливою умовою є збереження системної рівноваги всіх учасників технологічного процесу як запоруки неперервності процесу.

Розглянемо умови одержання напівфабрикату «капсула» за умов зміни (параметрів) в окремих елементах системи. Модель поведінки струменя (екструдату) рідин із сопла головки екструдера наведено на рис. 1.51.

Формування квазістабільної олієжирової капсули відбувається в олійному шарі шляхом перебивання потоку на виході

екструдера та переходу у водно-спиртовий розчин, де реалізується хімічна реакція взаємодії двох хімічно активних речовин AlgNa та іонів Ca^{2+} .

Забезпечення капсулювання оліежирової сировини в полісахаридний водний розчин можливо співвісним екструдуванням шляхом занурення філь'єр (внутрішній діаметр $d = 0,15$ см та зовнішній діаметр $d = 0,6; 0,8; 1,0; 1,2$ см) капсуляторної головки в олійний шар двошарового формувального середовища.

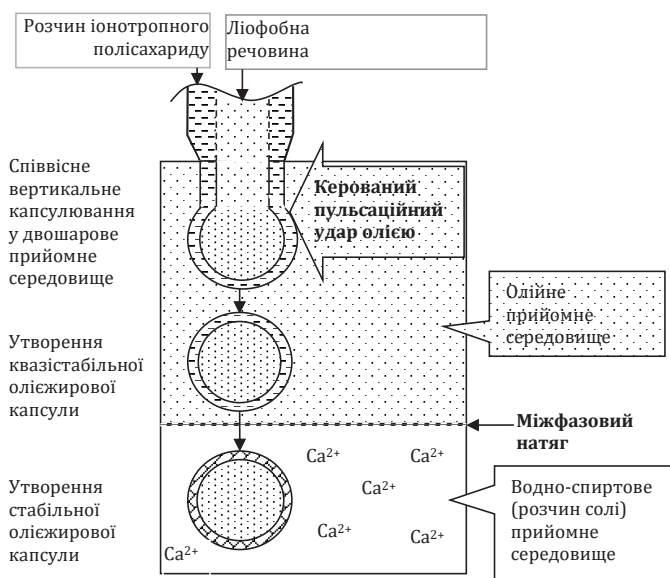


Рисунок 1.51 - Модель процесу утворення олії соняшникової капсульованої

На рис 1.51 та рис. 1.52 видно, що за допомогою керованого пульсаційного удару олії (дії пристрою – пульсатора) відбувається розпад екструдованого потоку на фрагменти – контрольна точка управління 1.

Кожен із фрагментів має внутрішнє олійне наповнення, що зовні оточене розчином AlgNa , і через великий поверхневий натяг стосовно олійного прийомного середовища фрагмент «олійний вміст – водний розчин AlgNa – олія соняшникова» набуває

сферичної форми у стані квазістабільної капсули – контрольна точка управління 2.

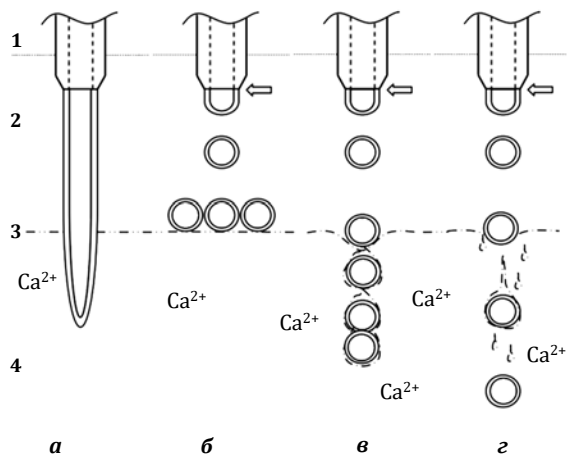


Рисунок 1.52 – Модель поведінки екструдату у двошаровому прийомному середовищі

1, 2, 3, 4 – критичні точки управління (КТУ) технології;
а), б), в), г) – графічне зображення технологічного процесу капсулоутворення поетапного виконання КТУ; \leftarrow керований пульсаційний удар олії соняшникової (дія пристрою – пульсатора)

а)*	за відсутності пульсаційного удару
б)*	за умови $\rho_{\text{в.фазн}} > \rho_{\text{о.с.}}$, де $\rho_{\text{в.фазн}}$ та $\rho_{\text{о.с.}}$ – густина нижньої та верхньої фаз прийомного середовища
в)*	за умови міжфазовий натяг ($\sigma_{\text{МАШ}}$) \approx критичне значення $\sigma_{\text{МАШ}}$, що забезпечує перетин капсулою межі фаз ($\sigma_{\text{кр.}}$)
г)*	за умови $\sigma_{\text{МАШ}} < \sigma_{\text{кр.}}$, де $\sigma_{\text{МАШ}}$ та $\sigma_{\text{кр.}}$ – міжфазний натяг за певних умов ТП та $\sigma_{\text{кр.}}$ – міжфазний натяг занурення капсул

Наступним етапом технологічного процесу є безперешкодне перетинання квазістабільної капсули міжфазового шару двошарового прийомного середовища, яке відбувається під дією гравіметричних сил, що діють на швидкість проходження межі фази – контрольна точка управління 3. Під дією сили тяжіння квазістабільні капсули потрапляють до реакційного водно-спиртового шару Ca^{2+} , де, звільняючись від олійної «сорочки» – контрольна точка управління 4, хімічно активні іони Ca^{2+} вступають у реакцію з AlgNa ,

і квазістабільна капсула набуває стабільного стану. Для досягнення розмірних характеристик капсули в інтервалі $d = (6,0 \dots 12,0) \times 10^{-3}$ м досить регулювання діаметра зовнішнього та внутрішнього діаметра філь'єр, з яких поступають сумісні за в'язкістю потоки AlgNa та олійної сировини, чи інших технологічних рішень: регулювання тиску, що впливає на швидкість потрапляння розчину AlgNa та олійної сировини, або зміна діаметра філь'єр екструдера вихідних потоків екструзії. Для одержання олії соняшникової капсульованої з іншими розмірними характеристиками необхідно корегувати рецептурний склад зовнішнього екструзійного потоку та діаметра отвору філь'єр екструдера.

Для забезпечення міжфазового переходу сформованих квазістабільних капсул, утворених в олійному верхньому шарі двошарового прийомного середовища, до реакційного водно-спиртового середовища необхідно забезпечити механізм утворення олії соняшникової капсульованої, що виконується шляхом створення критичних точок управління технології. Модель відтворення процесу капсулоутворення відповідає технологічному інноваційному задуму і наведена на рис. 1.51.

Механізм утворення олії соняшникової капсульованої досягається за таких умов:

- забезпечення технічної співвісності потоків рідин у каналі екструдера пристрою;
- наявність керованого пульсаційного удару олії соняшникової, спрямованого на сформовану співвісну систему суміжних потоків водного розчину AlgNa та олії соняшникової;
- густина водного розчину солі та густина олії соняшникової ($\rho_{o.c.}$) має дорівнювати та відповідати умові:

$$\rho_{o.c.} = \rho_{\text{водного розчину Ca}^{2+}} = 926,0 \text{ кг/м}^3;$$

- густина двошарового прийомного середовища має бути меншою за густину квазістабільної капсули, тобто $\rho_{\text{двошарового прийомного середовища}} \ll \rho_{\text{квазістабільної капсули}}$;
- водно-спиртовий шар прийомного середовища має містити іони Ca^{2+} ;
- допускається використання ПАР для забезпечення переходу квазістабільних капсул на межі «олія соняшникова – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} » у водне гідрофільне середовище за умови $\sigma_{o.c.} \approx \sigma_{\text{водного регульованого за густиною розчину солі Ca}^{2+}} \rightarrow 0,0 \text{ Н/м}$.

З графічного зображення (а) рис. 1.52 подачі технологічного процесу капсулоутворення видно, що утворення квазістабільного фрагменту квазікапсули є неможливим без пульсаційного удару олії, що забезпечується співвісною налагодженою роботою пристрою. Утворення капсул не відбувається, позаяк ламінарне витікання рідини є обов'язковою умовою технологічного процесу.

Графічне зображення (б) рис. 1.52 відображає недотримання умови $\rho_{\text{о.с.}} = \rho_{\text{водного розчину Ca}^{2+}} = 926,0 \text{ кг/м}^3$ через $\rho_{\text{о.с.}} < \rho_{\text{водного розчину Ca}^{2+}}$.

Механізм утворення ОСК ((в) рис. 1.56) відображає забезпечення умови співвісності капсуляторної головки пристрою з вираженим пульсаційним ударом олії (дія пульсатора):

$$\rho_{\text{о.с.}} = \rho_{\text{водного розчину Ca}^{2+}} = 926,0 \text{ кг/м}^3,$$

але $\rho_{\text{двошарового прийомного середовища}} \ll \rho_{\text{квазістабільної капсули}}$

Із схеми ((а) рис. 1.52) очевидно, що за відсутності пульсаційного удару олією буде відбуватися неперервна течія олії соняшникової (внутрішнього вмісту) та оболонкоутворювача без одержання форми продукту згідно з інноваційним задумом. Досягти необхідної форми можна завдяки гідравлічному кільцевому удару олією соняшниковою, перпендикулярно спрямованому до вектора течії рідини (рис. 1.52 (б-г)), забезпечуючи задані розмірні характеристики капсули.

Це призводить до виникнення в олійному середовищі капсул із квазістабільною структурою. Умовою переходу структури капсули у стабільний стан є перехід квазістабільної структури через міжфазовий шар у водне середовище з реагуючим компонентом. За умови використання як розчинника води такий перехід неможливий, оскільки густина у цьому разі відповідає такому виразу:

$$\begin{aligned} & (926,0 [\text{кг/м}^3] = \rho_{\text{о.с.}}) < \\ & \left(\rho_{\text{к}} = \frac{\rho_{\text{о.с.}} \times V_{\text{о.с.}} + \rho_{\text{об.}} \times V_{\text{об.}}}{V_{\text{к}}} \right) < (\rho_{\text{в}} = 99,8 [\text{кг/м}^3]) , \end{aligned} \quad (1.56)$$

де $\rho_{\text{о.с.}}$, $\rho_{\text{в}}$, $\rho_{\text{об.}}$ – густина олії соняшникової, води та оболонки;

$\rho_{\text{к}}$ – сумарна густина капсули;

$V_{\text{о.с.}}$, $V_{\text{об.}}$, $V_{\text{к}}$ – об'єм олії соняшникової, оболонки в окремій капсулі та сумарний об'єм капсули.

Оскільки ця нерівність виходить із природи та властивостей учасників процесу, для всіх капсул з порожнечою ця нерівність буде справедлива. Цей вираз може перетворитися на рівність лише за умови $V_{o.c.} = 0$, що вступає в протиріччя з інноваційним задумом нового продукту.

Умовою переходу у водне середовище є маса капсули, у якій за складом забезпечується нерівність 1.57, що можливо лише за умови, коли густина оболонки корегується додаванням у її склад третьої речовини зі значно більшою густиною, ніж у води та AlgNa, наприклад додавання простих карбогідратів:

$$\rho_{об.} \times V_{об.} < 1,0 - \rho_{o.c.} \times V_{o.c.} \quad (1.57)$$

Визначено, що умовою занурення капсул у водну фазу прийомного середовища є зниження її густини за рахунок розчинення у воді третіх речовин із меншою густиною одночасно за густини внутрішнього вмісту та води, наприклад етанолу ($\rho_{ет} = 780,0 \text{ кг/м}^3$). Тоді склад системи за густини учасників технологічного процесу має відповідати такій умові:

$$\rho_{в} + \rho_{ет} \approx \rho_{o.c.} \quad (1.58)$$

Це єдина і достатня теоретична вимога, яка відповідає умові занурення капсул без додаткової модифікації властивостей її оболонок, оскільки за умови 1.59, де водна та олійна фази за питомою густиною зміняться місцями або змішаються, що порушить умови ТП і за жодних умов не дозволить одержати капсули.

$$\rho_{в} + \rho_{ет} < \rho_{o.c.} \quad (1.59)$$

Для виконання умови 1.58 важливе значення має міжфазний натяг на межі розділу фаз «олія соняшникова – водне середовище». Якщо теоретично прийняти за необхідний рівень міжфазного натягу величину $\sigma_{кр.}$, то умовою занурення капсули є значення:

$$\sigma_{МАШ} \leq \sigma_{кр.} \quad (1.60)$$

де $\sigma_{МАШ}$ – міжфазовий натяг міжадсорбційного шару (МАШ) на межі «олія соняшникова – водне середовище»;

$\sigma_{кр.}$ – критичне значення міжфазового натягу МАШ, що забезпечує перетин межі фаз.

За значення $\sigma_{\text{МАШ}} \approx \sigma_{\text{кр}}$ відбувається накопичення капсул у зоні «олія соняшникова – водне середовище», їхнє змішування, руйнування (рис. 1.52в), тому очевидним є необхідність збільшення густини оболонки капсул, що є предметом цього дослідження. За умови $\sigma_{\text{МАШ}} \leq \sigma_{\text{кр}}$ (1.60) капсули без перешкод будуть проникати у водну реакційну фазу. Але побічним ефектом такого значення міжфазового натягу є перемішування фаз прийомного середовища, затримання міжфазного прошарку з гетерогенним складом, склад і властивості якого можуть суттєво впливати на якість процесу. Отже, проведені нами теоретичні дослідження дозволяють визначити алгоритм дослідження та критичні точки контролю, параметрування технологічного процесу тощо.

Розроблено модель прийомного середовища, що базується на основі принципів одержання олії соняшникової капсульованої. Передбачено, що технологія реалізовується шляхом співвісного вертикального зверху-вниз, збалансованого за потоками екструдування розчину AlgNa (зовнішній потік) та олійної сировини (внутрішній потік) у двошарове прийомне середовище, яке складається з олії соняшникової (верхній шар) і водно-спиртового розчину (нижній шар), що містить іони Ca^{2+} . Створено двошарове прийомне середовище, у якому властивості нижньої водної фази модифіковано за густиною етанолу у бік її зменшення і яка є джерелом іонів Ca^{2+} . Це дозволить забезпечити гравітаційне занурення капсул у робочі рідини.

Необхідність модифікації водного розчину пов'язана з наявністю розбіжностей у густині олії соняшникової та водного розчину, що згідно з рівнянням Стокса та даними рис. 1.52 не дозволяє капсулі перейти між фаз прийомного середовища.

В олійному прийомному середовищі досягається формування капсул у квазістабільному стані, а перехід її у водно-спиртовий шар дозволяє реалізувати хімічні потенціали (1,49, 1,50) взаємодії двох хімічно активних речовин AlgNa та іонів Ca^{2+} і забезпечити термодинамічно рівноважний стан з високими органолептичними показниками кінцевого продукту. Але з огляду на густину верхнього прийомного середовища ($\rho_{\text{о.с.}} = 926,0 \text{ кг/м}^3$) очевидно, що умовою переходу квазістабільної капсули з олійного шару у водно-спиртовий є рівність значень питомої густини та низького значення міжфазового натягу ((1.61) та (1.62)):

$$\rho_{\text{о.с.}} = \rho_{\text{водний розчин солі Ca}^{2+}} \quad (1.61)$$

$$\sigma_{\text{о.с.}} = \sigma_{\text{водний розчин солі Ca}^{2+}} \rightarrow 0,0 \left[10^{-3} \text{Н/м} \right] \quad (1.62)$$

де $\sigma_{\text{о.с.}}$ – значення поверхневого натягу олії соняшникової за температури $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;

$\sigma_{\text{водний розчин солі Ca}^{2+}}$ – значення поверхневого натягу водного розчину іонів Ca^{2+} за температури $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Реалізація умови (1.60) можлива за використання у складі водного розчину іонів Ca^{2+} речовини, здатної понизити густину води до величини, зазначеної в рівнянні (1.60), тобто до густини олії соняшникової чи близької до неї. Для забезпечення виконання умов занурення капсул у водне середовище нами як речовину-коректора використано безпечний для вживання етанол, який здатний змішуватися з водою у нескінченних співвідношеннях, а його густина за температури $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ відображена умовою:

$$\rho_{\text{ет}} = 789,0 \text{ кг/м}^3 < \rho_{\text{о.с.}} = 926,0 \text{ кг/м}^3 < \rho_{\text{в}} = 998,0 \text{ кг/м}^3. \quad (1.63)$$

Дослідження впливу невід'ємних рецептурних компонентів (вода питна підготовлена, етанол, CaCl_2) як технологічних важелів керування властивостями двошарового прийомного середовища та наукового обґрунтування рецептурного складу – є задачею наукового обґрунтування технології олії соняшникової капсульованої. Корегування та балансування густиною водно-спиртового шару двошарового прийомного середовища безпосередньо залежить від густини речовин учасників. Тому аналітично розраховано густину водно-спиртових розчинів по відношенню до густини олії соняшникової, що наведено в табл. 1.22.

З табл. 1.22 видно, що за концентрації етанолу в інтервалі 35,0...40,0 об. % густина водно-спиртового шару рідин близька до густини олії соняшникової, що є умовою проходження сформованої капсули під дією гравітаційної сили.

Наукове обґрунтування співвідношення раціонального рецептурного складу нижнього водно-спиртового розчину Ca^{2+} двошарового прийомного середовища технології ОСК вирішується шляхом застосування статистичних методів планування експерименту.

Таблиця 1.22 – Розрахункові дані густини водно-спиртових розчинів Ca²⁺ (t = 20 °C)

Водно-спиртовий розчин Ca ²⁺ , об./об. % (етанол / вода)	ρ водно-спиртового розчину Ca ²⁺ , кг/м ³	ρ олії соняшникової, кг/м ³
20 / 80	956,2	926,0
25 / 75	945,75	
30 / 70	936,3	
35 / 65	924,85*	
40 / 60	914,4*	
45 / 55	903,95	
50 / 50	893,5	
55 / 45	883,05	
60 / 40	872,6	

Примітка. * Области раціональної густини

Оскільки за температури t = 20 °C значення густини олії соняшникової складає 926,0 кг/м³, води – 998,0 кг/м³, 2,0 % водного розчину CaCl₂ – 1015,0 кг/м³, а етанолу – 789,0 кг/м³, то одержання водно-спиртових розчинів Ca²⁺ з густиною, близькою до 926,0 кг/м³, забезпечує ефективний гравітаційний перехід утвореної квазістабільної капсули у верхньому шарі олії соняшникової у нижній водно-спиртового розчину Ca²⁺ двошарового прийомного середовища.

Для вивчення впливу факторів (концентрації компонентів) за густиною зразків нижнього водно-спиртового шару нами створено математичні моделі даних залежностей.

Досліджено вплив концентрації компонентів x₁, % – етанол; x₂, % – вода підготовлена; x₃, % – 2,0 %-й водний розчин CaCl₂ за густиною з використанням симплекс-графічного планування Шеффе (рис. 1.53) та створено модель (1.63), за допомогою якої можна регулювати склад системи водно-спиртового середовища під час виробництва олії соняшникової капсульованої.

Експерименти дослідження водно-спиртового шару проведено відповідно до планів експериментів «склад – властивість». З огляду на це задане значення густини водно-спиртового розчину Ca²⁺ має бути 926,0. Результати дослідження наведено на рис. 1.54. Рівняння регресії має такий вигляд:

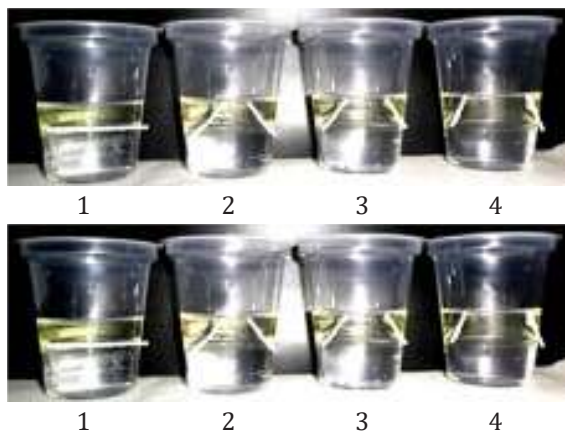


Рисунок 1.54 – Фронтальний та горизонтальний фотомоніторинг модельних систем двошарового прийомного середовища за різних концентрацій етанолу, ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), об. %
1 – 40,0; 2 – 42,0; 3 – 44,0; 4 – 46,0 відповідно

На підставі результатів дослідження густини розчинів рецептурних компонентів у водно-спиртового розчині Ca^{2+} з концентрацією CaCl_2 1,0 % розроблено та обґрунтовано рецептурний склад водно-спиртового шару у складі двошарового прийомного середовища, який забезпечує протікання процесу капсулоутворення в повному обсязі (табл. 1.23).

Таблиця 1.23 – Рецептурний компонентний склад водно-спиртового розчину Ca^{2+} за густиною розчину $926,0 \pm 0,05\text{ кг/м}^3$

Найменування рецептурного компоненту	Рецептурний склад суміші, об. %	
	№ 1 (макс концентрація етанолу за $C_{\text{CaCl}_2} = 1,0\%$)	№ 2 (мін концентрація етанолу за $C_{\text{CaCl}_2} = 1,0\%$)
Етанол	40,0	37,5
Вода підготовлена	59,0	61,5
CaCl_2	1,0	1,0

Отже, експериментальні дослідження (табл. 1.23) дозволяють забезпечити реалізацію умов (в, г рис. 1.52) і забезпечити стабільність капсулоутворення.

Установлено, що рецептурний склад оболонки капсул значно впливає на формування структурно-механічних властивостей оболонки капсул під впливом фаз двошарового прийомного середовища.

Функціонування системи «технологія олії соняшникової капсульованої у двошаровому прийомному середовищі» визначається послідовною взаємодією елементів «капсули → двошарове прийомне середовище». Оскільки формування властивостей «двошарове прийомне середовище» підпорядковане реалізації обґрунтованих технологічних прийомів та параметрів, то цілком доцільно є їхня логічна координація з технологічними параметрами самої капсули та властивостями технологічних сумішей, що їх утворюють. Основною технологічною сумішшю, що утворює стінки капсули, є розчин AlgNa. З погляду гравітаційного проникнення у прийомне середовище масові співвідношення фази олії соняшникової та фази водного розчину AlgNa будуть визначати загальну величину густини капсули (ρ_k), яку можна обчислити за формулою:

$$\rho_k = \frac{\rho_{o.c.} \times V_{o.c.} + \rho_{ст.} \times V_{ст.}}{V_k}, \quad (1.65)$$

де $\rho_k, \rho_{o.c.}, \rho_{ст.}$ – густина капсули, олії соняшникової, стінки;
 $V_{o.c.}, V_{ст.}, V_k$ – об'єм олії соняшникової, стінки, капсули.

Густина стінки капсули є складною величиною та розраховується:

$$\rho_{об.} = \frac{1}{2} [\rho_B + \rho_{AlgNa}]. \quad (1.66)$$

Тоді:

$$\rho_k = \frac{\rho_{o.c.} \cdot V_{o.c.} + \frac{1}{2} (\rho_B + \rho_{AlgNa}) \cdot V_{ст.}}{V_k}, \quad (1.67)$$

де $\rho_k, \rho_{o.c.}, \rho_B$ – густина капсули, олії соняшникової, води;
 $V_{o.c.}, V_{ст.}, V_k$ – об'єм олії соняшникової, стінки, капсули.

З аналізу виразу (1.66) очевидно, що прогнозоване значення ρ_k буде відповідати такій умові:

$$\rho_{o.c.} \leq \rho_k \leq \rho_{ст.} \quad (1.68)$$

$$V_{ст.} = 0, V_{o.c.} = 0.$$

Крайні значення нерівності (1.68) є неможливими, оскільки за цих умов існування форми капсули не є можливим за фізичною сутністю, а за $V = 0$ крапля AlgNa набуває стану гранули, що суперечить інноваційному задуму. Тоді зрозуміло, що значення ρ_k за фізичною сутністю буде:

$$926,0 \text{ кг/м}^3 \leq \rho_k \approx 998,23 \text{ кг/м}^3. \quad (1.69)$$

За таких умов перетин межі фаз «олія соняшникова – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} » двошарового прийомного середовища можливий лише тільки за наявності ефективної ПАР, оскільки сила міжфазового натягу за рівних значень густини фаз двошарового прийомного середовища унеможлиблює занурення квазістабільної капсули із олії соняшникової у водну фазу прийомного середовища.

Очевидно, що доцільним є збільшення ρ_k , що можливо залученням до технологічного процесу додаткової третьої речовини зі значенням $\rho \gg \rho_k$, яка має бути введена в одну із фаз капсули. Досліджено можливість використання у технології приготування розчину AlgNa цукру білого ($\rho_{\text{цукру білого}} = 1580,0 \text{ кг/м}^3$), який здатен утворювати у воді молекулярний розчин, не змінюючи при цьому хімічний потенціал AlgNa.

Зрозуміло, що факторами впливу на густину капсули є також концентрації AlgNa, цукру білого та співвідношення фаз «стінка капсули / олія соняшникова» (табл. 1.24).

Таблиця 1.24 – Залежність густини розчинів AlgNa від концентрації цукру білого за температури $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$C_{\text{цукру білого у водному 1,0 \% - му розчині AlgNa, \%}}$	$\rho_{\text{розчин AlgNa}} \text{ кг/м}^3$	$\Delta\rho = \rho_{\text{розчин AlgNa}} - \rho_{\text{о.с.}} \text{ кг/м}^3$
0,01	997,0	$71,0 \pm 0,1$
5,0	1019,0	$93,0 \pm 0,2$
10,0	1038,0	$112,0 \pm 0,5$
15,0	1054,0	$128,0 \pm 0,5$
20,0	1080,0	$154,0 \pm 1,0$
25,0	1104,0	$178,0 \pm 1,5$
30,0	1126,0	$200,0 \pm 1,5$
35,0	1148,0	$222,0 \pm 2,0$
40,0	1176,0	$250,0 \pm 2,0$

Було передбачено, що гравітаційний перехід капсули в зону формування через міжфазовий шар «олія соняшникова – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} » можливий за рахунок збільшення маси капсули як регулятора зростання ρ_k , що може бути досягнуто введенням до складу оболонки третіх речовин, зокрема цукру білого. Згідно з даними табл. 1.25 $\rho_{\text{розчин AlgNa}} = f(C_{\text{цукру білого}})$ такий шлях перспективний з погляду гравітаційних процесів, оскільки густина в інтервалі концентрації $0,01\% < C_{\text{цукру білого}} < 40,0\%$ зростає в 1,23 раза.

Таблиця 1.25 – Залежність густини водних розчинів від концентрації AlgNa за температури $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

C_{AlgNa} у водному розчині, %	$\rho_{\text{розчин AlgNa}} \times 10^{-3}$, кг/м ³
0,0	998,07
0,1	998,17
0,2	998,27
0,3	998,37
0,4	998,47
0,5	998,57
0,6	998,67
0,7	998,77
0,8	998,87
0,9	998,97
1,0	999,07
1,1	999,17

Густина капсули залежить від густини окремих видів сировини, що є учасниками капсулоутворення, та їхньої масової концентрації (мас. %). Для обґрунтування доцільності введення цукру білого до складу оболонки капсули математично розраховано густину капсули від мас. % за концентрації цукру білого 0,01...40,0 % та температури $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 1.26).

Із наведених даних очевидно, що найефективнішим параметром зміни густини капсули є збільшення концентрації цукру білого, оскільки суттєве збільшення C_{AlgNa} неможливе внаслідок експонціального зростання в'язкості та, як наслідок, проведення екструзії, а регулювання властивостей співвідношенням фаз (табл. 1.26 – колонка 1) капсулювання обмежується показниками органолептичної оцінки.

Припущення про можливість використання цукру білого підтверджується також можливістю дифузійного збіднення стінок від цукру білого під час промивання (витримування) сформованих капсул у воді, підготовленій протягом обґрунтованого часу, що викликає надалі відповідні дослідження.

Таблиця 1.26 – Залежність густини квазістабільної ОСК від співвідношення фаз капсули за $C_{\text{цукру білого}}$ 5,0...40,0 % (мас. % оболонки AlgNa f (цукру білого) / мас. % внутрішньої складової капсули) за температури $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Співвідношення фаз наповнення капсули – AlgNa / олії	ρ квазістабільних ОСК, кг/м ³								
	$C_{\text{цукру білого}}$ 0,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 5,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 10,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 15,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 20,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 25,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 30,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 35,0 %	$C_{\text{цукру білого}}$ 40,0 %
5 / 95	929,6*	930,6	931,6	932,4	933,7	934,9	936,0	937,1	938,5
10 / 90	933,2	935,3	937,2	938,8	941,4	943,8	946,0	948,2	951,0
15 / 85	936,8	939,9	942,8	945,2	949,1	952,7	956,0	959,3	963,5
20 / 80	940,4	944,6	948,4	951,6	956,8	961,6	966,0	970,4	976,0
25 / 75	944,0	949,2	954,0	958,0	964,5	970,5	976,0	981,5	988,5
30 / 70	947,6	953,9	959,6	964,4	972,2	979,4	986,0	992,6	1001,0
35 / 65	951,2	958,5	965,2	970,8	979,9	988,3	996,0	1003,7	1013,5
40 / 60	954,8	963,2	970,8	977,2	987,6	997,2	1006,0	1014,8	1026
45 / 55	958,4	967,8	976,4	983,6	995,3	1006,1	1016,0	1025,9	1038,5
50 / 50	962,0	972,5	982,0	990,0	1003,0	1015,0	1026,0	1037,0	1051,0

Примітка. * Нераціональні значення густини

Технологія олії соняшникової капсульованої реалізується взаємодією хімічних потенціалів системи, тому введення цукру білого, додавання якого до розчину змінює його молекулярний склад, може суттєво змінювати структурно-механічні властивості кінцевої сітки гелю стінок капсули.

Наявність у технологічній системі регулятора густини (цукор білий) у вигляді молекулярних дисперсій не впливає на хімічний

потенціал системи загалом. За цих умов властивості гелів Alg_2Ca будуть обумовлені властивостями третьої речовини в розчині.

Але «розбавлення» системи «AlgNa – вода» цукром білим може призвести до зміни як органолептичних показників за показниками смаку та пружності гелів оболонки при рівних умовах, так і змінити інтенсивність та закономірності гелеутворення. Тому постає завдання визначення закономірностей формування пружних властивостей оболонки за постійного вмісту в системі AlgNa, але за різного вмісту цукру білого. Склад системи для дослідження наведено в табл. 1.27.

Таблиця 1.27 – Кількісний склад модельних систем «вода – AlgNa – цукор білий»

№ зразка	C, %		Частка води, %	Усього, %
	AlgNa / цукор білий (до води), % – (рис. 1.55а)	AlgNa / вода, % – (рис. 1.55б)		
1 (контроль)	1,0* / 0,0	1,0 / 99,0	99,0	100,0
2	1,1* / 10,0	1,1 / 88,9	88,9	100,0
3	1,2* / 20,0	1,2 / 78,8	78,8	100,0
4	1,3* / 30,0	1,3 / 68,7	68,7	100,0
5	1,4* / 40,0	1,4 / 58,6	58,6	100,0

Оскільки введення цукру білого штучно призводить до відносного зростання концентрації AlgNa у розчиннику системи, то для визначення впливу цукру білого на властивості гелів створено модельні системи без цукру білого з підвищеним вмістом AlgNa за приведеної величини, концентрація якої відповідає системі із цукром білим (табл. 1.27) і дозволяє співставити реологічні значення структурованих систем за еквімолекулярних співвідношень по AlgNa.

Порівняльне співставлення модулів миттєвої пружності модельних систем «вода – AlgNa – цукор білий» – крива 1, «вода – AlgNa» – крива 2 (рис. 1.56) підтвердило наростання пружних властивостей зі збільшенням концентрації AlgNa по відношенню до води та формування більш жорсткого гелю зі збільшенням цукру білого.

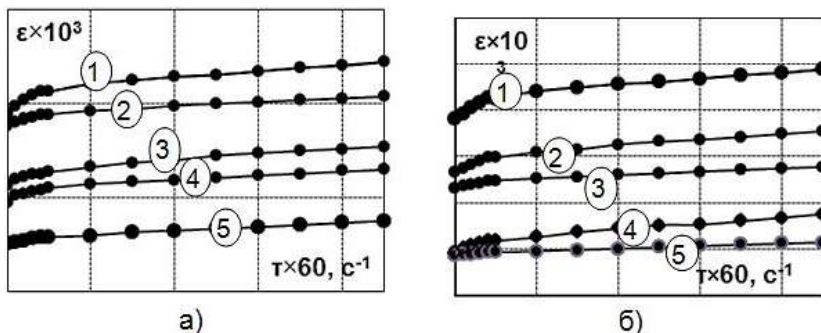


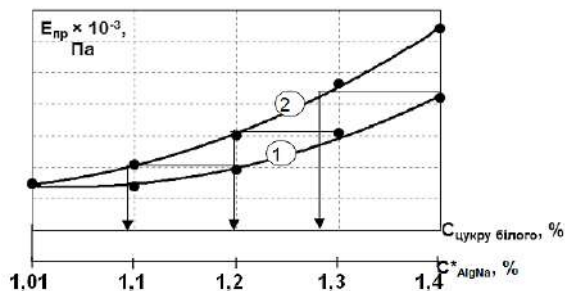
Рисунок 1.55 – Динаміка піддатливості модельних систем на основі AlgNa (концентрація іонів Ca^{2+} 0,048 %)

а) системи «вода – AlgNa 1,0 % – цукор білий» від $C_{\text{цукру білого}}$, %:

1, 2, 3, 4, 5...0,0 (контроль); 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 відповідно;

б) системи «вода – AlgNa 1,0 %» від C^*_{AlgNa} , %:

1, 2, 3, 4, 5 – 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 відповідно



C^*_{AlgNa} – приведена величина

Рисунок 1.56 – Залежність модуля пружності ($E_{\text{пр}}$) модельних систем за концентрації іонів Ca^{2+} 0,048 % та концентрації AlgNa 1,0 % у системі за вмісту цукру білого 10,0...40,0 % «вода – AlgNa – цукор білий» (1); «вода – AlgNa» (2)

При цьому важливою є концентрація сухих речовин, а саме цукру білого, у рецептурному розчині AlgNa. Модельні гелі Alg_2Ca з концентрацією 20,0...40,0 % відповідають діапазону модуля миттєвої пружності ($E_{\text{пр}} = 10,0 \dots 21,5$) $\times 10^3$ Па. Співставлення залежностей двох побудованих ліній тренду 1, 2 дозволяє стверджувати,

що фактичний вміст цукру білого 40,0 % впливає на властивості сітки гелю та проявляє характерні пружні властивості гелю у чистому розчиннику з концентрацією AlgNa $1,41 \pm 0,05$ %. З урахуванням одержаних даних можна стверджувати, що зі збільшенням концентрації AlgNa та цукру білого альгінат-кальцієва оболонка капсули утворює сітку гелю з відносно зниженими показниками пружності, а цукор білий виконує пластифікуючу функцію по відношенню до гелю Alg_2Ca .

Технологічне перебування капсул в зонах впливу двошарового прийомного середовища є обов'язковою умовою технологічного процесу, а за великої площі контакту «капсула – фаза середовища» призведе до зміни властивостей учасників системи. За різниці питомої густини гелю оболонки та олії соняшникової верхньої фази двошарового прийомного середовища буде спостерігатися проникність олії соняшникової у стінку капсули, водночас водно-спиртовий розчин Ca^{2+} характеризуватиметься, найімовірніше, дегідратуючою здатністю, що призведе до падіння густини фази за рахунок виходу вологи із стінок капсули з одночасною зміною властивостей оболонки. Це потребує виявлення закономірностей таких змін та закріплення їх як параметрів технологічного процесу. Вплив середовища оцінювали за зміною маси модельних систем під час перебування їх у середовищі фази.

Вплив прийомного технологічного середовища на властивості стінок досліджували в модельних системах шляхом витримки гелів Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0 \dots 1,5$ %) у прийомних середовищах за співвідношення «гель : середовище» як 1 : 50 (100 г/г). Досліджено динаміку маси гелю Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0 \dots 1,5$ %) за стехіометричного співвідношення Alg та Ca^{2+} у водно-спиртовому розчині (10...50 об. %) за етанолом для розуміння сорбційних та десорбційних властивостей Alg_2Ca під час перебування у різних за складом середовищах та обґрунтування параметрів технологічного процесу виробництва ОСК.

На рис. 1.57 представлено динаміку маси гелю Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0$ %) у стехіометричному значенні залежно від концентрації етанолу. З графіка видно, що зміна маси гелів Alg_2Ca відбувається в різновекторному напрямку. Це пов'язано з властивістю етанолу виступати дегідратором обводнених гелів за підвищених концентрацій та сприяти сольватації гелеподібної системи

за низьких концентрацій. Найімовірніше, такий ефект пов'язаний з його здатністю виступати вираженим донором H^+ та акцептором OH^- залишків між молекулами етанолу та води під час їхньої взаємодії. Тому при підвищенні концентрації етанолу у водному розчині кількість водневих зв'язків значно підвищується і вільна вода, яка знаходиться у гелі Alg_2Ca , випресовується з пор гелю.

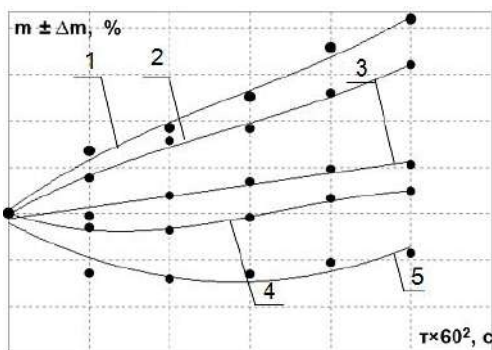


Рисунок 1.57 - Динаміка маси ($m \pm \Delta m, \%$) гелю Alg_2Ca (CAIgNa = 1,0 %) у водно-спиртовому середовищі Ca^{2+} , за концентрації етанолу, об. % 1, 2, 3, 4, 5 - 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 відповідно

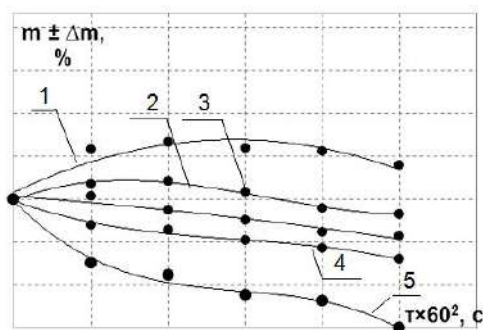


Рисунок 1.58 - Динаміка маси ($m \pm \Delta m, \%$) гелю Alg_2Ca (CAIgNa = 1,5 %) у водно-спиртовому середовищі Ca^{2+} , за концентрації етанолу, об. % 1, 2, 3, 4, 5 - 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 відповідно

У табл. 1.28 наведено фотомоніторинг динаміки розмірних характеристик зразків гелів Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0\%$; ($C_{\text{іонів Ca}^{2+}} = 0,048\%$) після перебування їх у водно-спиртовому середовищі ($C_{\text{ет}} = 10, 20, 30, 40, 50$ об. %).

Фотомоніторинг розмірних характеристик зразків обґрунтовує властивість гелів втрачати вільну вологу, що утворюється під час хімічної реакції. З табл. 1.28 видно, що однакові зразки гелів Alg_2Ca за розмірами та концентрацією AlgNa , іонів Ca^{2+} змінюють свою геометричну форму під впливом етанолу, що свідчить про видалення вільної води з утвореного каркасу сітки Alg_2Ca .

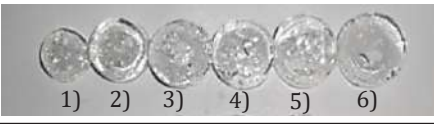

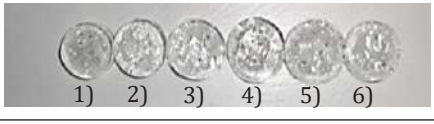

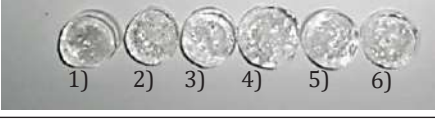
Із закономірностей зміни маси зразків (рис. 1.58) очевидно, що вода та водно-спиртові розчини не забезпечують сталих розмірних характеристик капсулоутворення олійної сировини і не можуть без додаткових умов бути використані як середовище їхнього зберігання.

Дослідження властивостей оболонки олії соняшникової капсульованої дозволили встановити параметри та умови одержання кінцевої продукції. Визначено, що сталі фізичні та органолептичні показники готового продукту будуть одержані при використанні олії соняшникової як середовища зберігання для олії соняшникової капсульованої за обґрунтованих температур зберігання.

Для обґрунтування технологічної операції технології олії соняшникової капсульованої – «витримання у водно-спиртовому середовищі Ca^{2+} » необхідно визначити параметри технологічного процесу цієї операції. Можна зробити висновок, що гель Alg_2Ca кардинально не змінює своїх властивостей під час технологічно-технічного «шляху» перебування у водно-спиртовому середовищі Ca^{2+} .

Науково обґрунтовано умови зберігання олії соняшникової капсульованої. Визначено, що продукт не змінює своїх властивостей при зберіганні та реалізації його без використання заливки та з її використанням, в якості чого може виступати гідрофобна речовина – олія соняшникова.

Таблиця 1.28 – Фотомоніторинг динаміки розмірних характеристик гелю Alg_2Ca (1,0 % за AlgNa) у водно-спиртовому середовищі

Параметри та умови	Фотомоніторинг
$C_{\text{ет}} = 10$ об. %; $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6 - (0\dots6) \times 3600$ с відповідно	 1) 2) 3) 4) 5) 6)
$C_{\text{ет}} = 20$ об. %; $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6 - (0\dots6) \times 3600$ с відповідно	 1) 2) 3) 4) 5) 6)
$C_{\text{ет}} = 30$ об. %; $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6 - (0\dots6) \times 3600$ с відповідно	 1) 2) 3) 4) 5) 6)
$C_{\text{ет}} = 40$ об. %; $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6 - (0\dots6) \times 3600$ с відповідно	 1) 2) 3) 4) 5) 6)
$C_{\text{ет}} = 50$ об. %; $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6 - (0\dots6) \times 3600$ с відповідно	 1) 2) 3) 4) 5) 6)

1.4.3 Розробка моделі пристрою та принципової технологічної схеми одержання олії соняшникової капсульованої

На рис. 1.59 зображено принципове технічне рішення і схема пристрою УЖК-20 Ж для одержання олії соняшникової капсульованої.

Технологічна функція верхнього – олійного шару прийомного середовища – формування розмірних характеристик та геометрії капсули, роль нижнього шару – водно-спиртового розчину Ca^{2+} – дозволить реалізувати хімічні потенціали учасників хімічної реакції, що сприятиме утворенню гелеподібної оболонки шароподібної капсули з необхідними гравіметричними характеристиками.

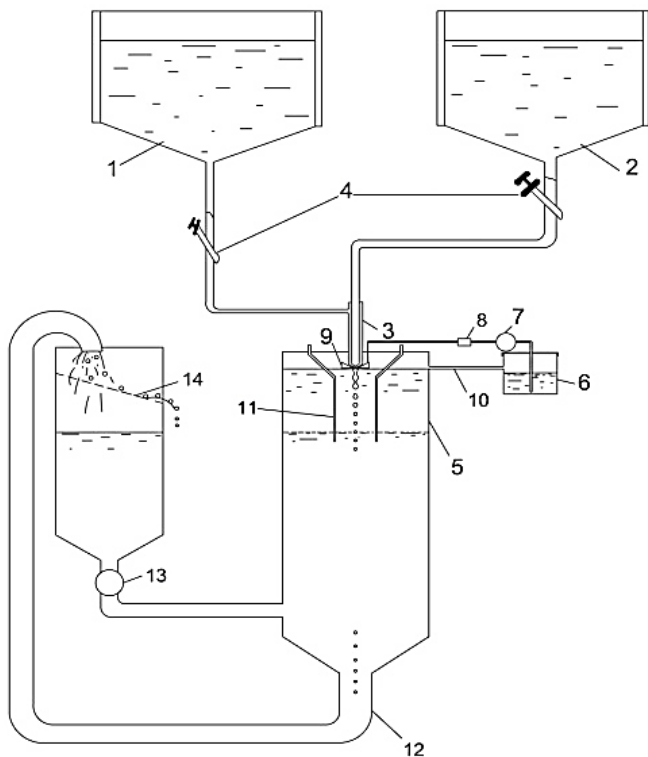


Рисунок 1.59 – Принципове технічне рішення пристрою УЖК-20 Ж для одержання ОСК

1 – ємність з розчином AlgNa, 2 – ємність з олієжировою сировиною (олія соняшникова), 3 – блок капсуляторної головки, 4 – вентилі, 5 – ємність двошарового прийомного середовища, 6 – ємність транспортної олії соняшникової, 7 – насос, 8 – пульсатор, 9 – регульовальна щілина з кільцевим зазором, 10 – перелив, 11 – направляюча колона, 12 – газліфтна система, 13 – насос, 14 – перфорована решітка

Пристрій складається з двох незалежних ємностей 1 – для олії соняшникової та 2 – для розчину AlgNa. Рідини через вентилі (4) для регулювання потоків потрапляють до відповідних відділів екструзійної головки: олія соняшникова до трубопроводу в центрі, розчин AlgNa – до зони, що відсікається зовнішньою частиною

трубопроводу головки екструдера олії соняшnikової та внутрішньою поверхнею корпусу головки екструдера, утворюючи співвісні незалежні продуктопроводи.

Прийомна ємність виконана у формі циліндричної колони (5), яка через рухомий патрубok з'єднана з гусаком, через який видаляється кінцевий продукт. Висота гусака по відношенню до колони визначає рівень рідини в колоні.

До колони монтується система живлення олією соняшnikовою та пульсатор. Для забезпечення постійного рівня олії соняшnikової у колоні передбачено переливну байпасну лінію трубопроводів. До колони також монтується незалежна система живлення водним розчином «зшиваючої» солі CaCl_2 .

Рецептурна суміш водного розчину AlgNa з живильної ємності (1) та олієжирова сировина з ємності (2) через транспортну систему за допомогою самочинного тиску потрапляють у блок капсуляторної головки (3). Крани (4) служать для аварійного перекривання потоків рецептурних сумішей або скидання рецептурної суміші. Рецептурні суміші – сумісні потоки через капсуляторну головку співвісно зверху-вниз потрапляють в олійну фазу двошарового прийомного середовища (5). З ємності (6) за допомогою насоса (7) по транспортній системі подається олія соняшnikова на пульсатор (8). Пульсуючою дією пульсатора олія соняшnikова подається на регульовальну щілину з кільцевим зазором (9), де відбувається перебивання сумісних потоків рецептурних сумішей. Перелив (10) забезпечує рівень олійного шару, не більше ніж рівень сопла капсуляторної головки, який з'єднано з накопичувальним баком чи ємністю (6). У колоні (11) відбувається формування квазістабільного напівфабрикату ОСК, його проходження через міжфазу двох шарів двошарового прийомного середовища, перехід до водно-спиртового розчину Ca^{2+} , де напівфабрикат капсули набуває стабільного стану. За допомогою газліфтної системи (12) капсули потрапляють на перфоровану решітку (14) з діаметром отворів, меншим у 2 рази, ніж діаметр капсул, для видалення фрагментів Alg_2Ca . За допомогою насоса (13) відбувається циркуляція водно-спиртового розчину Ca^{2+} .

Узагальнення аналітичних та експериментальних досліджень з обґрунтування технологічних параметрів виробництва олії

соняшникової капсульованої дозволило визначити раціональні концентрації рецептурних компонентів, параметри й режими окремих технологічних операцій, що стало підґрунтям для розробки принципової технологічної схеми виробництва олії соняшникової капсульованої (рис. 1.60).



Рисунок 1.60 – Принципова технологічна схема виробництва олії соняшникової капсульованої

На підставі проведення комплексу теоретичних, аналітичних, експериментальних досліджень розроблено та науково обґрунтовано технологію олії соняшникової капсульованої.

Установлено, що введення 37,5...40 об.% етанолу сприяє зниженню міжфазового натягу до $\sigma = 17,317$ м/НМ двошарового прийомного середовища, одночасно забезпечуючи густину з 919,62 до 914,4 кг/м³ та створення двошарового прийомного середовища. Аналітичними дослідженнями системи «капсула – прийомне середовище» науково обґрунтовано умови перебігу технології капсулоутворення, доведено, що концентрація цукру білого $S_{\text{цукру білого}} = 23,0$ % капсули характеризуються заданою пружністю ($E_{\text{пр}} = 11,0 \times 10^3$ Па) з високими стабільними органолептичними показниками.

Розроблено апаратурно-технологічне рішення машини УЖК-20Ж для індустріального виробництва олії соняшникової капсульованої. Визначено, що критичної зони густини водно-спиртового розчину Ca^{2+} досягають зразки оболонки олії соняшникової капсульованої з концентрацією $\leq 12,0$ % протягом $\tau = 90 \times 60$ с, що обґрунтовує час перебування капсул у прийомному середовищі.

Перелік джерел посилання до розділу 1

1. Шматенко О. П. Наукове обґрунтування хімічних методів отримання кальцій-натрію альгінату для потреб військової медицини : автореф. дис ... канд. фармацевт. наук : 15.00.02. / Шматенко Олександр. Київ. мед. акад. післядиплом. освіти ім. П. Л. Шупика. К., 2004. 21 с.

2. Сафонова О. Н., Перцевой Ф. В., Гринченко О. А. и др. Системные исследования технологий переработки продуктов питания. Харьков : ХГУПТ, 2000. 199 с.

3. Mata Y. N. et al. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163. № 2–3. P. 555–562.

4. Hecht, H., & Srebnik, S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate. *Biomacromolecules*, 2016. № 17(6). P. 2160–2167.

5. Doderо A., Vicini S., Alloisio M., & Castellano M. (2019). Sodium alginate solutions: Correlation between rheological properties and spinnability. *Journal of materials science*. 2019. № 54(10). P. 8034–8046.

6. Пивоварова О. П. Технологія напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Пивоварова Ольга Павлівна. Харків : ХДУХТ, 2009. 243 с.

7. Гринченко Н. Г. Технологія реструктурованих напівфабрикатів на основі рибної сировини : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Гринченко Наталя Геннадіївна. Харків : ХДУХТ, 2007. 239 с.

8. Нагорний О. Ю. Технологія соусів томатних капсульованих : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Нагорний Олександр Юрійович. Харків : ХДУХТ, 2014. 251 с.

9. Кортаєва Є. О. Технологія олії соняшникової капсульованої та її використання у складі салатів : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Кортаєва Євгенія Олександрівна. Харків : ХДУХТ, 2016. 255 с.

■ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОГО ТИСКУ

Враховуючи принципові відмінності технології харчових продуктів (ХП), що базується на використанні високого тиску (ВТ), у цьому розділі розглянуто лише окремі моменти, однак наведена бібліографія дозволить зацікавленим особам ознайомитися зі всіма особливостями цієї інноваційної технології, яка, на думку провідних світових фахівців у галузі харчових технологій, є екологічно чистою, «зеленою» технологією.

2.1 Розуміння терміна «високий тиск»

- тиск у Маріанській западині Тихого океану – 100 МПа;
- 1000 МПа – це вага п'яти слонів, зосереджених на площі розміром у 10-копійчану монету;
- при 1100 МПа суттєво збільшується в'язкість води, вона стискається на 30 % і переважна частина її властивостей змінюється;
- відбуваються зміни на молекулярному і міжмолекулярному рівнях: при стисненні речовини накопиченої нею енергії виявляється досить, щоб призвести до порушення її атомів; це призводить до зміни реакційної здатності речовини, перетворення одних молекулярних структур в інші, зміни функціональних властивостей білків тощо;
- наближені закони, що характеризують поведінку і властивості систем та їхніх компонентів в умовах низьких тисків, або виявляються зовсім непридатними, або вимагають дуже істотних поправок;
- знищується патогенна мікрофлора, віруси, паразити.

2.2 Історичний аспект проблеми

1895 рік – уперше описана методика використання ВТ (високого тиску) для знищення бактерій.

1899 рік – уперше обробка тиском 450 МПа дозволила збільшити термін зберігання молока до 4 діб.

1912 рік – описано поведінку об'ємних фрагментів макромолекул у компресованих рідких середовищах; встановлено, що яєчний білок і протеїди м'яса згортаються під дією тиску близько 600 МПа при кімнатній температурі.

1914 рік – запропонована промислова обробка фруктів ВТ (400...820 МПа).

У 1974 році в інституті харчових технологій професором Wilson D.C (Німеччина) було представлено роботу про використання ВТ як методу консервації харчових продуктів.

У 1993 році ЄС виділив кілька грантів (по 4...6 млн доларів) європейським країнам на дослідження явищ, пов'язаних з використанням ВТ в харчових технологіях.

Починаючи з 2000 року практично всі харчові галузі провідних країн світу використовують ВТ у харчових технологіях.

У 2009 році технологія ВТ схвалена як найбезпечніший метод обробки харчових продуктів Міністерством сільського господарства (USDA) і Службою безпеки і контролю за продуктами харчування (FSIS) США.

2.3 Особливості застосування високого тиску в технологіях харчових продуктів

Обробка сировини та ХП ВТ дозволяє відмовитися від термічних методів обробки і зберегти всі їхні цінні нативні властивості (вітаміни, ферменти), відмовитися від використовуваних нині консервантів, що негативно впливають на якість ХП, забезпечити стабільність якості у процесі їхнього зберігання і насамперед – їхню мікробіологічну безпеку. Обробка ХП ВТ дозволяє не тільки зберегти їхню якість (натуральний аромат, колір і текстуру), а й поліпшити окремі їхні властивості (харчову й енергетичну цінність, перетравність, дисперсність структури, реологічні та інші властивості). Крім того, при подібній обробці відбуваються функціональні зміни в характеристиках протеїнів і складних вуглеводів, що в багатьох випадках призводить до зростання їхньої харчової цінності. Технології ВТ застосовуються в процесах швидкого заморожування і розморожування продуктів. При заморожуванні під ВТ кристали льоду утворюють дрібнокристалічну структуру, мають дуже малі розміри і не пошкоджують клітинні структури біомаси, що дозволяє, наприклад, заморожувати

і розморожувати м'ясо під тиском без зміни структури його м'язової тканини до 5 разів. Завдяки низькій стисливості води кількість енергії, необхідна для стиснення ХП, у 3...4 рази менша в порівнянні з енергією для температурної стерилізації. До того ж цей метод обробки використовує тільки електроенергію і воду, через що він є екологічно чистішим, позаяк суттєво знижує відходи виробництва. Однією з важливих переваг використання ВТ в харчових технологіях є відсутність обмежень на геометричну форму і розмір ХП, що обробляються, тому що гідростатичний тиск передається практично миттєво в будь-яку точку оброблюваного продукту.

Нині у світовій практиці обробка ВТ розглядається як технологічний етап виробництва харчових продуктів, який може містити консервування, модифікацію чи екстракцію харчової сировини або продуктів, створення їхніх нових форм і технологій.

В англійській літературі при описі цієї технології високого тиску використовують абревіатуру HPP, що означає «HighPressurePasteurization» або «High Pressure Processing».

2.4 Спрощене уявлення процесу обробки ХП (харчові продукти) ВТ (високий тиск)

Спрощене уявлення процесу обробки ХП ВТ складається з таких етапів:

- 1) упаковка продукту в м'яку герметичну упаковку;
- 2) розміщення упакованого ХП в робочій камері установки високого тиску;
- 3) заповнення робочої камери проміжною робочою рідиною (водою) і обробка продукту високим гідростатичним або циклічним тиском із заданими параметрами процесу – тиск, температура, тривалість обробки;
- 4) скидання ВТ і видалення упакованого продукту з робочої камери.

При обробці ХП ВТ варто враховувати певні параметри процесу, деякі характеристики обладнання і фактори, що характеризують оброблюваний продукт:

- P – максимальний тиск;
- t – початкова температура оброблюваного продукту;
- τ – тривалість обробки;

(Перші 2 параметри, P і t , взаємно впливають один на одного: більш висока початкова температура продукту дозволяє знизити величину тиску і навпаки – при більш високому тиску обробки початкова температура може бути знижена);

- швидкість підйому і скидання тиску;
- конструктивні особливості робочої камери (співвідношення «довжина-діаметр» камери, наявність теплоізоляції та ін.);
- орієнтація розташування робочої камери (вертикальне – горизонтальне), врахування фактора земного тяжіння;
- характеристика упаковки;
- коефіцієнт заповнення об'єму камери оброблюваним продуктом;
- pH – кислотність оброблюваного продукту;
- a_w – активність води в оброблюваному продукті;
- характеристика патогенної мікрофлори (тип мікрофлори, умови зростання, вік).

2.5 Апаратурне забезпечення технологій харчових продуктів з використанням ВТ

Практично всі промислово розвинені країни випускають як промислові установки для різних харчових галузей, так і установки для наукових і лабораторних досліджень. Понад 20 провідних світових фірм випускає більше 50 різних моделей обладнання, що розрізняються техніко-експлуатаційними характеристиками і системами управління (рис. 2.1).

Усі установки по використанню ВТ поділяють за принципом створення тиску на дві великі групи: установки поршневого і насосного типів (рис. 2.2). У конструкції типу «поршень – циліндр» ВТ створюється за допомогою стиснення проміжної рідини в жорстко обмеженому резервуарі. У другому випадку (насосний тип) тиск створюється в зовнішньому пристрої, що його генерує, і передається по комунікаціях.

За принципом дії установки підрозділяють на пакетні, напів-безперервні, безперервні та пульсаційні. Пакетний метод передбачає використання ВТ для обробки невеликих партій ХП.



Рисунок 2.1 – Промислова установка фірми NC Hyperbaric (Іспанія)

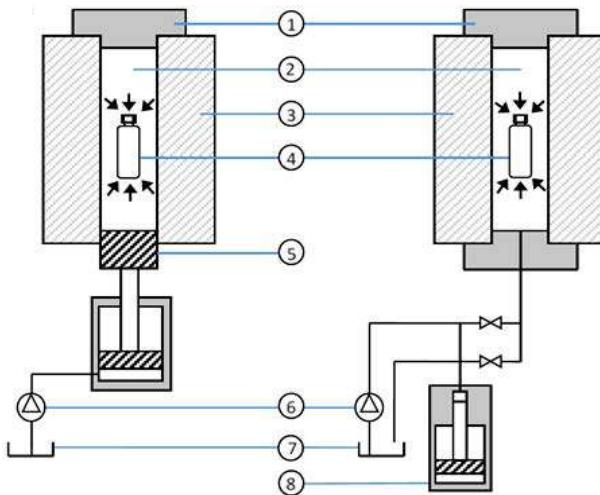


Рисунок 2.2 – Принципові схеми установок для обробки продуктів харчування високим тиском прямого (ліворуч) та непрямого (праворуч) стиснення

1 – заглушка; 2 – робоча рідина під тиском; 3 – корпус робочої камери; 4 – продукт, що обробляється; 5 – поршень; 6 – насос низького тиску; 7 – ємність з робочою рідиною; 8 – підсилювальний насос

Для забезпечення безперервного виробничого процесу ряд установок можуть комплектуватися в єдину технологічну лінію (рис. 2.3). У напівнеперервних установках для обробки ВТ рідких ХП використовують компресійні камери, що містять поршень з вільним ходом для безпосереднього стиснення харчових рідин. Для попереднього заповнення рідким харчовим продуктом усього обсягу камери застосовується насос низького тиску. Як тільки камера повністю заповнена, у роботу включається поршень високого тиску з вільним ходом в обсязі судини. Оброблений рідкий харчовий продукт зливається з камери ВД у стерильний бак і далі розливається у стерильні контейнери, які після їхньої герметизації придатні для продажу.

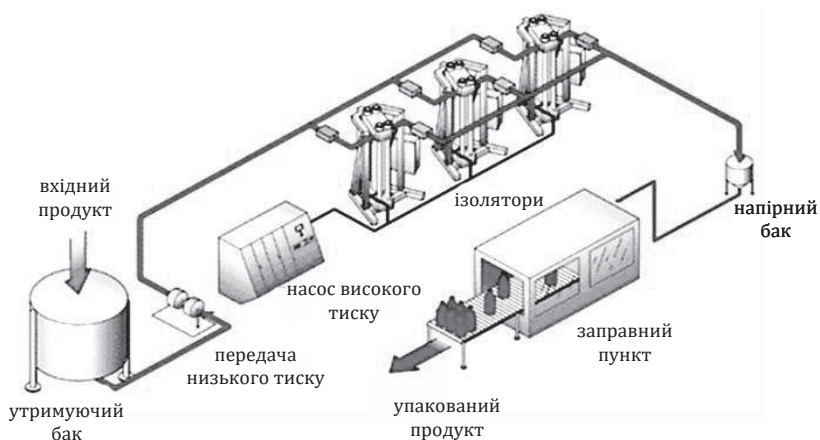


Рисунок 2.3 – Лінія обробки рідких харчових продуктів у безперервному режимі

У випадку пульсаційного методу обробки використовують більш низький тиск, ніж при звичайній обробці статичним ВТ. За допомогою програми створюється серія короткочасних навантажувальних зусиль у робочій камері. Кожен імпульс має максимальний тиск у межах 100...500 МПа та різну форму (похилу, квадратну, синусоїдальну та ін.).

2.6 Термодинамічний аспект використання ВТ в харчових технологіях

Механізми зміщення напрямків або швидкостей реакцій під дією ВТ засновані на понятті принципу Ле-Шательє.

Поведінка об'ємних фрагментів макромолекул у рідкому середовищі під тиском обґрунтовується використанням термодинамічного рівняння (2.1), яке значною мірою подібне до рівняння Ареніуса (2.2):

$$\left[\frac{d \ln(k)}{dp} \right] = \frac{\Delta V}{RT} \quad (2.1)$$

$$\left[\frac{d \ln(k)}{dT} \right] = \frac{E_0}{RT} \quad (2.2)$$

де p – тиск, МПа; ΔV – об'ємна константа, см³/моль; T – температура, К; R – 8,31, Дж/(моль·К); E_0 – енергія активації, (Дж/моль).

Рівняння (2.1) показує зв'язок між зміною тиску та швидкістю хімічної реакції в середовищі. Об'ємна константа ΔV може мати позитивне чи негативне значення і визначає напрям зміни швидкості реакцій при підвищенні тиску.

Завдяки стискаючій дії проти міжмолекулярних сил збільшення тиску викликає підвищення температури в робочій камері. Це явище відоме як адіабатичне нагрівання. Відповідно до першого та другого законів термодинаміки цей адіабатичний процес виникає без передачі тепла між системою та середовищем. Енергія передається лише як робота. Зміна температури тиску середовища в результаті компресійного нагрівання та подальша теплопередача має враховуватися під час інактивації спор бактерій ВТ. Адіабатичне стиснення або декомпресія відбуваються без будь-якої передачі тепла (рівняння 2.3):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{T\alpha_p}{\rho C_p} \quad (2.3)$$

У цьому рівнянні збільшення температури dT залежить від коефіцієнта об'ємного розширення α_p , щільності ρ , ізобаричної теплоємності матеріалу C_p і початкової температури T .

Підвищення температури як продукту, так і компресійної рідини адіабатично становить приблизно 3 °С на кожні 100 МПа для води, апельсинового соку, томатної пасту; 3,2 °С для лосося; 4,5 °С для курячого жиру.

2.7 Денатурації білків під дією ВТ

Для оцінки процесу денатурації білків під дією ВТ використовують фазову діаграму «тиск-температура» (P-T), що дозволяє визначити область тиску і температури, у якій нативна структура білка не змінюється (рис. 2.4).

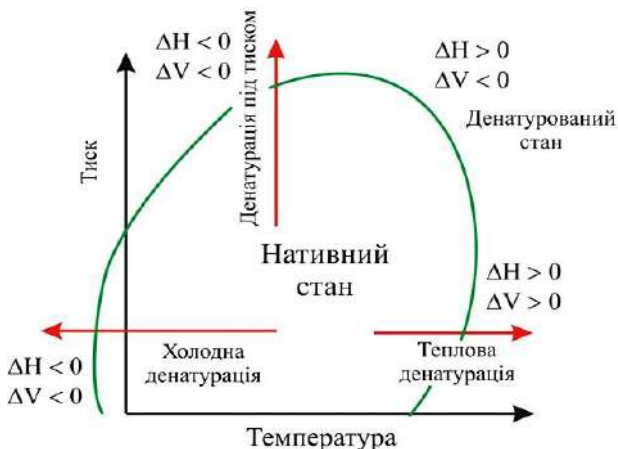


Рисунок 2.4 – Типова крива фазового переходу білків у системі «температура – тиск – температура»

Одним із практичних застосувань P-T-діаграми є розуміння стабілізації харчових систем, а також денатурації білка під впливом тепла або ВТ. Зона I є областю, у якій денатурація білка відбувається при більш низькому тиску і низьких температурах. Зона II – це область нижче максимальної температури переходу, у якій відбувається денатурація білка при низьких температурах з використанням більш високих тисків. Зона III характеризує область високих температур, у якій відбувається денатурація при

збільшенні тиску. Отже, Р-Т-діаграма ілюструє режими, при яких буде відбуватися втрата нативної структури білка або ферментативної активності. Нині обробка високим тиском при низькій температурі становить великий інтерес для харчової промисловості у зв'язку з високою мікробною інактивацією і збереженням більшої частини нативних фізико-хімічних та органолептичних властивостей продукту.

Функціональні властивості харчових білків поділяють на три основні групи: властивості гідратації, адгезії, розчинності, в'язкості, дисперсності, водопоглинання; міжфазні властивості, що містять поверхневий натяг, емульгування та піноутворюючі характеристики; властивості агрегації і гелеутворення. Поліпшення функціональних властивостей білків може бути досягнуто шляхом модифікації структури білка хімічними чи ферментативними методами, а також за допомогою фізичної обробки. Вихідні властивості оброблюваної системи, що містять концентрацію білка, рН, активність води, температуру й високий тиск, впливають на ступінь модифікації білкової молекули. Збільшення тиску й часу, як правило, призводить до великих змін у структурі білків.

Денатурація білка під дією ВТ являє собою складний процес, який насамперед призводить до утворення водневих і порушення гідрофобних зв'язків, а також до збільшення електростатичної взаємодії в середині молекули. Найбільш слабкі нековалентні зв'язки між амінокислотними залишками, що підтримують третинну структуру білка, спочатку дестабілізуються при високому тиску, а потім замінюються на гідрофільні зв'язки. Збільшення гідростатичного тиску призводить до проникнення молекул води у внутрішній простір білка, поступово заповнюючи «порожнечі», що врешті-решт руйнує структуру молекули білків.

Крім цього, ВТ впливає на нековалентні взаємодії в середині білкової молекули з подальшим повторним утворенням внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків, а також між молекулами білка. Відомо, що для руйнування однієї дисульфідної групи білкової молекули потрібно близько 50,9 ккал/моль, у той час як енергія 81,1 ккал/моль і 98,8 ккал/моль дестабілізує -SH- і -SH-групи відповідно. Водневі зв'язки менш чутливі до тиску, що призводить до збереження вторинної структури білка.

ВТ суттєво впливає на емульгуючі і піноутворюючі властивості глобулярних білків. Відбувається зниження ефективності емульгування β -лактоглобуліну після обробки високим тиском у порівнянні з емульсіями, утвореними нативним білком. ВТ до 300 МПа не впливає на емульгуючу здатність білків плазми крові, у той час як тиск вище 400 МПа призводить до зміни рН. Наприклад, при рН 6,5 і високому тиску в 400 МПа підвищувались емульгуючі властивості білків плазми крові, не впливаючи при цьому на гелеутворюючі властивості. Однак при зниженні кислотності до рН 5,5 і підвищенні тиску спостерігається погіршення емульгуючої здатності білків крові разом з істотними змінами у структурі.

Вплив ВТ на піноутворюючі властивості молочних білків має цікаві перспективи з позиції отримання нових текстур шляхом утворення молочних гелів і емульсій. Піноутворюючі властивості сироваткового білка поліпшуються при рН 6,0...7,0 у зв'язку зі збільшенням гідрофобності білка при обробці ВТ. Стабільність піни β -казеїну, отриманої при тиску 300 МПа, підвищується в порівнянні з властивостями піни нативного β -казеїну.

Однак обробка тиском до 900 МПа протягом 30 хв призводить до істотної зміни структури β -казеїну, що супроводжується погіршенням функціональних властивостей цих білків. Деякі білки зазнають оборотних змін при тиску 100...200 МПа, у той час як більш високий тиск (> 200 МПа) викликає незворотні зміни у структурі білкової молекули.

Отже, зміни функціональних властивостей білків після застосування високого тиску залежать від цілої низки чинників, що містять початковий рівень тиску, температуру й час обробки, тип білка, концентрацію в системі, рН та іонну силу.

Через це ВТ є інноваційною нетермічною технологією, що дозволяє отримувати харчові продукти з поліпшеною функціональністю.

Важливим є молекулярне розуміння структурних і функціональних властивостей конденсованих глобулярних білків під дією ВТ та оцінка впливу ВТ на вторинну конформацію глобулярних білків при більш високих концентраціях. Внесення імуноглобулінів у ХП і нутрицевтики вимагає розуміння механізмів взаємодії і стійкості до різних умов обробки, що використовуються в харчовій промисловості.

При вивченні впливу ВТ на структурні властивості конденсованих зразків імуноглобулінів (> 60 %) за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) отримані термограми, на яких для зразків систем імуноглобулінів, оброблених ВТ (концентрація від 60 до 80 %), зображені чіткі ендотермічні піки. Це явище характеризує збереження вторинної конформації білкової молекули, обробленої ВТ. Стійкість до ВТ може бути пояснена відсутністю вільних SH-груп, що, ймовірно, ініціює молекулярні перегрупування, а також відносно високою молекулярною масою імуноглобулінів (рис. 2.5).

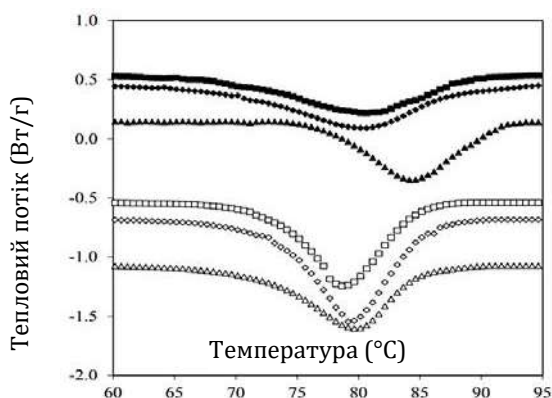


Рисунок 2.5 – ДСК-термограми 60 (□, ■), 70 (◇, ◆) і 80 % (△, ▲) зразків імуноглобулінів при нагріванні від 35 до 90 °С із швидкістю 2 °С/хв при атмосферному тиску (відкриті символи) і при високому тиску 600 МПа протягом 15 хв (закриті символи)

З рисунка 2.5 видно, що в обох випадках є чітко визначені піки денатурації, але з деякими змінами в розмірі й діапазоні температур, що відображають основні характеристики ендотермічного процесу. Обробка ВТ проявляє частковий ефект на морфологію і вторинну структуру сироваткового альбуміну.

Імуноглобуліни і сироватковий альбумін зберігають вторинну структуру при впливі ВТ, що може бути пов'язане з відсутністю вільних SH-груп і високою молекулярною масою імуноглобуліну,

тоді як стабільність до ВТ сироваткового альбуміну обумовлена наявністю 17 дисульфідних груп у молекулі.

Стійкість до ВТ сироваткового альбуміну корелюється з наявністю 17 дисульфідних зв'язків, які стабілізують його тривимірну структуру. Ступінь денатурації білка може бути оцінена з урахуванням вимірювання температури денатурації та оцінки вторинної конфомації методом ІЧ-спектроскопії (рис. 2.6).

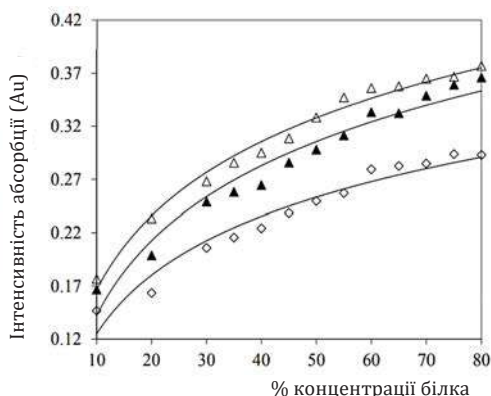


Рисунок 2.6 – Зміна оптичної щільності залежно від концентрації зразків, випробуваних при атмосферному тиску (p), після обробки при 600 МПа протягом 15 хв (π) і після термічної обробки при 85 °С протягом 20 хв (\downarrow) в ІЧ-спектроскопії

Цей факт свідчить про перспективи у створенні інноваційних функціональних продуктів за рахунок обробки ВТ сироваткових білків, які потім використовуються як заміна термічно оброблених концентратів та ізолятів, для модифікації технологічних і сенсорних властивостей молочних продуктів (молока питного, кисломолочних напоїв, десертів) та в інших харчових технологіях.

2.8 Використання ВТ у технологіях деяких ХП

При досить ВТ у багатьох харчових протеїнів (молока, яєць, риби, м'яса та ін.), як і при високих температурах, змінюється третинна структура, тобто вони денатурують. Однак доведено, що термічно індуковані реакції і зміни в структурі мають принципово інший тип, ніж ті, що відбуваються під дією ВТ. Так, часткова деградація β -лактоглобуліну молока, що відбувається при тиску близько 100...300 МПа, прискорюється стабільним у цих умовах ферментом термолізином (сам β -лактоглобулін часто викликає алергічну дію на дитячий організм). Активність ферменту термолізину при цьому тиску навіть дещо зростає.

При впливі на емульгований жир (наприклад, збиті вершки) тиску 100...400 МПа у мікроскопічних жирових кульках відбувається процес кристалізації, який веде до швидкого переходу жиру з рідкого у твердий агрегатний стан. На основі цих явищ розроблені нові технології попередньої обробки емульсії морозива чи збитого вершкового масла.

Повнота згортання протеїнів молока зростає при більш ВТ. Обробка тиском 600 МПа протягом години не впливає на зміну рН та активність іонів, проте призводить до збільшення гідрофобізації протеїну молока. Збільшення тривалості збереження та високої гідрофобності молока прямо пропорційне збільшенню тиску і тривалості його дії. У подібному стані молоко зберігає свої властивості більше 8 діб при температурі 5 °С. Своєю чергою, гідрофобні зв'язки відіграють важливу роль у стабілізації властивостей харчових систем. Збільшення кількості гідрофобних зв'язків у молоці, що утворюються внаслідок дезорганізації протеїну в умовах ВТ, значно впливає на деякі параметри стійкості системи: збереженість емульсії, об'ємне зв'язування молекул води, геліфікацію і явища згортання.

З огляду на це за допомогою контролю структурних змін протеїну під дією ВТ з'являється можливість контролювати процеси казеїноутворення, а також зміни, що відбуваються в ряді інгредієнтів молока. Сталість рН та активності іонів Ca^{+2} вказує на гарну опірність структури протеїну молока підвищенню значень ВТ.

Різні дослідження щодо впливу ВТ на молоко в умовах зміни рН і тривалості обробки свідчать, що бактеріологічна забрудненість молока зменшується в 100 000 і більше разів. Вплив ВТ викликає дисоціацію і переасоціацію міцел казеїну. Дисоціація, що спостерігалася в молоці при обробці 40 МПа протягом 5 хвилин, супроводжувалася збільшенням в'язкості, яке відбувалося оборотно до 150 МПа, у той час як явище оборотної переасоціації спостерігалася до 300 МПа. Як наслідок, змінювався середній розмір міцел з відповідною зміною часу згортання молока. Змінюється конфігурація сферичних міцел розмірами від 100 до 300 нм у бік збільшення розмірів. Обробка ВТ призводить до розриву близько 40...50 % зв'язків між кальцієм і міцелами казеїну зі збільшенням концентрації вільних іонів кальцію у водній фазі. Міцели казеїну необоротно подрібнюються на більш дрібні частинки (субміцели), якщо використано ВТ до 100 МПа при температурі навколишнього середовища протягом тривалого часу. В обробленому ВТ молоці спостерігаються зміни як якісних, так і кількісних характеристик згортання молока (час згортання, консистенція та ін.).

Високий тиск може впливати на кристалізацію молочних ліпідів: внутрішній жир у кульках може кристалізуватися під тиском при температурах, при яких у нормальних умовах він залишається рідким. Реологічні властивості, що змінюються, можна використовувати для отримання деяких продуктів, наприклад, вершкового масла.

У молоці чутливість мікроорганізмів до тиску залежить від їхнього виду. Термостійкі групи мікроорганізмів також менш чутливі до тиску. У дріжджових і цвілевих клітинах, психротрофів і коліформмах ступінь інактивації відбувається з помітно більшою швидкістю при підйомі тиску, ніж у кисломолочної продукції та продукції термостійких, а також протеолітичних мікроорганізмів. Наприклад, при тиску 200 МПа зменшення вмісту психротрофів варіюється від 91 до 98 %, для коліформи 97...98 % і тільки 41...47 % – для кислотостійких бактерій. Отже, у молоці грам-негативні бактерії більш чутливі до тиску, ніж грам-позитивні. Серед різних мікробіальних видів, присутніх у молоці, дріжджові і цвілеві типи були більш чутливі до тиску – вони повністю знищувалися при 400 МПа. Психротрофи і коліформи були відсутні в молоці, яке може зазнавати обробці тиском 600 МПа,

незалежно від їхнього початкового змісту. Використання тиску 600 МПа за силою впливу на бактерії можна порівняти з процесом обробки молока при 72 °С протягом 15 хв. Рівень загибелі кислотолюбних бактерій при тиску до 1000 МПа залежав від їхнього роду і видових особливостей. Із цим була пов'язана і їхня ферментаційна активність. Компресоване при 600 МПа молоко виявляє мікробіологічні властивості, подібні до пастеризованого молока.

Руйнування спор мікроорганізмів за допомогою ВТ має велике практичне значення, особливо для продуктів, отриманих з необробленого молока.

Використання ВТ у м'ясній індустрії дозволяє суттєво збільшити терміни збереження продукції без використання хімічних інгредієнтів (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Приклади використання ВТ для забезпечення мікробіологічної безпеки м'ясних продуктів

М'ясні продукти	Мікроорганізми, що контролювалися (інші властивості)	Параметри процесу (МПа/°С/хв)
1	2	3
Фарш яловичий	<i>Citrobacteriefreundii</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Listeria innocua</i>	930/20/15 400/50/20
Яловичина свіжа	Затримка утворення метміоглобіну	800–1000/25/20
Фарш яловичий	<i>Gram-negative</i> , <i>Gram-positive</i>	200–450/20/20
Суспензія свиняча	<i>Salmonellatyphimurium</i>	300/25/10
Паста свиняча	<i>Moraxella spp.</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus faecalis</i> , <i>Corynebacterium spp.</i>	100–600/30/15
Свинина свіжа	Органолептичні показник, колір, текстура	414–826/2-25/30
М'ясо качки	<i>Coliforms</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>психротрофи</i>	300, 400/50/10
М'ясо кроля	Зміна концентрації магнію, АТФ-активність міофібрил	200/35/28

Закінчення таблиці 2.1

1	2	3
М'ясо курчат	<i>Carnobacterium</i>	408-818/25/10
Модельна м'ясна система	Окислення міозину міоглобіну	300/15/42
Фарш свинячий	Окислення жирів	800/20/20
М'ясо бараняче	Coliform	200/30/30
Шинка	<i>Coliform, Staphylococcuspp.</i>	300/20/5,15,25

2.9 Уявлення про деякі механізми впливу ВТ на біологічні структури, мікроорганізми та ферменти

Вважається, що механізм впливу ВТ на мікроорганізми ґрунтується на явищі деструкції мембран і клітинних стінок. Деструкція, у свою чергу, пояснюється зміною в клітинному об'ємі і денатурацією протеїнів. Насамперед впливу піддаються найбільш слабкі зв'язки, до яких належать різні ван-дер-ваальсовські взаємодії. У цьому основна відмінність «паскалізованої» обробки від теплової. На відміну від теплової денатурації коагуляція білків під тиском частково оборотна.

Тиск впливає тільки на такі реакції, у ході яких змінюється реакційний об'єм.

Збільшення тиску стимулює утворення водневих зв'язків (за рахунок руйнування інших слабких взаємодій). Однак при тиску вище 200...300 МПа ці процеси можуть протікати у зворотньому напрямку. Отже, застосовуючи ВТ і змінюючи інші параметри технології, можна отримати молекулярний комплекс білків у різних станах, що може мати велике практичне і теоретичне значення при створенні як нових форм вихідної біосировини, так і нових видів харчових продуктів.

Відсутність помітного руйнування ковалентних зв'язків вигідно відрізняє обробку ВТ від інших методів. Так, при тиску

до 1000 МПа утворення й розриву ковалентних зв'язків не відбувається, тоді як при використанні теплової обробки та опромінення харчових продуктів погіршується якість їхніх компонентів та поживні властивості, утворюються токсичні речовини.

Летальність мікроорганізмів в умовах ВТ залежить від типу мікроорганізмів. Різка зміна проникності мембран вегетативних мікробіальних клітин, так само, як і рослинних мембран в умовах ВТ, часто призводить до інактивації мікробіальних клітин. Цей факт відкриває нові можливості для подальшого розвитку технології обробки харчових продуктів ВТ. Наприклад, масоперенос через зневоднені рослинні волокна у процесі їхньої обробки ВТ впливав на процес приготування картопляних продуктів, пастеризацію малини та на протікання процесу їхньої бланшировки в умовах ВТ.

Отже, при впливі тиску на систему в ній виникають рівноважні явища (хімічні реакції, масообмінні процеси, зміни в молекулярних конфігураціях та ін.), спрямовані на зменшення мольних об'ємів окремих компонентів і комплексів на їхній основі. Істотні зміни відбуваються на рівні нековалентних зв'язків (водневі, іонні, гідрофобні). Це означає, що низькомолекулярні складові ХП (відповідальні переважно за органолептичні характеристики) не зазнають істотних змін, тоді як високомолекулярні (білки) компоненти (їхня третинна структура визначає функціональні властивості) – значною мірою чутливі. Деякі особливі ковалентні зв'язки (переважно «місткові») під дією тиску також можуть модифікуватися.

Біологічні культури, що мають тенденцію до старіння, резистентніші до більшості технологічних методів обробки ХП, проте фізіологічний стан бактерій не є значимим фактором в обробці ХП ВТ, якщо цей процес використовують з метою стерилізації. І навпаки, фізіологічний вік бактеріальних клітин надає більш помітний вплив на інактивацію ВТ, коли процес використовується з метою пастеризації (зниження кількості бактерій до рівня допустимого ризику).

Культури, що зростають експоненціально, у своїй більшості компресійно чутливі. Пошкодження їхніх мембран є незворотними. Стаціонарні (не зростаючі) бактеріальні культури мають здатність відновлювати мембранні ушкодження після декомпресії.

Отже, ступінь стійкості бактерій до тиску пов'язаний зі здатністю клітин самостійно усувати мембранні ушкодження після припинення дії тиску. Величина температури може мати істотний вплив на швидкість клітинних відновлювальних процесів. Зниження температури уповільнює відновний цикл.

Механізм знищення мікроорганізмів за допомогою ВТ ґрунтується на деструкції мікробіальних клітинних мембран у результаті зміни об'єму клітини. Дані про стійкість основних типів мікроорганізмів наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Інактивація мікроорганізмів у фосфатному буфері (початкова концентрація 10⁶...10⁷ клітин/мл)

Мікроорганізми	Тиск, МПа	Температура, °С	Час, хв
Грам (-)			
<i>Salmonella</i>	500	20	10
<i>Escherichia coli</i>	500	20	10
<i>Proteus mirabilis</i>	500	20	10
Грам (+)			
<i>Staphylococcus aureus</i>	600	10	10
<i>Staphylococcus aureus</i>	800	20	10
Спори			
<i>Bacillus cereus</i>	800	50	10
Дріжджі			
<i>Candida albicans</i>	400	20	10
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	500	20	10
Пліснява			
<i>Aspergillus flavus</i>	400	20	10

Усі основні фактори, що впливають на стійкість бактерій до ВТ, можна розділити на кілька груп:

1. *Типи мікроорганізмів.* Грам-позитивні бактерії зазвичай стійкіші до впливу ВТ, ніж грам-негативні (хоча є певні винятки).

2. *Умови зростання і вік мікроорганізмів.* Зазвичай клітинні структури експоненціально зростаючих фаз чутливіші до ВТ, ніж стабілізовані. Неповна інактивація бактерій найчастіше пов'язана зі здатністю пошкоджених тиском клітин відновлюватися при відповідних зовнішніх умовах зростання.

3. *Склад, рН і водна активність у харчових продуктах.* Швидкість компресійної інактивації зростає в умовах низьких рН. Показник рН харчових продуктів змінюється залежно від величини прикладеного тиску (приблизно на 0,5 одиниці при $\Delta p = 100$ МПа). Швидкість зміни тиску і його кінцеве значення мають бути визначені для кожного конкретного технологічного процесу обробки ХП. При зниженні рН чутливість бактерій до тиску зростає, а також сповільнюється відновлення сублетально пошкоджених клітин.

Міцність іонних зв'язків, відповідальних за просторову структуру білків, значною мірою управляється кислотністю середовища (рН) і може бути знижена тиском.

Низька активність води уповільнює інактивацію живих мікроорганізмів тиском.

4. *Роль тиску, температури і часу в процесі обробки харчових продуктів високим тиском.* Збільшення тиску, тривалості обробки і температури призводить до зростання відсотка загибелі бактерій (винятком є бактеріальні ендоспори).

Важливими технологічними параметрами процесу обробки ХП ВТ є швидкість його підйому і температура середовища (безперервно зростає в результаті адіабатичних умов). Очевидно, що збільшення тривалості підйому тиску (часто необхідно для зменшення адіабатичного зростання температури) відчутно подовжує сам процес, впливає на вихід продукції і навіть сповільнює кінетику інактивації бактерій. Однак технологічно це виправдано, тому що в багатьох випадках поліпшується якість отриманої продукції.

Склад харчових продуктів може зробити істотний вплив на жаростійкість бактерій. Внутрішнє середовище, багате вуглеводами, білками й жирами, має захисну дію на мікроорганізми. Кисле середовище підвищує їхню чутливість до тиску, а також вбиває пошкоджені клітини. Це робить кислотовмісні ХП, такі як фруктові соки, ідеальними об'єктами для технологій обробки ВТ, оскільки навіть у порівняно м'яких умовах проведення цього процесу дозволяє отримати гарні результати.

Тиск 300...700 МПа в більшості випадків вбиває бактерій. Однак їхні спори значно стійкіші. Істотне прискорення загибелі спор може бути досягнуто шляхом спільного використання тиску

і температури. Наприклад, комбінація 400 МПа і 60...90 °С на два порядки збільшує загибель вегетативних форм бактерій у порівнянні з комбінацією в 400 МПа і 45 °С.

Мікроорганізми, найбільш стійкі до ВТ. Одним з найбільш термостійких і смертельних для людини патогенів є *C. Botulinum* у вигляді своїх основних форм А, В, Е і F. Він же представляє найбільш стійку форму бактерій до впливу ВТ. Його спори відомі як одні з найбільш компресійно стійких життєвих форм. Так, спорові форми 17В і Саp 9В добре переносять вплив тиску у 827 МПа протягом 30 хвилин і температури 75 °С.

Неспороутворюючі бактерії. Термостійкі бактерії зазвичай і більш компресійно стійкі на відміну від їхніх термочутливих аналогів (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Приклади інактивації деяких бактерій в умовах ВТ

Тип мікроорганізмів	Продукти	Параметри обробки, МПа/°С/хв
<i>Listeria monocytogenes</i>	молочні продукти, м'ясо, риба, овочі	345/23/20
<i>Escherichia coli</i>	м'ясо	400/15/50
<i>Staphylococcus aureus</i>	м'ясо, птиця	500/15/50
<i>Salmonella Typhimurium</i>	м'ясо, птиця	350/25/15
<i>Salmonella Enteritidis</i>	м'ясо, птиця	450/25-50/15
<i>Yersinia enterocolitica</i>	фруктові соки	275/35/15
<i>Vibro parahaemolyticus</i>	фруктовісоки	350/20/25
<i>Listeria innocua</i>	фруктові соки	400/20/15
<i>Pseudomonas Fluorescens</i>	молоко	400/25/15

Бактеріальні спори. У низькокислотному середовищі для ефективного знищення бактеріальних ендоспор необхідно використовувати нагрів, якщо тиск, що застосований, не перевищує 800 МПа. Дослідження показують, що бактеріальні спори вельми чутливі до зміни тиску. Тому в статтях, що описують вплив ВТ на бактеріальні спори, велика увага приділяється насамперед температурі обробки, значенням ВТ і тривалості експозиції, необхідної для інактивації (табл. 2.4).

Дріжджові і цвілеві клітини. Розвиток дріжджів у ХП призводить до швидкого їхнього псування, проте, як правило, вони не мають патогенних властивостей. Зростання цвілевих клітин викликає токсичне зараження ХП.

Вегетативні форми термостійких цвілевих грибків *Bissochlamysnivea*, *Bissochlamysfulva*, *Eurotium (Aspergillusefisceri)*, *Eupenicilliumsp.* і *Raecilomycessp* були інактивовані при впливі ВТ у 300 МПа (25 °С) протягом декількох хвилин, однак для знищення спорових форм потрібно значно збільшити тиск. Знищення спор *B.nivea* відбувається при 800 МПа, 70 °С (при концентрації клітин у субстраті 10⁶/мл) протягом 10 хвилин.

Таблиця 2.4 – Приклади інактивації деяких спорових бактеріальних форм в умовах ВТ

Тип спорових форм	Харчовий продукт	Параметри процесу обробки (Мпа/°С/хв)
<i>Clostridium otulinum</i>	М'ясо, риба, птиця	827/75/30
<i>Bacillus cereus</i>	М'ясо, риба, птиця	900/30/10
<i>Clostridium sporogenes</i>	М'ясо	400/90/5
<i>Clostridium perfringens</i>	Фруктові соки	840/55/30
<i>Bacillus stearothermophilus</i>	М'ясо	400/90/10
<i>Bacillus subtilis</i>	Молоко	680/80/60
<i>Bacillus licheniformis</i>	Молоко	900/60/30

Віруси. Більшість людських вірусів може бути знищена ВТ, що використовується для бактеріального знезараження (наприклад, при 400 МПа). Кількість людських імунодефіцитних вірусів при впливі на них ВТ 300...400 МПа протягом 10 хв скорочується в 10⁴...10⁵ разів. На вісім порядків відбувається зниження популяції герпесних вірусів типу I при експозиції ВТ 400 МПа протягом 10 хвилин і на 5 порядків – людських цитомегаловірусів при тиску 300 МПа (10 хвилин).

Ферменти. Установлено, що ВТ (200...400 МПа) захищає ферменти від теплової інактивації. Так, в умовах модельної системи (водний буферний розчин) була вивчена активність катепсину В1 залежно від комбінованого впливу підвищеної температури

і тиску (фермент В1 був виділений з бичачої селезінки). Модельна система, що містить катепсини В1, піддавалася тиску в 0,1 МПа (атмосферний), 100 МПа і 250 МПа в поєднанні з температурами в діапазоні 30...80 °С. Максимальна активність В1 спостерігалася при температурі 60 °С і тиску 250 МПа і була вищою, ніж при 60 °С і 0,1 МПа у 12 разів. Подібна можливість регулювання активності ферментів відкриває абсолютно нові перспективи для розвитку галузей харчової промисловості, що використовують ферментні процеси (виробництво пива, вина, сироваріння, фармакологія та ін.). Взаємодія між умовно фізичними (зникнення глікогену, морфологічні зміни в мітохондрій, саркоплазматичного ретикулуму та ін.) і хімічними (вивільнення іонів кальцію, зміна розчинності білка, активація деяких ферментів тощо) може сприяти посиленню дії тиску, що забезпечує, наприклад, ніжність м'яса.

Рибні ензими більш чутливі до ВТ, ніж їхні аналоги із тканин ссавців. Це дозволяє розробляти технології для попередження погіршення текстури рибної сировини. Активність ензимів, подібно до мікроорганізмів, змінюється при варіюванні величини використовованого тиску, тривалості обробки, температури і субстратних характеристик (кислотність, склад харчових добавок та ін.). Інактивація ензимів може бути оборотною до певного граничного тиску.

Паразити. Паразитні форми організмів та їхні спори істотно чутливіші до ВТ, ніж бактеріальні спори і клітини.

2.10 Перспективні напрями майбутніх наукових досліджень

Нині потребують подальших досліджень такі напрями, як:

- розробка технологій, що використовують ВТ при виробництві рідких, в'язкопластичних, желеподібних та твердих ХП з м'яса, молока, хлібобулочних та кондитерських виробів, фруктів та овочів, напоїв;
- аналіз впливу параметрів ВТ на окремі складові ХП, їхню харчову цінність, споживні властивості (колір, аромат, смак), реологічні властивості, перетравність, вітамінний та амінокислотний склад;

- створення технологій екологічно чистих ХП, у яких варіювання параметрів процесу їхньої обробки ВТ дозволить відмовитися від використання хімічних інгредієнтів;
- створення ХП з новою текстурою і смаком;
- створення технологій ХП, що ґрунтуються на позитивному впливі ВТ на конформаційні зміни молекул ферментів;
- створення технології екстрагування під ВТ біологічно активних речовин з рослинної та вторинної сировини агропромислового комплексу;
- створення бібліотеки з параметрами технології ВТ, що забезпечують інактивацію патогенної мікрофлори у різних ХП;
- створення технологій ХП, у яких теплова коагуляція та денатурація білків замінена їхньою коагуляцією та денатурацією під дією ВТ;
- використання ВТ при розробці технологій зберігання ХП при різних температурних режимах, зокрема і при плюсових температурах;
- створення технологій сирів, у яких використання ВТ дозволяє керувати (прискорювати, уповільнювати) швидкістю його дозрівання і формувати технологічні та споживні властивості (аромат, смак, поживність, м'якість, когезію, пружність, колір);
- порівняльні дослідження енерговитрат при використанні ВТ та теплових методів у технологіях ХП;
- моделювання тепломасообмінних та термодинамічних процесів при обробці ХП ВТ в установках статичного, динамічного, безперервного та циклічного режимів роботи.

Перелік джерел посилання до розділу 2

1. Yan-Ping Li, Zhuang-Li Kang, Valerii Sukmanov, Han-Jun Ma. Effect of soy protein isolate on gel properties and water holding capacity of low-salt pork myofibrillar protein under high pressure processing. *MeatSci*. 2021 Feb 20;176:108471.

2. Valerii Sukmanov, Ma Hanjun, Yan-ping Li. Effect of high pressure processing on meat and meat products. A review. *Ukrainian Food Journal*. 2019. V. 8. Is. 3. P. 448–469.

3. Valeri Sukmanov, Viacheslav Padalka, Anatoly Palash. Influence of parameters of omelets' treatment process with high pressure on the

irmicrobiological safety. *Journal of FOOD and PACKAGING Science, Technique and Technologies*, Year VI, № 14, 2018, P. 12–18.

4. Valerii Sukmanov, Viktoriia Kiiko. High pressure in the technology of milk and soft cheese. *Ukrainian food journal*. 2016. V. 5. Is. 1. Kyiv, 2016. P. 44–56.

5. Valerii Sukhmanov, Vladimir Shatalov, Juliya Petrova, Adriana Birca, Liviu Gaceu. The influence of high pressure on bio-system reaction kinetic and the preservation of vitamin C. *LWT – Food Science and Technology*. V. 58, Is. 2, October 2014, 58 (2014). P. 375–380. *LWT – Food Science and Technology*. V. 58, Is. 2, (SCOPUS).

6. Сукманов В. О. Наукові аспекти використання високого тиску для виготовлення м'ясної кулінарної продукції : монографія / В. О. Сукманов, Г. Т. Коршунова, О. В. Сабіров. Донецьк : ТОВ «Східний видавничий дім», 2014. 123 с.

7. Соколов С. А., Сукманов В. О. Теорія та практика застосування високого тиску у харчових технологіях. Донецьк : ДонНУЕТ, 2012. 374 с.

8. Сукманов В. О., Соколов С. А., Декань О. О., Севаторов М. М., Піддубний В. А., Шевченко О. Ю. Сучасні технології забезпечення якості харчових продуктів у процесі їх тривалого зберігання. Донецьк : ДонНУЕТ, 2012. 308 с.

9. Соколенко А. І., Мазаракі А. А., Шевченко О. Ю., Піддубний В. А., Сукманов В. О. Інтенсифікація тепло-масообмінних процесів в харчових технологіях : монографія / під ред. д-ра техн. наук, проф. А. І. Соколенка. К. : 2011. 536 с.

10. Valerii Sukhmanov, Vladimir Shatalov, Juliya Petrova, Adriana Birca, Liviu Gaceu. The influence of high pressure on bio-system reaction kinetic and the preservation of vitamin C. *LWT – Food Science and Technology*. V. 58, Is. 2, October 2014, 58 (2014). P. 375–380. *LWT – Food Science and Technology*. V. 58, Is. 2.

11. Mor-Mur, M., & Yuste, J. (2005). Microbiological Aspect of High-pressure Processing. *Emerging Technologies for Food Processing*, 47–65.

12. Yordanov, D.G., & Angelova, G.V. (2010). High Pressure Processing for Foods Preserving. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 24(3), 1940–1945.

13. Yamamoto, K. (2017). Food processing by high hydrostatic pressure. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 81(4), 672–679.

■ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ХАРЧОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ

Загальна інформація

У більшості розвинених країн світу явно викристалізувалася тенденція зведення до мінімуму витрат часу на виготовлення їжі. Цей факт став поштовхом для виникнення та розвитку індустрії виробництва продукції, готової до вживання, – закусок, салатів, супів, десертів, соусів та ін. Одним з питань, яке потребує вирішення за цих умов, є забезпечення технологічної стабільності харчових систем під час зберігання.

У технології харчової продукції крохмаль (картопляний, кукурудзяний, пшеничний тощо) та крохмалевмісна сировина (картопля, борошно пшеничне, кукурудзяне, бобові та ін.) використовуються досить широко. Входячи до складу багатокомпонентних харчових систем, які в технологічному потоці виробництва піддаються різним видам обробки, крохмаль зазнає впливу різних технологічних чинників.

Аналітично доведено [1; 3], що стабілізація технологічних властивостей харчових систем, зокрема на основі оклейстеризованих крохмальних дисперсій (ОКД), як правило, досягається шляхом використання функціонально-технологічних інгредієнтів (ФТІ) – загусників, емульгаторів, стабілізаторів, застосування яких сприяє формуванню необхідної структури та забезпечує її стабільність у технологічному потоці [2]. Проте вимоги сьогодення – створення продукції з «чистою етикеткою», імпортозаміщення, раціональне використання національних сировинних ресурсів диктують необхідність розробки та впровадження нових принципів застосування ФТІ. За багатовекторності вирішення цього завдання одне з них лежить у площині створення функціональних композицій (ФК).

Крохмаль за своєю суттю є унікальним природним утворенням, що має біологічну та фізичну структуру й одночасно складається з двох природних полімерів – амілози та амілопектину. Унікальність крохмалю полягає в тому, що функціональні властивості складових його полісахаридів – здатність до розчинення та набухання – не можуть бути реалізовані до тих пір, поки існує його нативна структура. А це означає, що для реалізації цих властивостей нативну структуру крохмалю треба зруйнувати, що забезпечується гідро-термообробкою з утворенням оклейстеризованої крохмальної дисперсії. На шляху вивільнення амілози та амілопектину зі структури крохмальних зерен останні проходять низку змін. При цьому спрямованість перетворень залежить від багатьох чинників, але обов'язково супроводжується поглинанням води крохмальними зернами та розвитком їхньої поверхні. Обґрунтована заміна води на розчин ФТІ під час клейстеризації крохмалю, найімовірніше, істотно змінить властивості ОКД і призведе до утворення нової структури – ФК внаслідок сорбції ФТІ на поверхні крохмальних зерен. Інтенсивність та ефективність впливу ФТІ на властивості ОКД під час утворення ФК залежить як від виду ФТІ, так і способів одержання ФК крохмаль-ФТІ. Найбільш виражений вплив ФТІ на крохмаль виявляється лише за умови клейстеризації крохмалю в розчині ФТІ, у результаті чого виникає ФК із загальними (за крохмальною складовою) та індивідуальними (за ФТІ) властивостями.

З погляду складу ФК використовувані функціональні та інші харчові інгредієнти мають забезпечувати перебіг необхідних процесів як у межах окремих етапів – розчинення, емульгування, драглеутворення, стабілізації, так і технології загалом. Варто уточнити, що йдеться про комплекс властивостей, які сприяють інтенсифікації та індустріалізації процесів, що забезпечують технологічну стабільність, формують потрібну текстуру та органолептичні показники [2]. Окремо треба зупинитися на здатності ФК регулювати органолептичні, структурно-механічні та технологічні властивості продукту, витримувати в складі харчової продукції різні способи технологічного впливу – змішування при необхідних температурах, різні види теплової обробки (варіння, припускання, пастеризація, смаження, запікання, охолодження, заморожування) та ін. У цьому

разі вже на етапі створення ФК має бути забезпечена термостабільність харчових продуктів у широкому діапазоні температур при термічному впливі в повітряному, водному чи олійному середовищах [3].

Отже, з урахуванням сучасних теоретичних та прикладних аспектів виробництва харчової продукції та забезпечення її технологічної стабільності в часі основні технологічні вимоги до ФК такі:

- формування у складі харчової продукції комплексу необхідних органолептичних, фізико-хімічних та мікробіологічних характеристик;
- інтенсифікація технологічного процесу;
- забезпечення придатності харчової продукції до різних видів технологічної обробки;
- формування технологічної та мікробіологічної стабільності готової продукції під час зберігання;
- відсутність токсичного впливу на організм людини;
- наявність сировинної бази, низька вартість використовуваної сировини.

Важливим аспектом під час розробки напівфабрикатів функціональних композицій є використання доступної, вітчизняної, недорогої та багатofункціональної за властивостями сировини. Вищевикладене визначає інтерес до вивчення можливості використання в складі ФК речовин полісахаридної природи, зокрема таких, як крохмаль, целюлоза та її похідні, камеді рослинного та мікробіологічного походження, пектинові речовини, альгінати та ін. Сировинні ресурси для виробництва більшості з них (крохмаль, целюлоза) не обмежені; вміст у багатьох харчових продуктах (виняток становить крохмаль) невисокий (0,1...2,0 %), більшість із них (целюлоза та її похідні, пектинові речовини, альгінат) виконують важливі фізіологічні функції.

Використання деяких ФТІ в нативному вигляді в сучасній харчовій індустрії є обмеженим через неможливість забезпечення необхідних властивостей готової продукції. Для розширення можливостей застосовується модифікація нативних властивостей харчових систем під час спрямованого хімічного, фізичного, біологічного та/або комплексного впливу, яка широко використовується в харчовій та переробних галузях народного господарства.

Тож заміна в процесі клейстеризації води на розчин НГК дозволить після клейстеризації отримати новий вид кінцевого продукту, що в загальному сенсі має властивості ОКД, але додатково набуває властивостей НГК. Широкий спектр ФТІ, можливість регулювання співвідношення компонентів та параметрів процесу на одному й тому ж принципі дозволить отримати широкий асортимент нової продукції, а набуття нею нових функціонально-технологічних властивостей дозволить на її основі розробити нові технології харчової продукції. Розвиток та реалізація робочої гіпотези визначили вибір та обґрунтування виду використовуваних ФТІ у вигляді некрохмальних гідроколоїдів (НГК), а також спосіб отримання ФК на основі крохмалю. Вибір ФТІ базувався передусім на економічних і технологічних аспектах їхнього виробництва та використання в ЗРГ.

3.1 Теоретична модель та механізм забезпечення технологічної стабільності харчових систем на основі крохмалю

Оклеїстеризовані крохмальні дисперсії, які чинять істотний вплив на текстурні характеристики продукту, не можуть бути використані в технології харчової продукції через нестабільність їхніх властивостей у часі, пов'язану з процесами ретроградації крохмальних полісахаридів.

Створення ФК може бути реалізовано шляхом сорбції попередньо розчинених у воді НГК на виниклих у процесі клейстеризації поверхнях розподілу фаз завдяки ефекту «молекулярного сита». Висока сорбційна здатність крохмалю під час гідротермообробки та одночасно поверхня крохмальних зерен, яка розвивається, дозволять сорбувати розчинені НГК, локально підвищуючи їхню концентрацію на поверхнях [1; 3].

З метою встановлення механізму утворення ФК розглянуто процес утворення ОКД з двокомпонентної системи «крохмаль-вода» та визначено термодинамічні чинники нестабільності її властивостей у часі. У технологічному потоці утворення структури ФК на основі крохмалю та її зміна в часі умовно можуть бути розподілені на три етапи:

1-й етап – формування структури ОКД (власне клейстеризація крохмалю у воді) або ФК крохмаль-НГК (клейстеризація крохмалю в розчині НГК).

2-й етап – досягнення квазірівноважного стану системи (термодинамічного стану, при якому параметри стану системи на межі розподілу фаз є такими, що відповідають параметрам навколишнього середовища) та забезпечення його в часі.

3-й етап – втрата ОКД або ФК стану квазірівноважного стану («старіння» системи).

Згідно з теоретичними положеннями термодинаміки рівноважний стан харчової продукції з гетерогенною структурою може бути досягнутий у разі виконання умови рівності хімічних потенціалів окремих компонентів: для ОКД – крохмалю й води, для ФК – крохмалю, НГК та води.

Умовно позначимо суміш крохмаль-вода як ВМС-вода (за $T = const$), ігноруючи факт, що у структурі крохмалю присутні різні за властивостями амілоза та амілопектин. На початку технологічного процесу за $t = 1...60$ °C крохмаль та вода є механічною сумішшю, яка практично не має спорідненості за складовою масообміну. Згідно з положеннями термодинаміки така суміш за заданими зовнішніми умовами може перебувати тривалий час у рівновазі, а число молей компонентів може бути будь-яким. Чинниками спорідненості є інтенсивні зовнішні параметри – P (тиск) та T (температура). Основним регульованим параметром під час клейстеризації крохмалю є температура. При температурах вище температури клейстеризації відбувається зміна стану ВМС, що полягає в набуханні та одночасно активізації гідрофільних ділянок макромолекул шляхом їхнього структурного вивільнення.

Тож суттю першого етапу технологічного потоку (відповідного в технологічному розумінні процесу клейстеризації крохмалю) є прагнення крохмалю під впливом температури до розчинення. При цьому ВМС буде прагнути до зменшення хімічного потенціалу, а вода – до збільшення, унаслідок чого спостерігатиметься втрата первісної упаковки ВМС ($ВМС \Rightarrow dS > 0$) та набуття порядку (упорядкованості) водою ($H_2O \Rightarrow dS < 0$).

Справедливо стверджувати, що швидкість зміни ентропії (S) для ВМС буде менше такої для води,

$$\left| \left(\frac{dS}{d\tau} \right)_{\text{ВМС}} \right| < \left| \left(\frac{dS}{d\tau} \right)_{\text{H}_2\text{O}} \right| ,$$

оскільки полімери крохмалю менш рухливі, ніж молекули води. Це головний принцип створення загальної структури суміші двох речовин, які перебувають у твердому та рідкому станах. Якщо врахувати, що головна асимптотика ймовірності ($w\Delta$) термодинамічної еволюції оцінюється рівнянням Ейнштейна $\omega_{\Delta} \approx e^{S_1 - S_2} \approx e^{\Delta S}$, то варто очікувати, що саме молекули води (розчинника) на цьому етапі визначатимуть утворення подальшої структури. У результаті вода буде швидше проникати всередину крохмальних зерен, ніж структурні компоненти крохмальних зерен дифундуватимуть у воду. Наслідком цього є сорбція води крохмалем із суміші крохмалю та води.

Спрямованість процесу з вирівнювання концентрацій компонентів у обсязі системи, тобто прагнення крохмалю до «розрідження», а води до «затвердіння», буде зберігатися протягом усього цього етапу. У початковий період «розрідження» крохмалю буде відбуватися повільно, що загалом призведе до сорбції води крохмальними зернами. Це дуже важливо з погляду розуміння сорбційного механізму утворення структури ФК, тому що існуюча динаміка процесу дозволить сорбувати крохмальним зернам не тільки воду, але й розчинені в ній речовини, молярна маса яких менша молярної маси поліланцюгів крохмалю.

Результатом клейстеризації буде максимально можливе вирівнювання хімічних потенціалів компонентів ($\mu_{\text{ВМС}} \Leftrightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}}$), при цьому зростання концентрації ВМС та зменшення концентрації «вільного» розчинника призведе до утворення структури ОКД. Однак з огляду на існуючу структуру ВМС та наявність у його складі амілози та амілопектину, що характеризуються різними величинами хімічних потенціалів, під час клейстеризації досягти структури, найближчої до структури розчину, не вдається, що є причиною її нестабільності в часі [1; 3].

Безпосередньо етап клейстеризації відбувається за температур, які перевищують початкову температуру клейстеризації крохмалю. Якщо уявити, що в ОКД (зокрема, набряклих крохмальних зернах) існує деяка первісна межа розподілу фаз «крохмальне

зерно-розчинник», через яку йде обмін речовиною розчинника та розчиненої речовини, тоді можна застосувати так звані рівняння зв'язку (для адіабатичної оболонки), які фактично описують стан рівноваги в ОКД:

$$dS_{\text{ВМС}} + dS_{\text{H}_2\text{O}} = 0, \quad (3.1)$$

$$dm_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{ВМС})} + dS_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{H}_2\text{O})} = 0. \quad (3.2)$$

Ці рівняння являють собою баланс ентропії процесів поблизу стану рівноваги і зміни маси в об'ємних фазах води та ВМС (верхні індекси в рівнянні 3.2). Ураховуючи теорему І. Пригожина про стаціонарні потоки, стан, описаний рівняннями 3.1, 3.2, може бути досягнутий у разі повного набухання крохмальних зерен та звільнення (активації) гідрофільних груп. Виниклий при цьому стаціонарний (дифузійний) потік вода \leftrightarrow межа розподілу фаз знижує або повністю унеможливорює виробництво ентропії в системі за рахунок зміни конфігурації крохмальних поліланцюгів.

Коли зміни вільної енергії ВМС та води припиняються, настає етап квазірівноважного стану, позначений нами як другий етап, під час якого будь-які процеси всередині системи не змінюють вільну енергію, за винятком енергії поверхневих шарів, властивості яких визначаються поверхневим натягом на межі розподілу фаз. Із цього випливає, що стабільність ОКД або ФК крохмаль – НГК буде залежати від площі розподілу фаз та величини некомпенсованої з боку зовнішньої фази енергії поверхневих шарів. Неоднорідність розмірних характеристик крохмальних зерен у нативному крохмалі, наявність структурних аномалій у вигляді різних неоднорідностей упаковки зерен є причиною утворення ОКД з неоднорідною структурою за об'ємом і характеризуються наявністю величезної площі розподілу фаз. Крім того, у створенні поверхні розподілу фаз будуть брати участь не тільки крохмальні зерна, а й складові полісахариди, що характеризуються різними властивостями та колоїдним станом. За умови різноманітної розчинності низькомолекулярна фракція крохмалю – амілоза, як менш гідрофільна, утворює розчин

(золь), який буде відділятися від розчинника міцелоподібною структурою амілопектину.

Чинником нестабільності та втрати квазірівноважного стану може бути нерівномірний розподіл некомпенсованої вільної енергії, при цьому існуюча поверхня поділу фаз буде характеризуватися індивідуальною величиною вільної енергії. Особливо це буде виявлятися в разі використання крохмалю з полідисперсними характеристиками. Різна швидкість зміни вільної енергії призведе до утворення локальних максимумів вільної енергії або до так званих точок біфуркації. Біфуркація може призвести до коагуляції ВМС та їхнього витіснення з розчину, тобто до руйнування структури ОКД. Цей процес є результатом втрати спорідненості між ВМС та розчинником.

Тривалістю існування ОКД у квазірівноважному стані буде визначатися спорідненість ВМС-вода на розподілі фаз, а точніше ставленням ВМС до розчинника. Ця величина може бути охарактеризована величиною поверхневого натягу, що виникає внаслідок відсутності компенсації із зовнішнього боку. У разі підвищення спорідненості ВМС та розчинника на поверхні розподілу фаз, а значить і зниження величини вільної енергії та поверхневого натягу, стійкість дисперсної системи буде підвищуватися. Із цього випливає, що заміна на межі розподілу фаз ВМС (крохмалю, амілози, амілопектину), здатних у часі погіршувати свою спорідненість із водою, на інші, більш гідрофільні, стабільні в часі ВМС, наприклад високогідрофільні НГК, дозволить не тільки досягти квазірівноважного стану, а й забезпечити його існування в технологічному потоці. Заміщення поверхневих шарів на межі розподілу фаз більш гідрофільними НГК можна здійснити тільки шляхом сорбції. Цей досить відомий у фізичній хімії факт можна використовувати для забезпечення технологічної стабільності харчової продукції на основі крохмалю. Стабільність ОКД або ФК крохмаль-НГК та тривалість їхнього існування в метастабільному стані будуть визначатися умовами стаціонарної рівноваги:

$$\frac{dF}{d\tau} = 0, \quad \frac{dS}{d\tau} = 0 \quad . \quad (3.3)$$

Але для F – це прагнення до мінімуму, а для S – до максимуму. Тобто варіації вільної енергії та ентропії поблизу цієї точки такі:

$$(\delta F)_E > 0, \quad (\delta S)_E < 0, \quad (3.4)$$

де E – сумарна енергія в системі.

Кінетику цього процесу можна представити у вигляді динамічної рівноваги дифузійних потоків води «до» та «від» ВМС. У квазірівноважному стані сума векторів потоків дорівнює нулю. Нерівність цих потоків призведе до «старіння» системи. Визначити природу цих потоків (jS) досить складно, тому що причиною їхнього виникнення можуть бути безліч чинників – від механічних (деформація структури, диспергування) до електромагнітних та квантових (зміна потенціалів взаємодій, опромінення тощо). Найпростішим може бути припущення про флуктуації за рахунок броунівського руху елемента структури міцелоподібного утворення. Викладені положення справедливі для структури ОКД, а також ФК крохмаль-НГК і можуть бути доведені теоретичними та експериментальними дослідженнями.

3.2 Теоретичне та експериментальне підтвердження механізму утворення ФК на основі крохмалю

Один із доказів механізму утворення ФК базується на розгляді властивостей крохмалю у взаємозв'язку з його дисперсністю та структурою упаковки зерна, що визначають як величину виниклих поверхонь розподілу, так величину локальних максимумів енергії. Топографічну неоднорідність можна уявити у вигляді крохмальних зерен із щільною та пухкою упаковкою. Гіпотетично щільно упаковане зерно можна уявити як сферу з вираженою зовнішньою поверхнею; крохмаль із пухкою упаковкою – у вигляді сфери з одночасно присутніми зовнішньою та внутрішньою поверхнями (рис. 3.1, аб). Внутрішня поверхня крохмальних зерен з пухкою упаковкою може бути утворена як на етапі фотосинтезу, так і в технологічному потоці. За формою вона буває будь-яка, але для здійснення розрахунків її доцільно уявити у вигляді порожнистої сфери (рис. 3.1б).

Поверхневі молекули у квазірівноважному стані.

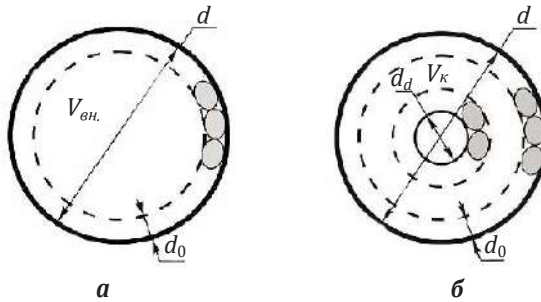


Рисунок 3.1 – Модель крохмального зерна: щільно упакованого (а) та з внутрішньої порожниною – пухкою упаковкою (б)

Зважаючи на рівноважний стан всередині зерна, ігноруючи неоднорідність компонентного складу крохмалю, що відповідає мінімуму вільної енергії, принципово можна визначити площу поверхні розподілу фаз систем «крохмаль – вода» в ОКД.

Незалежно від припущення про геометричну форму крохмальних зерен, важливим є визначення так званих поверхневих молекул (рис. 3.2), які, контактуючи із зовнішнім середовищем, утворюють поверхневий потенціал або вільну енергію, локальний мінімум якої визначає досягнення та тривалість існування ОКД.

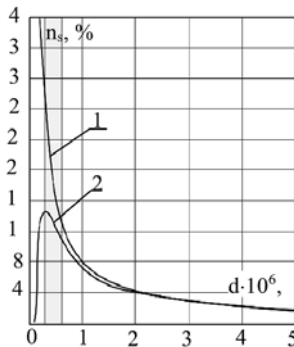


Рисунок 3.2 – Відносна кількість поверхневих молекул залежно від діаметра крохмальних зерен:
1 – для щільних зерен; 2 – для зерен з пухкою упаковкою

Питома величина поверхневого потенціалу буде тим більшою, чим більше буде відношення сумарної кількості «поверхневих» молекул до їхньої загальної кількості. Якщо цю величину, що характеризує відносну кількість «поверхневих» (n_s^*) молекул до їхньої загальної кількості (n), позначити як n_s , то її можна розрахувати для крохмальних зерен з різною упаковкою молекул за формулою:

$$n_s^* = 1 - \frac{(\sqrt[3]{n} - 2)^3}{n} . \quad (3.5)$$

Відповідно до проведених теоретичних досліджень можна констатувати, що як дисперсність крохмалю, так і структура та щільність упаковки зерен визначають його поведінку в технологічному потоці. З даних рис. 3.2 видно, що роль поверхневих молекул зростає під час збільшення дисперсності зерен та різко зменшується під час зростання «внутрішньої порожнини» для зерен малих розмірів. З погляду виникнення локальних екстремумів вільної поверхневої енергії стає очевидним, що тривалість існування ОКД у квазірівноважному стані за умови використання крохмальних зерен з різною дисперсністю буде незначною через імовірність виникнення біфуркацій [1; 3].

Вищевикладене визначає доцільність використання в технологічному потоці крохмалю з вузьким розподілом частинок за розмірами, а з погляду забезпечення стабільності систем – зерна крохмалю мають бути чітко диспергованими. Ці факти однозначно обґрунтовують вибір крохмалю – картопляного, кукурудзяного, рисового тощо з урахуванням дисперсності та однорідності за інерідного за полімодальністю. Доказом взаємозв'язку дисперсності крохмальних зерен та стабільності систем на основі крохмалю є експериментальні дані з вивчення впливу дисперсності крохмальних зерен на в'язкість ОКД (рис. 3.3).

Тиксотропність ОКД на кривих амілографа проявляється у величинах максимальної (η_{max}) та мінімальної (η_{min}) в'язкості. Зниження в'язкості (прагнення $\eta_{max} = >\eta_{min}$) при заданому градієнті швидкості продовжується доти, поки структурна решітка не набуде вигляду стаціонарного стану, а різниця η_{max} та η_{min} свідчить про ступінь руйнування структурних елементів під дією механічних напруг та термолізу. Наближення η_{min} до η_{max} свідчить про стійкість структури, створеної у процесі клейстеризації.

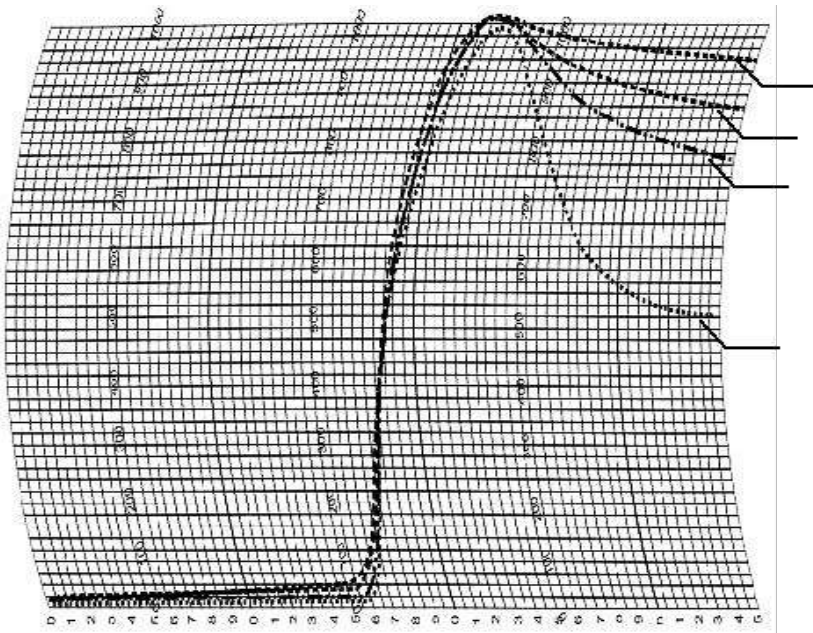


Рисунок 3.3 – Амліограма зміни в'язкості ОКД на основі крохмалю з діаметром зерен, м
 1 - $(1...3) \times 10^{-6}$; 2 - $(4...6) \times 10^{-6}$; 3 - $(7...14) \times 10^{-6}$; 4 - контроль

Установлено, що зменшення діаметра крохмальних зерен супроводжується зниженням температури клейстеризації крохмальних дисперсій. Очевидно, цей факт обумовлений ентропійним чинником: ступінь упорядкованості молекул на поверхні високодисперсних частинок вищий, ніж у низькодисперсних, де неоднорідність хімічних зв'язків призводить до більшої хаотичності в енергетичних рівнях: глибина потенційної «ями» зменшується, а сама «яма» – розширюється (стосовно ефективного радіуса взаємодії з розчинником). В останньому випадку клейстеризація крохмалю починається при меншій температурі з ефектом набухання крохмальних зерен, який є істотнішим, ніж для високодисперсних систем. Можна очікувати, що за $d < 1 \cdot 10^{-6}$ м тиксотропний ефект для ОКД зникне, а стійкість структури підвищиться навіть за менших концентрацій крохмалю. Навпаки,

у разі збільшення діаметра крохмальних зерен більшою мірою буде виявлятися їхня нестійкість.

Доведення механізму утворення структури ФК крохмаль – НГК, як зазначалося раніше, базується на розгляді процесу клейстеризації крохмалю як процесу адсорбції на межі розподілу фаз рідина – тверде тіло (у нашому випадку представлені водою або розчином НГК та крохмальним зерном).

Розглянута модельна двокомпонентна система застосовується й у випадку три- чи багатокомпонентної системи. Для цього розчинник (вода) може бути замінений іншим розчинником, наприклад, розчином НГК. Молярна маса НГК має бути меншою, ніж молярна маса розчиненої речовини (крохмалю). Якщо вважати, що в процесі сорбції виконується термічна рівновага, то

$$de^{S'} = 0, dT = 0 \text{ або } d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i .$$

Це відоме рівняння Гіббса, яке для двокомпонентної суміші має вигляд:

$$d\sigma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2 . \quad (3.6)$$

Враховуючи, що для ізотермічних умов $d\mu = RT \cdot d(\ln C)$ та провівши область поверхні розподілу там, де надлишок першого компонента вирівнюється з відповідною об'ємною фазою, отримаємо $\Gamma_1 = 0$. Тоді

$$d\sigma = -\Gamma_2 \cdot d\mu_2 = -\Gamma_2 \cdot RT \frac{dC}{C} , \quad (3.7)$$

тобто

$$\Gamma_2 = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d} , \quad (3.8)$$

де C – концентрація (рівноважна) розчиненої речовини.

З рівняння 5.6 впливають два основні висновки:

1. Адсорбція залежить від температури

$$\Gamma = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

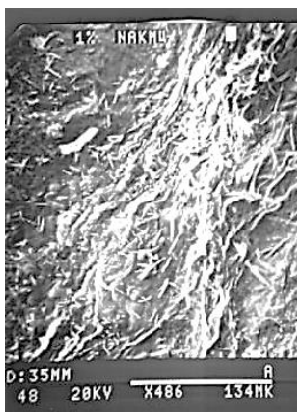
Для трикомпонентної системи крохмаль – вода – НГК процес клейстеризації крохмальних дисперсій за різних температур (або витримка при фіксованих температурах) об'єктивно буде супроводжуватися різним ступенем сорбції. Тому як температура отримання ФК крохмаль – НГК, так і час витримування суміші при заданій температурі будуть визначати різний ступінь модифікації ОКД та є важливими параметрами під час створення ФК із заданими властивостями. Підвищення температури є необхідною умовою утворення ФК, що підтверджує неможливість отримання напівфабрикатів тільки перемішуванням компонентів.

2. Оскільки $\frac{d\sigma}{dC}$ може мати негативні і позитивні значення, то Γ_2 також може мати негативні і позитивні значення. При $\Gamma_2 > 0$ концентрація попередньо розчинених НГК у поверхневих шарах крохмальної дисперсії буде збільшуватися порівняно з об'ємною фазою, що підтверджує висунуту гіпотезу щодо збільшення концентрації НГК на поверхнях крохмалю, що розвиваються. При $\Gamma_2 < 0$ концентрація НГК зменшується.

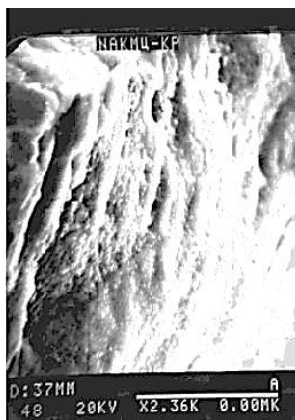
Регулюючи характеристики твердої речовини (крохмалю) (розмір, щільність упаковки тощо), підбираючи розчинник шляхом зміни компонентів розчину, регулюючи параметри (температуру, підвищення спорідненості між компонентами, послідовність уведення компонентів та ін.), можна на поверхні розподілу крохмаль – розчинник утворити більше гідрофільних речовин за рахунок сорбційних процесів і регулювати здатність до самовільного диспергування або седиментації в гетерогенній системі. Установлені закономірності дозволять підбирати умови сорбції (розчинення, набухання, седиментації) у системах крохмаль – вода або крохмаль – НГК за умови $\Gamma_2 > 0$ (розчинення, набухання) або десорбції за умови $\Gamma_2 < 0$ (випадання в осад), а також підвищувати (регулювати) швидкість розчинення НГК.

У разі створення ФК крохмаль – НГК поняття «підбір розчинника» зводиться до підбирання виду НГК та встановлення його раціональної концентрації. У групі НГК існують полісахариди, здатні різною мірою впливати на поверхневий натяг водних розчинів, а значить, вони мають різну здатність до сорбції.

Теоретично прогнозований сорбційний механізм утворення ФК крохмаль – НГК підтверджено експериментально. На рис. 3.4 наведено результати електронної мікроскопії дегідратованих плівок NaKMЦ та ФК крохмаль – NaKMЦ, отриманих клейстеризацією 10 %-х крохмальних суспензій у 1,0 %-му розчині NaKMЦ.



а – дегідратовані плівки NaKMЦ



б – дегідратовані ФК крохмаль – NaKMЦ

Рисунок 3.4 – Фрагменти мікроструктури дегідратованих плівок NaKMЦ (а – збільшення в 486 і 1220 разів) і ФК крохмаль – NaKMЦ (б – збільшення у 2360 і 1570 разів)

З аналізу даних видно, що важливою умовою створення ФК є стан НаКМЦ (рис. 3.4а). Зрозуміло, що розчинити повністю НаКМЦ навіть при концентрації 1,0 % не завжди вдається. Тому в дегідратованих плівках НаКМЦ виявляються нерозчинені агрегати НаКМЦ з голчастою структурою, що добре реєструються як у разі збільшення у 486, так і в 1220 разів.

За умов збільшення в 1570 й 2360 разів видно, що поверхня ФК досить однорідна, для неї характерна складчаста структура без видимих тріщин, поглиблень, раковин. При сколюванні зразка всередині ФК виявляються радіальні пори, розташовані перпендикулярно до поверхні. Пори реєструються як при збільшенні у 1570 разів, так і більш виразно при збільшенні у 2360 разів. Видно, що всередині зерно крохмалю більш неоднорідне, ніж поверхня, що можна віднести на рахунок сорбції на поверхні НаКМЦ.

І це не є артефакти від дегідратації. Найімовірніше, всередині системи перебувала структурно вільна вода, яка становила структурний елемент ОКД.

Оскільки дегідратація зразків не змінила їхніх геометричних розмірів, то в місцях локалізації води утворилися пори. Через ефект сорбції НаКМЦ та наявність ефекту «молекулярного сита» ця вода не може бути розчинником та середовищем для дифузії НГК, тому після висушування зберігається лише суха матриця, яка, як «негатив», друкує структуру води у ФК. Різниця в топографії зразків є підтвердженням сорбційного механізму утворення ФК. Важливо, що концентрування НаКМЦ на поверхні крохмальних зерен не викликає висолювання та не викристалізовує НаКМЦ. Видно, що система є однорідною за складом, тобто спільна клейстеризація збільшує спорідненість і система набуває «сітчастої» структури, а не утворює суміш. Змішуванням домогтися такої однорідності неможливо.

Переконливим доказом механізму утворення ФК крохмаль – НГК шляхом сорбції є вивчення молекулярних мас складних компонентів крохмалю – амілози та амілопектину, систем, отриманих змішуванням ОКД та розчинів НГК, а також ФК крохмаль – НГК.

У попередньо підготовленому розчині НГК (на 1-му етапі) за умов надлишку розчинника існує рівновага між сольватацією молекул НГК та їхньою взаємною асоціацією, що визначає

структурно-механічні властивості розчину, його стійкість до седиментації та, врешті-решт, тривалість існування розчину в квазірівноважному стані.

У процесі змішування двох розчинів ВМС (клеїстеризації крохмалю в розчині НГК на 2-му етапі) рівновага, що існує в кожному з розчинів між розчинником та ВМС, а також між сольватацією молекул ВМС та їхньою взаємною асоціацією, зміщується в бік ВМС, що мають більшу гідрофільність. Цей процес супроводжується виникненням гідрофобних взаємодій. На наш погляд, гідрофобність у цьому випадку варто розглядати як здатність одного з ВМС (крохмалю при температурах клеїстеризації) зв'язувати надмірну кількість розчинника, витісняючи із цього ж розчинника ВМС, які мають з ним у цих умовах меншу спорідненість, що може призвести до певного роду асоціації молекул полімерів та збільшення молекулярної маси асоціатів порівняно з вихідними. Така взаємодія за наявності розчинника, як правило, не може призвести до висолювання одного з ВМС із розчину, у випадку ж концентрування ВМС можлива асоціація з вираженим колоїдним ефектом преципітації.

Наслідком ефекту зв'язування води є зменшення броунівського руху ВМС у розчиннику, що призводить до виникнення ефекту стабілізації та збільшення тривалості існування системи у квазірівноважному стані. Справедливість наших міркувань підтверджує вивчення молекулярно-масових характеристик НГК (на прикладі НаКМЦ), амілози та амілопектину (як основних крохмальних полісахаридів), а також систем амілоза – НаКМЦ, амілопектин – НаКМЦ (табл. 3.1).

Аналіз фракційного складу систем показує, що при середній ваговій молекулярній масі (M_w) амілози 135415,0 у її складі домінують фракції від 20 000 до 500 000, у складі амілопектину (якщо $M_w = 327615,0$) – фракції з молекулярною масою від 20 000 до 70 000.

Висловлене припущення про можливу взаємодію ВМС із розчинником з виникненням гідрофобних взаємодій підтверджується й під час отримання ФК крохмаль – НГК. У разі підвищення температури суспензії крохмаль – НаКМЦ до температури, яка вища температури клеїстеризації, відбувається «розпаковування»

крохмальних зерен з інтенсивним поглинанням розчинника. За більш високих молярних концентрацій крохмалю (порівняно з НГК) за рахунок його прагнення при температурах клейстеризації набуту стану рівноваги в розчиннику відбувається інтенсивна гідратація його складових полісахаридів та поглинання розчинника з розчину ВМС. При цьому, з одного боку, порушується рівновага в сольватації НГК (NaКМЦ), зрушуючи із взаємодії НГК – вода на початковому етапі в бік взаємодій полімер НГК – полімер НГК. Витіснення розчинника з розчину НГК, використовованого для розчинення та гідратації полісахаридів крохмалю, призводить до витіснення молекул НГК з розчину, виникнення гідрофобних взаємодій між окремими макромолекулами НГК. Гідрофобні взаємодії в цьому разі необхідно розглядати як сили відштовхування (витіснення) полімерів НГК водою. Наслідком може бути розвиток гідрофобних взаємодій полімерів НГК з виникненням асоціатів з більшою молекулярною масою.

Таблиця 3.1 – Молекулярно-масовий розподіл амілози, амілопектину та ОКД

Фракції, м.м*	Вміст фракцій, %		
	амілоза	амілопектин	ОКД
15 000	6,3	4,5	8,7
20 000	10,1	28,8	40,4
40 000	19,4	28,9	1,5
70 000	26,8	11,5	9,0
110 000	21,3	3,7	5,1
500 000	15,7	7,1	14,7
100 000	0,4	4,8	4,5
2000 000	–	10,7	16,1
Разом	100,0	100,0	100,0
Средньовагова молекулярна маса, Mw	135415,0	327615,0	462395,0

Примітка. * Молекулярні маси маркерів

З іншого боку, інтенсивний розвиток поверхні крохмальних зерен, підвищення концентрації НГК за рахунок використання

розчинника для гідратації полімерів крохмалю призводять до виникнення сорбційних ефектів, наслідком яких є виникнення на поверхні крохмальних зерен шару частково дегідратованих НГК і розвитку взаємодії крохмаль – НГК. При цьому концентрація НГК у сформованому шарі значно вища концентрації НГК у вихідному розчині. У цьому разі сорбційні процеси стають домінуючими, що призводить до утворення структури ФК та нового колоїдного стану, який відрізняється від еквівалентно концентрованої суміші двох розчинів.

3.3 Практична реалізація теоретичної моделі забезпечення технологічної стабільності харчових систем на основі крохмалю

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження підтверджують можливість створення ФК на основі крохмалю та є передумовою для розробки їхнього рецептурного складу, принципової технологічної схеми та технологічних схем виробництва ФК для «цільових» технологій [1; 3].

Види та концентрація окремих компонентів у складі ФК визначаються конкретними технологічними завданнями – необхідністю здійснити процеси емульгування, стабілізації, драглеутворення тощо у складі харчових дисперсних систем. Водночас обов'язковою умовою є формування необхідних текстурних характеристик готової харчової продукції та забезпечення її технологічної стабільності в часі. Під формуванням необхідних текстурних характеристик харчових дисперсних систем, зокрема й харчової продукції, розуміють такі характеристики:

- для харчових дисперсних систем з емульсійною структурою – вміст жирової та водяної фази, їхнє співвідношення; склад дисперсійного середовища та дисперсної фази з урахуванням конкретного технологічного завдання, склад дисперсійного середовища з погляду формування текстури (наявність наповнювачів, їхня дисперсність) та інших органолептичних характеристик – липкість, крихкість, бархатистість, відчуття водянистості, насиченість за смаком, швидкість вивільнення смаку та ін.;

- для харчових дисперсних систем з гелеподібною структурою – наявність еластичної, пружної чи іншої текстури,

ізотропності або анізотропності холодцю за вектором руйнування (розкушування) або під час візуальної оцінки; наявність однорідної чи іншої текстури за об'ємом (глянець на поверхні, гелева неоднорідність); здатності злипатися, тягнутися, чинити опір або піддаватися зусиллям деформації;

- наявність неоднорідності з погляду наповнювачів; здатність до танення чи опору таненню під дією різних температур та ін.

З погляду формування функціонально-технологічних властивостей ФК концентрації як крохмалю, так і НГК можуть бути різними, але підібрані так, щоб у процесі клейстеризації забезпечити позитивну сорбцію НГК на поверхні крохмальних зерен. Наприклад, для забезпечення емульгування жирової фази напівфабрикати ФК, найімовірніше, повинні мати здатність до регулювання поверхневої активності рецептурної суміші, формувати низьков'язкі системи. Використання ФК для стабілізації емульсій, пін, суспензій та ін. висуває до них такі вимоги: підвищення структурної в'язкості адсорбційних міжфазних шарів (для емульсій, пін); формування систем із регульованою в'язкістю (для суспензій, емульсій, пін); здатність до тиксотропного відновлення структури після механічного впливу (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Коефіцієнт тиксотропного відновлення структури ФК крохмаль (10 %) – НГК (0,5 %)

Найменування ФК	Коефіцієнт тиксотропного відновлення структури, %
Крохмаль – НаКМЦ	65,2 + 0,3
Крохмаль – МЦ	63,8 + 0,2
Крохмаль – гуарова камедь	78,0 + 0,3
Крохмаль – ксантанова камедь	83,8 + 0,4
Крохмаль – альгінат натрію	78,2 + 0,3
Крохмаль – пектин	80,1 + 0,3

Модель технологічної системи виробництва ФК крохмаль – НГК складається з декількох підсистем і визначає необхідність їхнього синтезу та дослідження функціонування підсистем на мікрорівні в такій послідовності: (С1, С2) → В → А. Варто зазначити, що як вид НГК, так і технологічні параметри розчинення НГК

є індивідуальними. Під час вибору НГК нами з урахуванням властивостей кінцевої харчової продукції віддано перевагу таким полісахаридам, як НаКМЦ, гуарова та ксантанова камеді, пектин, альгінат натрію, метилцелюлоза, декстрини. Розчинення НаКМЦ, камедей гуарової та ксантанової, пектину, альгінату натрію, декстринів здійснюють так: НГК з'єднують з водою ($t = 4...6\text{ }^{\circ}\text{C}$), якщо гідромодуль 1 : (10...15), залишають для набухання та формування високов'язкої системи протягом $(1...2) \times 3600$ с із подальшим нагріванням системи до $t = 98...100\text{ }^{\circ}\text{C}$; потім систему охолоджують до $t = 4...6\text{ }^{\circ}\text{C}$ та витримують протягом $(20...24) \times 3600$ с до повного розчинення НГК.

Підсистема С₂ «Утворення дисперсії крохмаль – НГК» передбачає механічне змішування розчину НГК та кукурудзяного крохмалю за температур, нижчих за температуру клейстеризації крохмалю ($t = 1...60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Варто підкреслити постійно існуючу фазову несумісність у цьому діапазоні температур трикомпонентної системи крохмаль – вода – НГК, яка являє собою седиментаційно нестійку суспензію. Така суспензія при температурах, нижчих за температуру клейстеризації крохмалю, може перебувати у байдужій рівновазі скільки завгодно часу.

Підсистема В «Утворення системи ФК крохмаль – НГК» передбачає термообробку дисперсії крохмаль – НГК при температурі $89...91\text{ }^{\circ}\text{C}$ та за умови постійного перемішування, що перешкоджає седиментації крохмальних зерен. При цьому в системі буде спостерігатися вирівнювання хімічних потенціалів компонентів, втрата первісної упаковки крохмальних зерен та розвиток поверхонь, активізація гідрофільних центрів складових їхніх полісахаридів, сорбція НГК з розчину на поверхні з утворенням структури, характерної для ФК крохмаль – НГК. Існуюча динаміка процесу дозволяє у процесі клейстеризації за рахунок сорбції крохмальними зернами води спочатку витіснити НГК за рахунок ефекту «молекулярного сита» на поверхню розподілу фаз крохмальне зерно – розчин НГК, а потім сорбувати їх на поверхнях, що розвиваються. По суті, вода при цьому стає «поганим» розчинником для НГК, унаслідок чого слабоконцентрований розчин НГК трансформується на поверхнях розподілу фаз у розчин більш високої концентрації, а сама трикомпонентна система крохмаль – вода – НГК трансформується в новий стан – ФК, що становить, на нашу думку, дисперсію з набряклих

крохмальних зерен з адсорбованими на їхній поверхні солюбілізованими НГК.

У межах підсистеми А «Утворення ФК крохмаль – НГК» за умов загального принципового підходу має вирішуватися завдання створення ФК для цільових технологічних процесів. Принципову технологічну схему виробництва ФК крохмаль – НГК наведено на рис. 3.5.

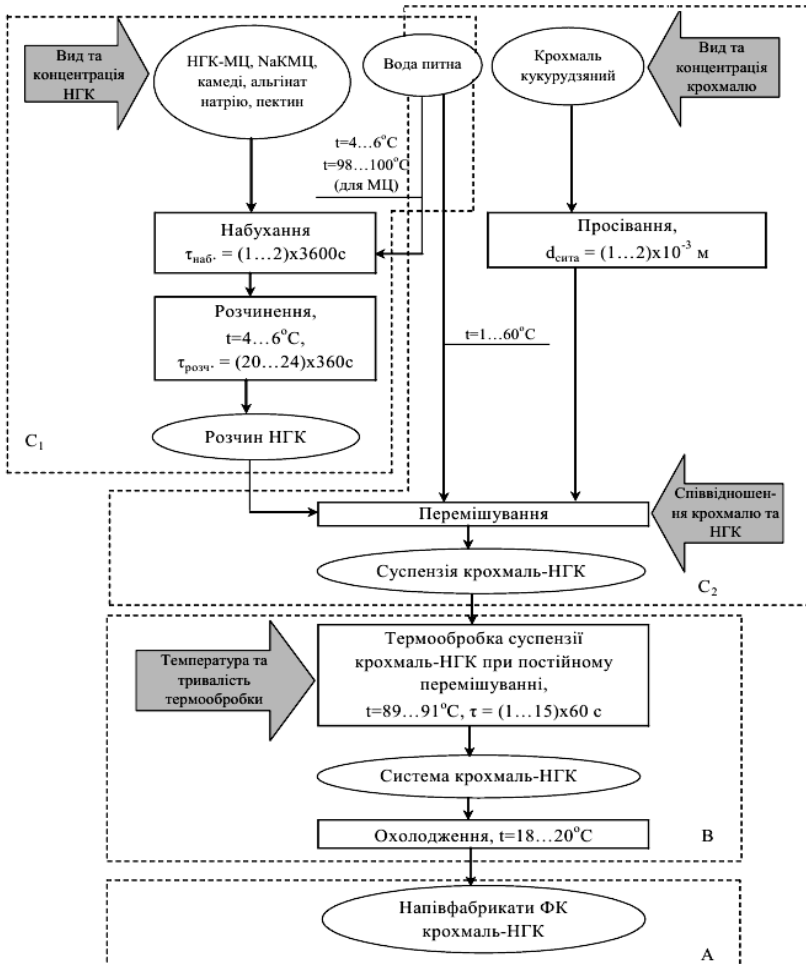


Рисунок 3.5 – Принципова технологічна схема виробництва ФК крохмаль – НГК

Саме на цьому етапі система перебуває в квазірівноважному стані, тривалість існування якого за рахунок утворення більш гідрофільних поверхонь та підвищення спорідненості між ВМС та водою набагато перевищує таке для ОКД. Водночас експериментально підтверджено, що крохмальні зерна, оклейстеризовані в розчині НГК, характеризуються більш високою дисперсністю, що підвищує їхню стабільність під час зберігання.

Використання крохмалю та НГК у технології ФК визначило необхідність вивчення їхніх основних фізико-хімічних (зокрема й структурно-механічних) та функціонально-технологічних характеристик, серед яких основними є в'язкість, водоутримувальна та драглеутворювальна здатність, стабільність під час зберігання та ін.

Експериментально доведено, що структуроутворення ОКД під час охолодження та зберігання пов'язане з виникненням тривимірної сітки водневих зв'язків, донорами та акцепторами яких є амілоза й амілопектин. Кількість виниклих при цьому водневих зв'язків залежить від вагової концентрації їхніх донорів, що чітко виражається за умови підвищення концентрації крохмалю в ОКД. Експериментально доведено, що розчини НГК є рідкоподібними системами, в'язкість яких при постійній швидкості зсуву залежить від концентрації, що мають, порівняно з ОКД, стабільніші структурно-механічні властивості залежно від величини та характеру зовнішнього впливу.

Зіставлення встановлених залежностей в'язкості від швидкості зсуву в режимах прямого та зворотного ходу свідчить про істотні відмінності властивостей висококонцентрованих ОКД та ФК крохмаль – НГК. За рахунок мимовільного структурування та прагнення ОКД до набуття твердоподібних властивостей виникає неповна структурна релаксація та наявність суттєвих незворотних структурних ефектів.

Ступінь оборотності властивостей ОКД після руйнування структури залежить передусім від концентрації крохмалю, а також інших чинників, серед яких, на нашу думку, домінуючими є температура ОКД, а також тривалість та умови витримування (експозиції) ОКД в оклейстеризованому стані [1; 3].

Дослідження реологічних характеристик крохмальних дисперсій, ОКД та ФК крохмаль – НГК здійснювали на амліографі Брабендера, визначаючи початкову температуру клейстеризації дисперсії, максимальну в'язкість та відповідну їй температуру, а також мінімальну в'язкість, яку фіксували через 10 × 60 с термостатування системи при $t = 95$ °С.

Експериментально встановлено, що ФК крохмаль – НГК порівняно з ОКД характеризуються нижчою початковою температурою клейстеризації, величина якої визначається як видом НГК, так і його концентрацією. Установлено, що для всіх досліджуваних систем залежно від виду НГК збільшення їхніх концентрацій в інтервалі 0,1...0,5 % сприяє зниженню величини початкової температури клейстеризації на 1,0...7,5 °С. Найбільш вираженим ефектом зменшення початкової температури клейстеризації характеризуються МЦ ($t_{\text{поч.кл.}}$ ФК крохмаль (10 %) – МЦ (0,5 %) складає 64,0 °С проти 71,5 °С для ОКД), ксантанова камедь ($t_{\text{поч.кл.}} = 64,2$ °С) та пектин ($t_{\text{поч.кл.}} = 64,9$ °С).

Дослідження деформаційних характеристик ФК крохмаль – НГК на вагах Каргіна – Соголової підтвердили, що зі збільшенням питомої ваги НГК зростає загальна деформація систем. Установлено, що зі збільшенням концентрації НГК збільшується величина високоеластичної деформації, тобто зменшується модуль високоеластичності. При цьому в загальній деформації частка високоеластичної деформації падає, що свідчить про збільшення пластичності в міру зростання вмісту НГК.

Установлено, що питома вага залишкової пластичної деформації збільшується із зростанням вмісту НГК; водночас зменшується когезійна взаємодія у системах, тому що величина миттєвого модуля пружності в режимі релаксації для частково зруйнованої системи менша, ніж аналогічний показник у режимі навантаження. Цей показник зростає в міру збільшення концентрації НГК у складі ФК.

Одним з показників, що характеризують утворення нової структури ФК крохмаль – НГК, є технологічна стабільність властивостей ОКД в часі. Згідно з теоретичними дослідженнями ступінь упорядкованості поверхневих молекул крохмальних зерен визначає ступінь упорядкованості в енергетичних рівнях. У зв'язку

з адсорбційними процесами, які відбуваються під час створення ФК, виникає насичення поверхневих шарів ОКД адсорбованими молекулами НГК, що призводить до «заміщеності складу поверхневого шару, що складається з різномолекулярних амілози та амілопектину в ОКД, на монодисперсний за складом шар НГК. Розуміючи, що під час охолодження ОКД створюється тривимірна сітка з утворенням структури гелю за рахунок взаємодій поверхневих молекул амілози та амілопектину, можна зробити висновок, що у ФК крохмаль – НГК ця здатність буде істотно скоригована, що й визначає менший рівень «провалу» в'язкості під час охолодження, а значить, і стабільніші властивості під час зберігання.

Забезпечення технологічної стабільності харчової продукції на основі ФК крохмаль – НГК істотно залежить від величини спорідненості НГК та води. ОКД являють собою складну колоїдну систему, властивості якої визначаються одночасно фізичними характеристиками крохмальних зерен та властивостями амілози й амілопектину. У процесі клейстеризації амілоза дифундує у водну фазу та прагне до вирівнювання концентрації речовини по всьому об'єму. Амілопектин як речовина більш гідрофільна, ніж амілоза, здатен зв'язувати більшу кількість води і таким способом перешкоджати дифузії амілози. Таке протиріччя призводить до того, що в разі нестачі води в системі виникає конкуренція за воду. При цьому амілопектин, зв'язуючи воду, деформує структуру спіралеподібних ланцюгів амілози, сприяючи виникненню всередині системи напруженого стану.

Ступінь напруги зростає з пониженням температури в результаті виникнення додаткових водневих зв'язків, про що свідчить вимірювання структурно-механічних властивостей систем під час охолодження. Виникає тимчасовий квазірівноважний стан, який може бути порушений будь-яким зовнішнім чинником. Прагнення амілози до дифузії в розчиннику, а амілопектину до зв'язування розчинника призводить до того, що за певних умов вода стає «поганим» розчинником, витісняючи амілозу в окрему фазу, здатну до мимовільної полімеризації за рахунок виникнення водневих зв'язків.

Критично високу нерівновагу має ОКД на розподілу фаз крохмальне зерно – вода. З одного боку, зовнішній шар зерна, ставши щільніше упакованим, є менш гідратованим порівняно

з внутрішніми шарами, з іншого – за напругами, що виникають (вільної енергії, поверхневих сил), він не скомпенсований з боку води. Відносний надлишок води в зовнішньому шарі призводить до більш повної гідратації навколишнього амілопектину, наслідком чого є зменшення його взаємодії з амілозою, зниження напруги з виниклою можливістю дифузії амілози в розчинник. Такий незворотний процес знижує концентрацію амілози поблизу поверхні крохмального зерна й, імовірно, буде відбуватись до вирівнювання концентрації амілози за об'ємом системи. Але, оскільки концентрацію амілози всередині зерна, на поверхні зерна й у воді (поза зерном) вирівняти малоімовірно, то процес дифузії буде відбуватися нескінченно довго, але з різною швидкістю. Суттєво те, що при цьому порушуватиметься метастабільний стан усередині зерна, який відповідає балансу амілоза – амілопектин, що склався, унаслідок чого система незворотно змінюватиметься. За будь-яких концентрацій крохмалю в ОКД такий процес неминучий. Оскільки найрухливішою у трикомпонентній системі амілоза – амілопектин – вода є вода, то наслідком порушення рівноваги буде зміна рухливості води.

Вивчення рухливості й форм зв'язку води за допомогою спінової та спінгратчастої релаксації підтвердило наші теоретичні та експериментальні розрахунки про те, адсорбція НГК під час отримання ФК крохмаль – НГК гідрофілізує поверхню крохмальних зерен, істотно підвищуючи спорідненість із водою та з цієї причини ускладнює дифузію амілози. Наслідком утворення міцелярної структури ФК з гідрофілізованими поверхнями крохмальних зерен є формування значної площі розподілу фаз із розчинником зі зниженою рухливістю води, що призводить до збільшення частки зв'язаної (структурованої) води, знижуючи її рухливість, а також парціальний тиск парів. Про зміну форм зв'язку вологи робили висновки, вивчаючи процес випаровування води з ОКД 10 %-ї концентрації та ФК крохмаль (10 %) – НГК (0,1...0,5 %).

З метою обґрунтування технологічного використання ФК у складі харчової продукції досліджено їхню стабільність у часі за $t = 0...6$ °C, а також після впливу на них негативних температур у режимі «заморожування – розморожування» [4]. Стабільність оцінювали, визначаючи кількість водної фази, що виділилася. Дослідження властивостей ОКД

та ФК крохмаль – НГК протягом 30 діб, що зберігалися при температурі 0...6 °С, показало, що під час зберігання загальною тенденцією для всіх зразків є виразний гальмівний ефект до водної фази, що виділилася під час зберігання в усіх досліджуваних ФК. Кількість водної фази, яка виділилась, у 1,7...9,3 раза для ФК менша порівняно з еквіконцентрованими за вмістом крохмалю ОКД. Найбільш вираженим стабілізуючим ефектом характеризуються ксантанова камедь та пектин. Якщо вміст їх у напівфабрикатах ФК складає 0,3 % та 0,5 %, то до 16 діб зберігання виділення водної фази не спостерігається. Відзначено збільшення водної фази, яка виділяється у період із 16 по 30 добу зберігання.

Стабілізаційний ефект НГК у складі ФК виявляється також за умов використання циклічного заморожування–розморожування. Доведено, що в разі повторного заморожування–розморожування досліджуваних зразків частка відшарованої водної фази збільшується у всіх випадках. При цьому питома вага однієї фази, що виділилась із ФК крохмаль – НГК, у 2,4...2,8 раза менша порівняно з ОКД.

Отже, проведений комплекс досліджень підтвердив сформовану нами гіпотезу про технологічну стабільність ФК крохмаль – НГК. Результати досліджень є переконливою експериментальною передумовою для забезпечення технологічної стабільності харчової продукції з використанням ФК на основі полісахаридів.

Перелік джерел посилання до розділу 3

1. Теоретичні та прикладні аспекти стабілізації харчових продуктів з гетерогенною структурою : монографія / О. О. Гринченко, П. П. Пивоваров, В. М. Михайлов, М. І. Погожих. Х. : ХДУХТ, 2010. 254 с.

2. Харчові добавки : навчальний посібник / за заг. ред. Гринченко О. О. / Н. Г. Гринченко, О. П. Неклеса, А. Б. Горальчук, Т. В. Черемська, О. Ю. Рябець, Р. В. Плотнікова, Б. Б. Ботштейн, М. О. Янчева, Р. П. Никифоров. Харків : ХДУХТ, 2017. 420 с.

3. Інноваційні технології виробництва харчової продукції масового споживання : монографія / Пивоваров П. П., Гринченко О. О., Михайлов В. М. та ін. Х. : ХДУХТ, 2011. С. 444.

4. Янчева М. О., Желева Т. С., Погожих М. І., Гринченко О. О. Кріоскопічні дослідження розчинів харчових інгредієнтів полісахаридної природи. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2016. Vol. 4. Is. 2. P. 299–309.

■ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА НАПРЯМОМ «ЖИРИ: ОТРИМАННЯ, ПЕРЕРОБКА, ВИКОРИСТАННЯ»

4.1 Передові технологічні прийоми при видобуванні та переробці жирів

4.1.1 Харчові жири

Традиційно розрізняють жири рідкі (олії) і жири тверді. Зазвичай жирами називають рідкі і тверді жири, але в більш широкому розумінні жири – це узагальнюючий термін і для рідких, і для твердих жирів. В олієжировій промисловості технологічні процеси розподіляють на: видобування жирів; рафінацію жирів з одержанням олій, як правило, розлитих у пляшки, або твердих жирів, запованих у ящики, або загорнутих у пакувальний матеріал брусків (хоча останнє необов'язково). З рафінованих жирів при подальшій переробці одержують маргарини, кондитерські й кулінарні жири, жири для молочної промисловості.

4.1.2 Видобування олій

Передусім розглянемо видобування олій на прикладі насіння соняшника як головної олійної культури України. При такому видобуванні велике значення мають підготовчі операції, а саме підготування насіння соняшника до пресування та інших технологічних операцій.

Після одержання насіння на підприємстві їх, як відомо, потрібно очистити від різноманітних домішок. Наступною важливою технологічною операцією є обрушування насіння. Саме в цій операції останнім часом відбулися суттєві зміни. Ідея цих змін полягає у використанні ядра насіння в максимальному ступені (найкраще на 100 %). Науковців та виробників захоплює мета перетворити соняшник з олійно-білкової культури на білково-олійну. Тобто з насіння соняшника треба одержувати насамперед білок, а потім олію [1]. Справді, білок коштовніший та дефіцитніший продукт у харчуванні людства, ніж олія, а тому реалізація такої ідеї цілком виправдана.

Для впровадження такої мети у виробництво потрібно реалізувати технологію одержання ядра соняшника із вмістом лузги менше за 1 %. Після цього з ядра соняшника потрібно вилучити олію, цукристі речовини. Саме це дає змогу одержати повноцінний рослинний білок та олію. Зараз же на абсолютній кількості підприємств лузгу видаляють з обрушеного насіння лише на 50...60 %. Після видобування олії пресуванням та екстракцією білоквмісний матеріал використовують переважно на корм худобі. Але, як уже наголошувалось, з безлузгового ядра (вміст лузги менше за 1 %) можна одержати повноцінний рослинний білок, який можна використовувати в харчовій промисловості та в інших цілях.

Уже зараз існують підприємства (малотоннажні), де працюють установки, що забезпечують одержання безлузгового ядра, яке використовують у кондитерській промисловості [2]. Для цього насіння соняшнику розподіляють на вузькі фракції за розміром [2]; для обрушування використовують центробіжні насіннерушки. У цих насіннерушках вдалося досягнути такого режиму руху насіння, що кожна зернина насіння пересувається, стикаючись із твердою поверхнею лише носиком або «хвостиком» [3], що забезпечує після провіювання лузги одержання чистого ядра (лузги менше за 1 %).

Зараз експериментально перевірено такий технологічний прийом, який дозволяє не поділяти насіння на вузькі фракції, а використовувати некаліброване насіння. Але нічого не можна досягнути задарма. Названий спосіб передбачає попереднє охолодження насіння до температури $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а це, у свою чергу, викликає додаткові витрати енергії [4]. Перевагою такого способу є ще й те, що при цьому збільшується вихід цілого ядра порівняно із способом з використанням калібрування насіння. Варто зазначити, що саме калібрування насіння теж вимагає додаткових витрат, а ще цей спосіб передбачає кондиціонування насіння за вмістом вологи. Поки ні той, ні інший способи не набули поширення в промисловості, важко однозначно визначити, при якому із цих способів витрати енергії будуть більшими. Протягом досить довгого часу одержання білка й олії з безлузгового ядра гальмувалося труднощами при його пресуванні. Зараз ці труднощі подолані, і одержання високоякісного рослинного білка та олії соняшникової

лише питання часу та коштів на впровадження цієї нової технології у виробництво [5].

4.1.3 Нові технологічні прийоми на стадії рафінації жирів, які ще не набули поширення

4.1.3.1 Загальна схема рафінації

Перед тим як перейти до розгляду нових розробок у рафінації жирів, згадаємо загальну схему цього процесу. Наведемо одну з найпоширеніших послідовностей стадій рафінаційного процесу: 1 – гідратація, 2 – хімічна нейтралізація, 3 – адсорбційне очищення, 4 – вінтеризація, 5 – дезодорація. Як службові стадії використовуються осушення та фільтрація олії. Не менш поширеною є послідовність таких стадій : 1 – ретельна гідратація, 2 – адсорбційне очищення, 3 – вінтеризація, 4 – дезодорація, яка дозволяє вилучити жирні кислоти (фізична рафінація).

4.1.3.2 Гідратація

Гідратація – це перша операція процесу рафінації олій. Цей процес дозволяє як вилучити фосфоліпіди з олії, так і одержати цінний харчовий продукт з поверхнево-активними властивостями. Найпоширенішими продуктами з високим вмістом фосфоліпідів є стандартний рідкий лецитин із вмістом власне фосфоліпідів більше ніж 60 % і стандартний порошкоподібний лецитин (фосфоліпідів ≥ 97 %). Хоча власне фосфоліпіди, що містяться в оліях, є вельми корисними, їх вилучають з олій, оскільки вони сильно утруднюють або роблять неможливими наступні стадії рафінації олій.

Сам процес гідратації олій має велику кількість різновидів. Різниця у проведенні процесу полягає переважно у використанні в процесі гідратації великої кількості водних розчинів гідротропних агентів, за допомогою яких відбувається вилучення фосфоліпідів з олії. До таких агентів належать різноманітні органічні (насамперед харчові) кислоти чи їх ефективні суміші. Крім кислотних компонентів досить широко використовують і лужні компоненти. За допомогою таких водних розчинів переважна кількість фосфоліпідів потрапляє у воду, а потім відокремлюється від олій

шляхом відстоювання або центрифугування (сепарації). Вміст фосфоліпідів в оліях падає з декількох цілих чи десятих відсотка до декількох сотих і навіть тисячних відсотка 0,01...0,005 % у перерахунку на стеароолеолецитин. При цьому водні суспензії окрім власне фосфоліпідів містять у своєму складі більшу чи меншу частку жиру (олії). Велика кількість нових технологічних прийомів стосується одержання окремо жиру та окремо фосфоліпідів із цієї водно-жирової суспензії.

Однією з найостанніших розробок на стадії гідратації олій є та, що використовує новітні ензими. Використання ензимів на стадії гідратації не є новим процесом, але розробки останнього часу, наприклад фірми DSM, дозволяють знизити вміст фосфоліпідів в оліях до значення однієї тисячної відсотка або до таких низьких значень, що їх неможливо визначити за допомогою найсучасніших методів аналізу. Після цього використання фізичної рафінації, за ствердженням фірм, що пропонують цей процес, дозволяє одержати найменші відходи та втрати.

4.1.3.3 Хімічна нейтралізація жирів

У технології рафінації жирів і олій як найпоширенішого процесу в Україні особливе місце займає стадія нейтралізації, що здійснюється з метою видалення жирних кислот, присутність яких знижує харчову цінність олій та жирів і ускладнює їхню подальшу переробку. Водночас жирні кислоти мають самостійну цінність як сировина для різних галузей промисловості. Промислові способи лужної нейтралізації, що використовують як нейтралізуючий агент гідроксид натрію, обумовлюють досить високі відходи і втрати нейтрального жиру, які визначаються захопленням нейтрального жиру розчином мила, а також омиленням нейтрального жиру лугом. Науковці та працівники промисловості вже давно стали шукати альтернативу лужній нейтралізації. Досить великого поширення набув спосіб вилучення жирних кислот з жирів за допомогою силікату натрію. При обробці жиру водним розчином силікату натрію жирні кислоти перетворюються на мило, та утворюється хімічно інертний синтетичний адсорбент, що являє собою аморфний діоксид кремнію зі спорідненістю до полярних забруднюючих жири домішок. При цьому варіанті застосування силікатів

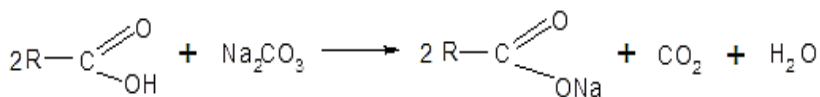
відбувається 80 %-ве скорочення витрати вибільних глин. Процес використання силікату натрію замість гідроокису натрію при хімічній рафінації можна віднести до перспективних методів нейтралізації жирних кислот. Спрощено реакція протікає за такою схемою:



Використання як лужного агента розчину силікату натрію дозволяє практично повністю вилучити омилення нейтрального жиру [6].

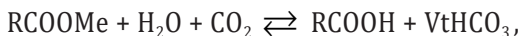
Крім цього, в Україні створена нова безвідходна технологія, яка цілком на рівних конкурує з наведеною вище фізичною рафінацією і забезпечує одержання високоякісної нейтралізованої олії та жирних кислот. Це технологія нейтралізації жирів водно-спиртовими розчинами карбонатів лужних металів. Переваги такого агента: він дешевший і безпечніший у порівнянні з лугами, під час реакції не відбувається омилення нейтрального жиру та емульгування. На основі технології нейтралізації олії водно-спиртовими розчинами карбонатів калію чи натрію створена безвідходна технологія нейтралізації жирів. Це дозволяє ефективно переробляти сировину, і крім олії (чи жирів), одержувати жирні кислоти, які є товарним продуктом, а також зменшити негативний вплив на екологічні системи. Відомо, що захоплення нейтрального жиру в соапсток на стадії нейтралізації жирних кислот відбувається через поверхнево-активні властивості мильних розчинів. Якщо як розчинник для лужного агента застосовувати не воду, а водний розчин етилового спирту (50–60 % по спирту) [7], то мило практично не проявляє поверхнево-активних властивостей і під час реакції нейтралізації жирних кислот не відбувається емульгування жирів. При цьому поділ жиру і соапстоку відбувається набагато легше. Однак наявність спирту в розчиннику трохи підсилює швидкість реакції омилення нейтрального жиру, і потрібно знижувати температуру нейтралізації. Нейтралізацію водно-етанольним розчином карбонату натрію з невеликим надлишком лужного агенту проводили в соняшниковій олії з початковим кислотним числом 3,2 мг КОН/г. При проведенні досліду

зареакцією, наведеною нижче, отримали значення кислотного числа 0,14...0,17 мг КОН/г, що відповідає нормативним значенням.



У результаті нейтралізації олії утворюється соапсток. В останньому випадку (при нейтралізації водно-етанольним розчином) утворюється саме істинний розчин мила. Зазвичай у разі використання традиційної схеми нейтралізації соапсток обробляють розчином сульфатної кислоти для відокремлення жирової фази від водної.

Альтернативним способом переробки соапстоку може бути спосіб одержання жирних кислот із соапстоку шляхом розкладання мил жирних кислот під дією діоксиду вуглецю. Розкладання лужних мил жирних кислот під дією діоксиду вуглецю відбувається за схемою:



де Me – калій або натрій.

Розкладення мил жирних кислот проводили в реакторі, тиск у якому створювався діоксидом вуглецю. Реакційну суміш дуже ретельно перемішували. Після закінчення реакції реакційну масу розділяли відстоюванням. З огляду на те, що при барботуванні діоксиду вуглецю через водний розчин мила розкладання соапстоку протікає за рахунок розчиненої вуглекислоти і залежить від тиску діоксиду вуглецю, температури і концентрації водного розчину мила, досліджено зміну глибини розкладення водного розчину мила від зазначених параметрів.

Залежність глибини розкладення водного розчину мила від тиску діоксиду вуглецю наведено на рис. 4.1.

З одержаних результатів (рис. 4.1) можна зробити висновок, що доцільно проводити розкладання соапстоку під тиском діоксиду вуглецю 20–40 атм (і навіть трохи більше). За таким тиском досягається максимальна глибина розкладання 95...97 % (40 атм), 98...99 % (50 атм) та 92...94 % (20 атм). З пониженням тиску діоксиду вуглецю при тих же значеннях концентрації мила та температури глибина розкладання мильних розчинів зменшується, найвірогідніше, унаслідок утворення кислих мил.

З інших результатів встановлено, що максимальна глибина розкладання натрієвих і калієвих солей жирних кислот досягається при розкладенні мильного водного розчину концентрацією 10 %, а температура такого розкладання мила має бути приблизно 20 °С. З підвищенням концентрації мильного водного розчину (понад 10 %) збільшується в'язкість розчину, тому здійснення процесу розкладання ускладнюється внаслідок дифузійних перешкод, що не дозволяють підвести вуглекислоту до молекул мила і не дають відшаруватися кислому милу. З підвищенням температури процесу зменшується розчинність діоксиду вуглецю у водному розчині і глибина реакції зменшується.

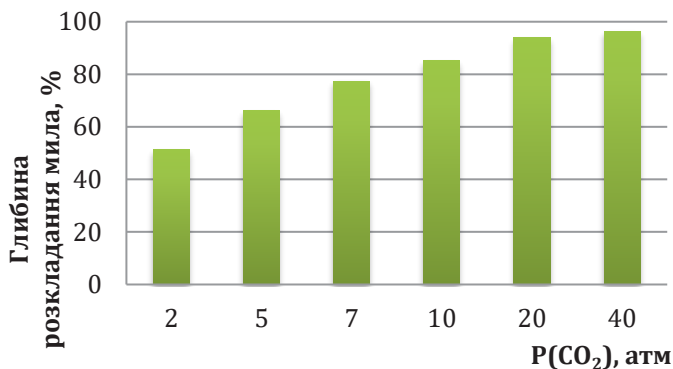


Рисунок 4.1 – Залежність глибини розкладання натрієвих солей жирних кислот (мила) від тиску діоксиду вуглецю

Важливою перевагою цього способу є зменшення втрат нейтрального жиру та високий вихід жирних кислот. Цей технологічний прийом дозволяє зменшити шкідливий вплив відходів виробництва на навколишнє середовище та підвищити рентабельність процесу загалом.

4.1.3.4 Адсорбційне очищення

Останнім часом на стадії адсорбційного очищення (відбілення) відбулося не надто багато змін. До цих змін належать такі. По-перше, змінився склад сорбентів. До складу сорбентів увійшли та використовуються більшістю підприємств спеціальні сорти

активованого вугілля. Необхідність використання активованого вугілля пов'язана з тим, що у складі олій виявили наднормативну кількість ПАВ – поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Найнадійнішим способом вилучити ПАВ з олій виявилось використання активованого вугілля.

Ще однією зміною при проведенні операції адсорбційного очищення можна вважати двократне використання порції сорбенту. Цей технологічний прийом базується на дослідженнях, які виявили, що при однократному використанні сорбенту його активність використовується лише на ~60 %. Тому доцільно було використовувати відпрацьований адсорбент повторно, при контакті зі свіжою олією, а для частково відбіленої олії застосовувати свіжий сорбент. Використання такого технологічного прийому дозволяє зменшити втрати сорбенту на ~30 % і зменшити втрати олії з відпрацьованим сорбентом на той же відсоток.

4.1.3.5 Вiнтеризацiя олiї (виморожування воскiв)

При проведенні цієї технологічної операції найбільш суттєвим оновленням можна вважати можливість, що з'явилась останнім часом, – багаторазово використовувати порошок, який під час вiнтеризацiї виконує роль зародкiв кристалiзацiї, а пiд час вiддiлення воску вiд олiї фiльтруванням виконує роль фiльтр-порошку. Завдяки цьому новому технологiчному прийому також виникла можливість одержувати соняшниковий вiск i повертати олю у виробництво. Вiск є цiнною сировиною для промисловостi, вiн з успіхом застосовується в косметичi та технiцi. Вiдпрацьований (зажирений) фiльтр-порошок (найчастiше це перлiт) мiстить 50...60 % олiї в сумiшi з воском. Його можна регенерувати, одержавши шляхом екстракцiї органiчними розчинниками регенерований порошок, олю i вiск. Вихiд лiпидiв з вiдпрацьованого фiльтрувального порошку пiд час екстрагування гексаном та сивушною олюю сягає 96...98 %. Екстрагування вiдбувається при кипiннi розчинника у три ступенi зi спiввiдношенням зажирений перлiт : розчинник як 1 : 4. Потiм потрiбно вилучити вiск з розчину олiї i воску в органiчному розчиннику, для чого цей розчин охолоджували, а кристали воску вiдфiльтровували. Пiсля проведення численних експериментiв можна зробити висновок про можливість

проведення кристалізації восків з місцели з виходом восків ~92 % і ~98,5 % відповідно для гексану і сивушної олії.

Після вилучення ліпідів з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням отриманий регенований фільтрувальний порошок із залишковою олійністю < 2 % придатний до наступного використання і не призводить до збільшення кисневмісних речовин (ПЧ, КЧ) у соняшниковій олії.

Хроматографічними дослідженнями встановлено, що склад одержаних восків після вилучення з відпрацьованого фільтрувального порошку екстрагуванням і кристалізацією з гексану та сивушної олії змінюється незначно. Порівняльна характеристика якісних показників восків, отриманих кристалізацією з розчину гексану і сивушної олії, з промисловими аналогами представлена в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Порівняльна характеристика якісних показників восків, отриманих виморожуванням з розчину гексану і сивушної олії, з промисловими аналогами

Показники	Воски, вилучені гексаном	Воски, вилучені сивушною олією	Бджолиний віск	Віск, отриманий з лузги насіння соняшника
Кислотне число, мг КОН/г	7	10	17...21	2...17
Число омилення, мг КОН/г	109	112	85...101	100...117
Ефірне число, мг КОН/г	102	107	71...83	98...107
Йодне число, г йоду в 100 г воску	8	15	9...20	110...124
Температура плавлення, °С	79,2	73,5	63...69	65...70
Температура кристалізації, °С	72,9	70,2	60...63	70...73

Можна стверджувати, що наведений технологічний прийом дозволяє знизити втрати олії і зменшити витрати фільтрувального порошку в процесі рафінування, а також отримати товарний продукт – цінний соняшниковий віск.

4.1.3.6 Дезодорація

На стадії дезодорації змін, які б принципово переінакшували сутність процесу, останнім часом не відбувалось. Якщо говорити про тенденції, то вони спрямовані на зниження температури дезодорації (без зниження якості олій та жирів), на зменшення витрат гострої пари, що можливо за рахунок зменшення остатнього тиску в апараті.

Щодо цих тенденцій, то окрім економічних чинників, велике значення має підвищення безпечності дезодорованих олій (жирів). Річ у тім, що останнім часом (приблизно 10 років) у жирах виявили такі небезпечні речовини, як 3-МСПД-естери та естери гліцеролу. Ці речовини дуже небезпечні навіть у кількостях 2...5 мікрограм на кг. 3-МСПД – це монохлорпропандіол, а гліцидол – це епоксіпропанол. 3-МСПД-естери утворюються при підвищених температурах понад 170...180 °С з діацилгліцеролів (а саме такі температури й потрібні при дезодорації) і хлорвмісних продуктів (та, можливо, іонів хлору), які в незначних кількостях містяться в жирі і в гострій парі. Гліцидол утворюється при тих же температурах з моноацилгліцеролів, які завжди в певній кількості присутні в жирах. Боротьба з цими отруйними речовинами ведеться комплексно, шляхом зниження концентрації моно- та діацилгліцеролів у вихідній жировій сировині шляхом використання в адсорбентах менш кислих речовин та пониженням температури в дезодораторах. Більшість олієжирових підприємств (особливо в Західній Європі та в Північній Америці) випускає жирову продукцію, яка відповідає встановленим нормам по вмісту 3-МСПД-естерів та естерів гліцидолу. Великі підприємства України теж випускають безпечну жирову продукцію.

4.1.4 Переробка жирів

При переробці жирів з метою одержання маргаринів, кулінарних, кондитерських жирів та жирів для молочної промисловості велику роль відіграють процеси гідрогенізації та переетерифікування

жирів. Уже декілька років в більшості розвинутих країн світу нормується вміст транс-ізомерів у жирах. Транс-ізомерні жири утворюються переважно при гідрогенізації жирів. Тому процес гідрогенізації значно втратив свою популярність. Цей процес небезпечний у варіанті повної гідрогенізації олій (до йодного числа, близького до нуля). Такий жир має дуже високу температуру плавлення, він занадто твердий і не може засвоюватись організмом людини. Потім такий повністю гідрогенізований жир може бути використаний у харчових цілях тільки після його переетерифікування з рідкими оліями.

Щодо процесу переетерифікування, то він зазнав певних змін. Ці зміни стосуються вдосконалення процесу переетерифікування шляхом використання більш безпечного (та більш дешевого) каталізатора. Удосконалення технології переетерифікування олій та жирів забезпечує покращення якості, розширення асортименту та підвищення харчової цінності жирових продуктів. Переетерифікування дозволяє отримувати різноманітні за фізико-хімічними властивостями жири та жирові продукти, використовуючи обмежений набір жирової сировини: природні та модифіковані рослинні олії, тваринні жири. Такі методи модифікації природних жирів та олій, як змішування, фракціювання, гідрування, полягають в тому, що одночасно тією чи іншою мірою змінюється жирнокислотний та триацилгліцерольний склад цих жирів. Модифікація олій та жирів методом низькотемпературного каталітичного переетерифікування відрізняється від наведених вище технологій тим, що не впливає на ступінь перетворення жирних кислот та не викликає їхньої ізомеризації, повністю зберігаючи жирнокислотний склад початкового жиру. Під час хімічного переетерифікування олій та жирів як каталізатори найбільш поширено використовуються алкоксиди (метилат чи етилат натрію), які є дуже реакційноздатними та вибухо-, пожежонебезпечними речовинами, що під час зберігання безповоротно втрачають свою каталітичну активність і не піддаються регенеруванню. В Україні такі каталізатори не виробляють.

Отже, впровадження нового каталізатора переетерифікування жирів, який можна одержувати та регенерувати в умовах

вітчизняних олійножирових підприємств, є новим для вітчизняних підприємств технологічним прийомом.

Для того щоб контролювати повноту протікання процесу переетерифікування без використання коштовних приладів, було встановлено залежність між повнотою перебігу процесу переетерифікування та температурою плавлення вихідного жиру (або суміші жирів). Як сировину використали такі олії: олія пальмова рафінована вибілена дезодорована, олеїн пальмовий рафінований вибілений дезодорований, стеарин пальмовий рафінований вибілений дезодорований. З кожним зразком проведено переетерифікування у присутності метилату натрію за таких умов: тривалість 1,5 год, температура 115 °С, концентрація каталізатора 0,1 % у перерахунку на метал. Значення температур плавлення початкових та переетерифікованих олій наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Значення температур плавлення початкових та переетерифікованих олій

Олія	Значення температур плавлення, °С		Різниця в температурах плавлення початкової та переетерифікованої олії, °С
	Початкових олій	Переетерифікованих олій	
1. Олія пальмова	38,8	40,5	1,7
2. Олеїн пальмовий	22,2	35,2	13,0
3. Стеарин пальмовий	53,1	52,5	0,6

Дослідження температур плавлення початкових та переетерифікованих олій показали, що цей параметр у випадку олії пальмової та стеарину пальмового змінюється незначно, у випадку олеїну пальмового спостерігається значне підвищення температури плавлення. Контролювання зміни температури плавлення пальмового олеїну дозволяє оцінювати ефективність проведення та повноту перебігу переетерифікування. Отже, пальмовий олеїн використано як тестовий жир у подальших дослідженнях.

Для підтвердження ефективності проведення переетерифікування визначено триацилгліцерольний склад початкових та переетерифікованих зразків олії пальмової та олеїну пальмового, розраховано максимальну похибку вимірювання вмісту триацилгліцеролів, розраховано статистично рівноважний триацилгліцерольний склад кожного із зразків.

Аналізуванням одержаних даних встановлено, що в цих зразках олій спостерігається наближення триацилгліцерольного складу переетерифікованих олій до статистично рівноважного, що у випадку пальмового олеїну супроводжується значним підвищенням температури плавлення.

Установлено, що різниця температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну становить 12...14 °С.

Експериментальним дослідженням було підтверджено одержання та встановлення каталітичної активності гліцератів калію та натрію, отриманих на основі водних розчинів гідроксиду калію чи натрію та гліцерину. Як показник ефективності проведення переетерифікування використано температуру плавлення пальмового олеїну. У табл. 4.3 наведено температури плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну.

Таблиця 4.3 – Температура плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну

Пальмовий олеїн	Початковий	Переетерифікований у присутності гліцерату калію	Переетерифікований у присутності гліцерату натрію
Температура плавлення, °С	22,4	38,4	38,7

Як показали дослідження активності гліцератів калію та натрію, значення температур плавлення пальмового олеїну після переетерифікування з кожним з каталізаторів є близькими, отже, гліцерати калію та натрію є однаково активними каталізаторами переетерифікування, але одержання гліцерату калію є більш технологічним у промислових умовах. Для подальших досліджень як сировину для одержання каталізатора використано гідроксид калію у вигляді водного розчину (концентрація 51,6%). Умови

отримання каталізатора: температура 145 °С, тривалість 4 год, за умови постійного перемішування. Проведено дослідження щодо порівняння каталітичної активності гліцерату калію та промислового каталізатора – метилату натрію. За даними газохроматографічного аналізу встановлено, що в результаті переетерифікування пальмового олеїну як у присутності метилату натрію, так і гліцерату калію відбувається зміна триацилгліцерольного складу. Але у разі використання як каталізатора гліцерату калію триацилгліцерольний склад переетерифікованого пальмового олеїну є більш наближеним до статистично рівноважного триацилгліцерольного складу, ніж у разі використання метилату натрію. Отже, гліцерат калію є активнішим каталізатором переетерифікування, ніж метилат натрію.

Одним із труднощів, пов'язаних з використанням найбільш поширених каталізаторів переетерифікування – метилату та етилату натрію – є висока реакційна здатність та руйнування цих речовин унаслідок взаємодії з діоксидом вуглецю, вологою, киснем повітря, діоксидом сірки та сірководнем, унаслідок чого вони безповоротно втрачають свою каталітичну активність.

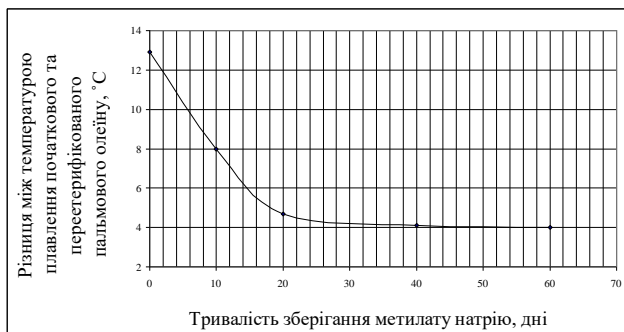
Досліджено втрату каталітичної активності метилату натрію та гліцерату калію під час зберігання. Каталізатори зберігалися в лабораторних умовах за температури 18...23 °С та відносної вологості повітря 45...60 %. Втрата активності контролювалася за зниженням різниці температур плавлення початкового та вихідного пальмового олеїну. На рис. 4.3 наведено залежність різниці температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну від тривалості зберігання каталізаторів метилату натрію (а) та гліцерату калію (б) у лабораторних умовах.

За попередніми дослідженнями встановлено, що переетерифікованим можна вважати пальмовий олеїн, температура плавлення якого зросла на 12 °С. Аналіз графічних даних (рис. 4.2) свідчить, що метилат натрію є активним протягом 2 днів, а гліцерат калію зберігає каталітичну активність протягом 3,5 міс.

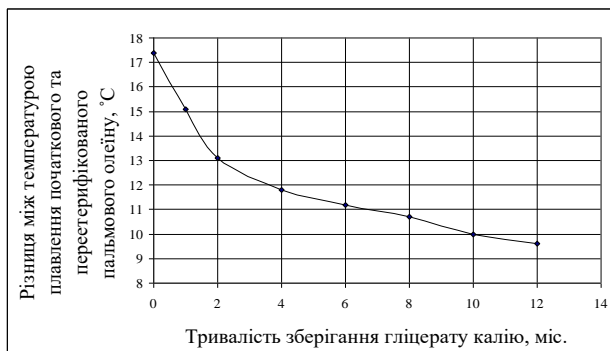
Під час зберігання метилат та етилат натрію втрачають каталітичну активність безповоротно, під дією вологи ці речовини розкладаються на спирт (метанол та етанол), який є леткою речовиною, та гідроксид натрію. Для встановлення можливості регенерування гліцерату калію

після втрати активності його піддавали термічній обробці за умов, які використовувались під час отримання каталізатора.

У табл. 4.4 наведено результати щодо температури плавлення початкового пальмового олеїну, а також після переетерифікування зі свіжоодержаним та регенованим каталізатором. Дані таблиці доводять можливість регенування каталізатора гліцерату калію з практично повним відновленням його активності.



а



б

Рисунок 4.2 – Залежність різниці температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну від тривалості зберігання каталізаторів: метилату натрію (а) та гліцерату калію (б)

Таблиця 4.4 – Температури плавлення початкового пальмового олеїну після переетерифікування зі свіжоодержаним та регенованим каталізатором

Пальмовий олеїн	Початковий	Переетерифікований у присутності свіжоодержаного гліцерату калію	Переетерифікований у присутності регенованого гліцерату калію
Температура плавлення, °С	22,4	39,8	39,1

До фізико-хімічних показників жирів, що піддаються переетерифікуванню в промисловості, висуваються особливі вимоги. Найбільш активними речовинами, що руйнують лужні каталізатори, є вода, жирні кислоти та пероксиди. Для жирів, що направляються на переетерифікування, рекомендований вміст вологи та летких речовин складає < 0,015 %, вільних жирних кислот < 0,05 %, значення пероксидного числа < 0,25 ½ O ммоль/кг. Наявність вологи спричиняє найбільші втрати каталізатора. Для встановлення залежності каталітичної активності гліцерату калію від якості початкової сировини досліджено вплив вмісту вологи та значення кислотного числа на різницю температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну. Результати дослідження наведено на рис. 4.3.

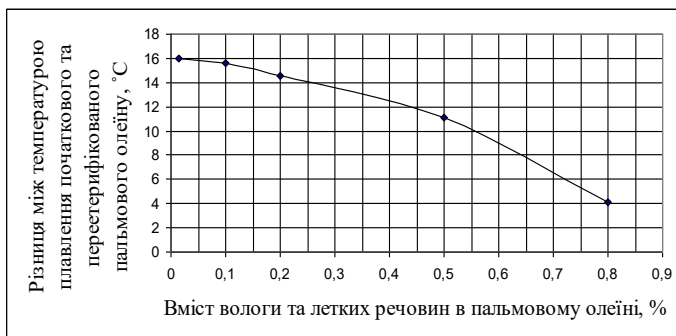


Рисунок 4.3.– Залежність різниці температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну від вмісту вологи та летких речовин

Аналіз результатів експерименту показав, що різниця між температурами плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну 12 °С спостерігається за умови вмісту вологи – 0,44 % та значення кислотного числа – 0,26 мг КОН/г. Для пальмового олеїну рафінованого вибіленого дезодорованого згідно з ДСТУ-4438 вміст вологи та летких речовин має складати не більше 0,1 %, кислотне число – не більше 0,2 мг КОН/г. Це свідчить про можливість використання гліцерату калію як катализатора для жирової сировини, що відповідає вимогам стандарту, без застосування додаткової обробки (глибокого сушіння та спеціальної лужної нейтралізації вільних жирних кислот).

Установлено, що під час зберігання в негерметичній тарі розробленого катализатора гліцерату калію каталітична активність його зберігається протягом 3,5 міс. Доведено можливість регенерування гліцерату калію з відновленням його властивостей. Отже, є можливість зниження собівартості переетерифікованих жирів під час використання гліцератів лужних металів за рахунок спрощення умов зберігання та тривалого терміну збереження каталітичної активності.

Технологія переетерифікування з використанням нового катализатора з успіхом застосовується на підприємстві середньої потужності.

4.1.5 Нові технологічні прийоми в одержанні найпоширеніших харчових ПАР

У виробництві емульсійних жирових продуктів, насамперед маргаринів, кондитерських кремів та інших водно-жирових продуктів, велику роль відіграють емульгатори. Серед емульгаторів найбільш поширені в харчових емульсіях – це моноацилгліцероли. Традиційний метод одержання моноацилгліцеролів полягає в гліцеролізі олій чи жирів з наступною молекулярною дистиляцією для виділення продукту. Лактиловані моно-, діацилгліцероли у промисловості одержують етерифікацією дистильованих моноацилгліцеролів молочною кислотою. Полігліцероли та їхні ефіри виготовляють поліконденсацією гліцеролу з переетерифікацією очищеного продукту з жирами або етерифікацією жирними кислотами. Зазначені технології є трудомісткими, енергоємними і мають складне апаратне оформлення.

Варто зазначити, що на сьогодні в Україні підприємства олійно-жирової та інших галузей харчової промисловості майже не виготовляють харчові поверхнево-активні речовини самостійно в промислових обсягах, а змушені закупляти імпортні аналоги за високою ціною. Уже досить давно запропоновано технологію одержання моноацилгліцеролів концентрацією ~ 95 % двостадійним алкоголізом: перша стадія – етаноліз триацилгліцеролів, друга – гліцероліз етилових ефірів жирних кислот. Перевага цього методу у відсутності стадії молекулярної дистиляції для виділення цільового продукту, як це передбачено відомими технологіями.

У харчовій промисловості переважно використовують моноацилгліцероли насиченого типу, тому як сировину для розробки нової технології було обрано жир насиченого типу, а саме глибокогідрований жир.

Залежності зміни компонентного складу реакційних мас у ході реакцій етанолізу та гліцеролізу визначено на газовому хроматографі Hewlett Packard HP-6890. Одержані дані наведено на рис. 4.4. і 4.5.

Дані, наведені на рис. 4.5, доводять можливість одержання двостадійним алкоголізом продукту, концентрація моноацилгліцеролів у якому сягає 95 % без молекулярної дистиляції.

Глибина алкоголізу залежить від цілої низки факторів, а саме: молекулярної маси алканолу і ацилгліцеролів, температури, співвідношення реагентів, природи каталізатора і т. д.

Каталізаторами реакції виступають нехарчові кислоти чи луги. Через це кінцевий продукт необхідно очищати від каталізатора. Тому інтерес викликає можливість використання як каталізаторів харчових кислот, наприклад, лимонної або кислоти, від якої легко позбавитись при очищенні продуктів (адипінової). Експериментально досліджено можливість використання лимонної та адипінової кислот як каталізаторів алкоголізу в порівнянні з відомим каталізатором – алкілбензол-сульфо кислотою.

Установлено, що ефективність каталізаторів зменшується в ряду:

алкілбензолсульфо кислота > адипінова кислота > лимонна кислота.

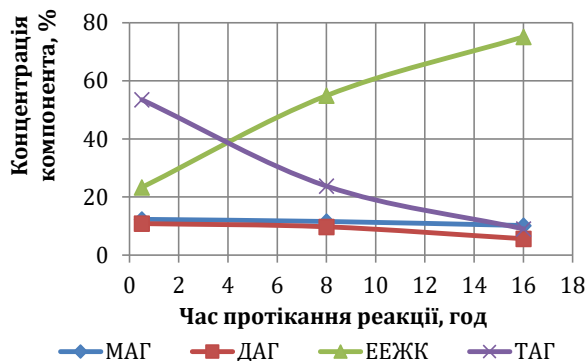


Рисунок 4.4 – Графік залежності компонентного складу реакційної суміші від часу перебігу етанолізу триацилгліцеролів

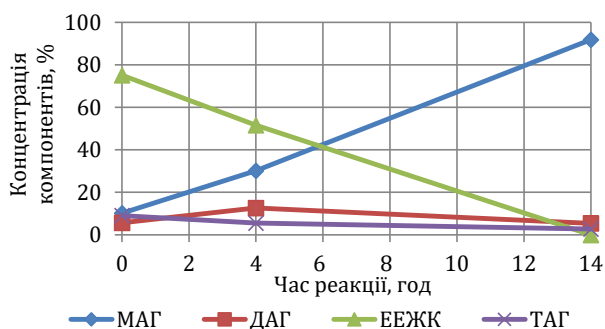


Рисунок 4.5 – Графік залежності компонентного складу реакційної суміші від часу перебігу гліцеролізу етилових ефірів жирних кислот

На основі експериментальних результатів і даних, отриманих за статистичними моделями, встановлено, що для одержання продукту з концентрацією моноацилгліцеролів $\sim 95\%$ необхідно підтримувати такі умови: на першій стадії – етанолізу жиру: температура $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, мольне співвідношення жир : етанол = 1 : 15, час проведення реакції 4 год; на другій стадії – гліцеролізу етилових ефірів жирних кислот: температура $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, час проведення реакції 14 год, турбулентний режим перемішування.

Проведено оцінку поверхнево-активних властивостей моноацилгліцеролів, синтезованих двохстадійним алкоголізом. Доведено, що одержані моноацилгліцероли зменшують міжфазний натяг на границі розподілу олія – вода, тобто виявляють поверхневу активність (рис. 4.6).

Оскільки одержані моноацилгліцероли знижують міжфазний натяг, то здатні давати стійкі тонкодисперсні емульсії. Досліджено вплив концентрації поверхнево-активної речовини на стійкість емульсії в порівнянні з промисловим емульгатором (рис. 4.7).

Дані, наведені на рис. 4.7, підтверджують, що одержаний продукт утворює емульсії високої стійкості в усьому діапазоні досліджених концентрацій у порівнянні з промисловим емульгатором.

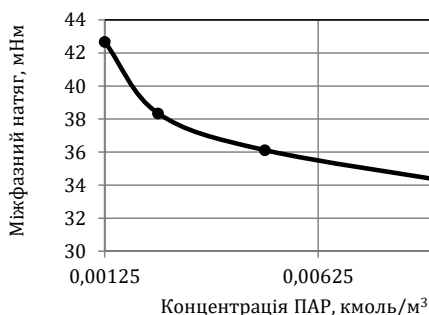


Рисунок 4.6 – Зміни міжфазного натягу в системі олія – вода залежно від концентрації моноацилгліцеролів

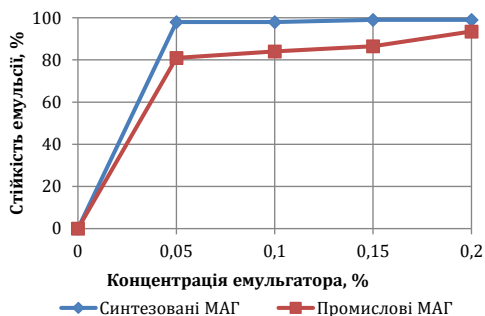


Рисунок 4.7 – Зміни міжфазного натягу в системі олія – вода залежно від концентрації моноацилгліцеролів

Запропоновано також технологію одержання харчових поверхнево-активних речовин, що являють собою похідні моно-, діацилгліцеролів, у молекулах яких вільні гідроксильні групи етерифіковані молочною кислотою.

Технологія містить дві стадії. На першій стадії здійснено етерифікацію гліцеролу молочною кислотою. Потім проведено переетерифікацію одержаного продукту з харчовим високонасиченим жиром.

Етерифікацію гліцеролу молочною кислотою проведено в середовищі розчинника, який використано для видалення реакційної води, що сприяє підвищенню виходу цільового продукту. Позаяк у ході реакції молочна кислота витрачається на утворення естерів, повноту проходження реакції оцінено по кислотному та ефірному числах (рис. 4.8 та 4.9).

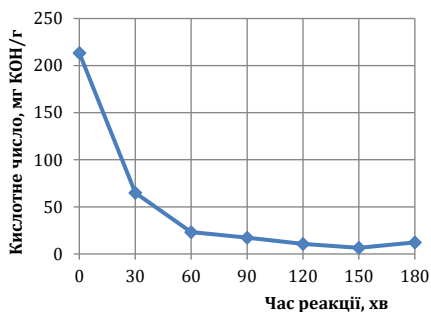


Рисунок 4.8 – Графік залежності кислотного числа від часу протікання реакції ($t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

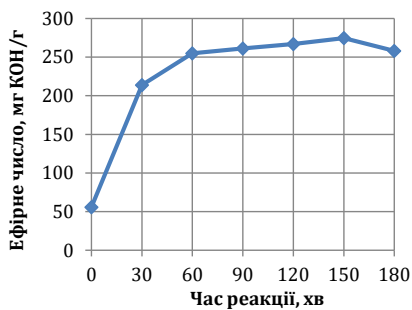


Рисунок 4.9 – Графік залежності ефірного числа від часу протікання реакції ($t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Установлено, що раціонально проводити реакцію етерифікації гліцеролу молочною кислотою при температурі 70 °С у середовищі розчинника – циклогексану протягом 150 хв.

Одержану реакційну масу після відгону розчинника використано на другій стадії як сировину для переетерифікації з високо-насиченим жиром. Повноту проходження реакції опосередковано визначено за стійкістю емульсії для системи вода – соняшникова олія – емульгатор. Як емульгатор використано одержаний продукт.

Дані залежності стійкості емульсії від часу проведення реакції переетерифікації наведено на рис. 4.10.

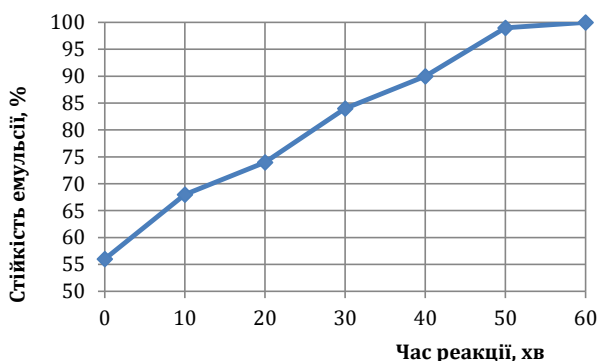


Рисунок 4.10 – Графік залежності стійкості емульсії від часу протікання реакції переетерифікації

Отже, запропоновано і перевірено в промислових умовах технологію лактилованих моно-, діацилгліцеролів переетерифікацією ефірів гліцеролу і молочної кислоти з триацилгліцерилами.

З огляду на викладене можна констатувати, що наведені нові технологічні прийоми (більшість з яких поки не знайшла втілення у промисловості) можуть бути успішно реалізованими і забезпечать промисловості України місце серед розвинутих країн світу (стосовно олієжирової промисловості).

4.2 Питання безпеки і раціоналізації

Останнім часом велика увага приділяється раціоналізації і безпеці харчування, зокрема жировому компоненту раціону. З харчовими жирами в організм надходить низка біологічно активних речовин: жиророзчинні вітаміни А, Д, Е, К, фосфоліпіди, поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК), стерини тощо.

Головні представники ПНЖК – омега-3 (докозагексаєнова, альфа-ліноленова, ейкозапентаєнова кислоти) і омега-6 (арахідонова, ліолева кислоти). Головна функція ПНЖК полягає в підтримці функціонування клітинних мембран, мієлінових оболонок органів, трансмембранних іонних каналів, сполучної тканини [6].

Важлива фізіологічна роль ПНЖК була встановлена в 1929 р. У піддослідних тварин при нестачі або відсутності їх у раціоні харчування вповільнювався ріст, порушувався водний обмін, спостерігалися зміни в шкірі, нирках, сечоводах, підвищувалася чутливість до холоду та інфекцій. Аналогічно на нестачу чи відсутність цих кислот у раціоні харчування реагує організм людини. Введення в раціон ПНЖК (5...10 г, що забезпечується 20...30 грамами рослинних олій) усували зазначені вище несприятливі зміни в організмі [7].

Ці висновки підтверджуються і в сучасних джерелах. Виявлений такий позитивний вплив ПНЖК на організм людини:

- у печінці відбувається синтез низькоплавких ефірів холестерину, які легко виводяться з організму;
- підвищується еластичність і знижується проникність стінок кровоносних судин;
- стимулюються захисні механізми організму і, зокрема, підвищується його стійкість до інфекційних захворювань та дії радіації;
- з ПНЖК тканинних фосфоліпідів утворюються клітинні гормони простагландини;
- ейкозапентаєнова і докозагексаєнова кислоти вбудовуються у фосфоліпідний шар клітин, покращуючи їхні функціональні властивості (ферментативну активність, в'язкість оболонки, проникність, електричну збудливість) [6].

Транс-ізомери ПНЖК, їхні суміші із цис-ізомерами, олеїнова і насичені кислоти біологічної активності не мають.

Добова норма ПНЖК варіюється в діапазоні 10...15 грамів. З огляду на те, що есенціальні жири конкурують в організмі, оптимальне співвідношення ліпідів типу омега-6 (ω_6) до омега-3 (ω_3) становить (6...10) : 1. Інакше порушується синтез тригліцеридів. Фізіологічна потреба в ω_6 становить 8...10 грамів на добу, в ω_3 не перевищує 1...2 грами [6].

Основними джерелами ПНЖК в харчуванні людини у нас є рослинні олії, містяться вони і в деяких інших жирах, але в менших кількостях (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Вміст ПНЖК у деяких жирах

Жирині кислоти	Вміст у жирах, %					
	молочному	яловичому	свинячому	баранячому	соняшникової олії	соєвої олії
Лінолева	0,3...3,6	1,0...5,0	2,5...7,8	2,3...3,8	42...66	44...60
Ліноленова	До 0,4	0,5...1,0	1,0...1,5	0,4...0,5	0,5	5...11
Арахідонова	сліди	0,1...0,5	0,5...1,0	0,2...0,3	-	0,9

Через це різні жири характеризуються неоднаковою біологічною цінністю (табл. 4.6).

З урахуванням деяких розбіжностей у рекомендаціях окремих авторів щодо норми рослинних масел у раціоні дорослої людини молодого і середнього віку приймаємо, що для поповнення добової потреби в ПНЖК 5...10 г у ньому має міститися 30 г рослинної олії.

Таблиця 4.6 – Біологічна цінність деяких жирів

Жири	Біологічна цінність в інтернаціональних одиницях
Молочний жир	1,5
Яловичий жир	1,5
Свиняче сало	7,0
Соняшникова олія	55,0
Кукурудзяна олія	56,0
Соєва олія	62,0
Маргарин (жирова основа)	12...20

Таблиця 4.7 – Вміст ПНЖК в 30 г деяких рослинних олій

Олія	Вміст ПНЖК	
	у 100 г	у 30 г
Соняшникова олія	61	18,3
Кукурудзяна олія	52	15,6
Соєва олія	58	17,4
Оливкова олія	7	2,1

З таблиці 4.7 видно, що жодна з олій при внесенні в раціон тільки її не задовольняє формулу здорового харчування. При цьому внесення оливкової олії не забезпечує норму, при внесенні інших олій норма істотно перевищується.

У таблиці 4.8 показано вміст ω -6 і ω -3 жирних кислот у низці олій.

Видно, що внесення в раціон тільки соняшникової або, ба більше, оливкової олії не забезпечує організм кислотами класу ω_3 . Оливкова олія, навіть у кількості 100 г на день, не забезпечить норми і кислот класу ω_6 . Отже, має підтримуватися раціональне співвідношення різних масел, як мінімум двох. З огляду на те, що лляне масло сьогодні в нашій країні широко не виробляється і не вживається в їжу, розрахуємо раціональний вміст у раціоні трьох олій – соєвої, соняшникової та оливкової, зважаючи на необхідність забезпечити в раціоні 9 г ω_6 і 1,5 г ω_3 .

Таблиця 4.8 – Основні джерела ω -6 і ω -3 (відсоток від загальної кількості жиру)

Продукт	Омега-6		Омега-3	
	у 100 г	у 30 г	у 100 г	у 30 г
Лляна олія	14	4,2	58	17,4
Соєва олія	50	15,0	7	2,1
Соняшникова олія	65	19,5	0	0
Оливкова олія	8	2,4	0	0

Оскільки джерелом ω_3 з трьох олій є тільки соєва, що містить 7 г кислот ω_3 в 100 г, 1,5 г цих кислот забезпечать 21,43 г масла. Водночас з ними надійдуть і 10,71 г кислот класу ω_6 , тобто буде забезпечена добова норма поліненасичених жирних кислот

обох класів. Щоб уникнути втрат цих кислот у процесі кулінарної обробки, соєву олію не варто використовувати для смаження будь-яких виробів, а застосовувати в натуральному вигляді. Для смаження можна використовувати залишок 8,57 г (30...21,43 г) у вигляді рафінованої соняшникової олії.

Здійснювався також пошук оптимального співвідношення ω_6 і ω_3 жирних кислот при розробці купажів елітних олій за допомогою комп'ютерних програм. Об'єктами дослідження слугували купажі елітних рослинних олій – сафлорової, гірчичної, ріжикової і олії розторопші. Оптимальним співвідношенням у добовому раціоні ω_6 до ω_3 жирних кислот прийнято – 10:1.

Нехай x – сафлорова олія, y – ріжикова олія, z – олія розторопші, u – гірчична олія (розмірність x, y, z, u – мл). При цьому співвідношення ω_6 / ω_3 для сафлорової олії буде c_x , для ріжикової – c_y , для олії розторопші – c_z , для гірчичної – c_u .

Вміст ω_6 і ω_3 в 1 мл олії і відповідно їхня концентрація відображені в табл. 4.9

Таблиця 4.9 – Вміст ω_6 і ω_3 кислот в 1 мл олії

Сафлорова олія			Рижикова олія			Олія розторопші			Гірчична олія		
$\omega_6, \%$	$\omega_3, \%$	c_x	$\omega_6, \%$	$\omega_3, \%$	c_y	$\omega_6, \%$	$\omega_3, \%$	c_z	$\omega_6, \%$	$\omega_3, \%$	c_u
0,75	0,002	375	0,18	0,38	0,47	0,63	0,03	21	0,15	0,06	2,5

1-й купаж: сафлорова + ріжикова + олія розторопші.

Завдання 1 (1–4):

$$\omega_6 = \frac{\omega_{x6}x + \omega_{y6}y + \omega_{z6}z}{x + y + z} \quad \omega_3 = \frac{\omega_{x3}x + \omega_{y3}y + \omega_{z3}z}{x + y + z} \quad (4.1)$$

$$x + y + z = 100 \quad (4.2)$$

$$9,5 \leq \frac{\omega_{x6}x + \omega_{y6}y + \omega_{z6}z}{\omega_{x3}x + \omega_{y3}y + \omega_{z3}z} \leq 10 \quad (4.3)$$

$$9,5 \leq \frac{75x + 18y + 63z}{0,20x + 38y + 3z} \leq 10 \quad (4.4)$$

Цю нерівність вирішували за допомогою сервісу «Пошук рішення» програми MS Excel, де дані записували в такому порядку (рис. 4.11):

Row	Column	Value	Description
1	B1	75	значение коэффициента при переменной x для W_1
2	B2	18	значение коэффициента при переменной y для W_1
3	B3	63	значение коэффициента при переменной z для W_1
7	B7	10,00	ячейка, содержащая целевую функцию «С=МИКРО(38;52;8+8+14;51)/(С-МИКРО(38;52;7+8+14;51))»
10	B10	9,5	минимальное значение целевой функции
11	B11	10	максимальное значение целевой функции
14	B14	45,9547	блок ячеек B14:B16 с исходными переменными
15	B15	13,0081	
16	B16	41,0372	
1	K1	0,2	значение коэффициента при переменной x для W_1
2	K2	38	значение коэффициента при переменной y для W_1
3	K3	3	значение коэффициента при переменной z для W_1
7	K7	100,00	значение на исходные переменные

Рисунок 4.11 – Алгоритм запису даних для вирішення завдання 1

Спочатку блок осередків B14:B16 із шуканими значеннями змінних x, y, z містить довільні значення. Викликаємо сервіс «Пошук рішення» за допомогою набору команд: Дані-Пошук рішення. Заповнюємо поля «Пошук рішення» так (рис. 4.12):

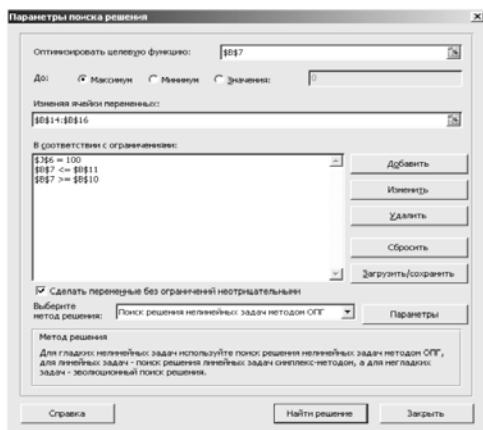


Рисунок 4.12 – Алгоритм заповнення поля «Пошук рішення» для задачі 1

Знаходимо рішення й отримуємо значення змінних у блоці осередків В14 : В16 (табл. 4.10):

Таблиця 4.10 – Рішення нерівності

c = 10		
x	y	z
45,95472	13,00807	41,03721

Перевірка співвідношення ω_6 : ω_3 (5-7):

$$\omega_6 = \frac{75 * 45,95472 + 18 * 13,00807 + 63 * 41,03721}{100} = 62,66093 \quad (4.5)$$

$$\omega_3 = \frac{0,20 * 45,95472 + 38 * 13,00807 + 3 * 41,03721}{100} = 6,266093 \quad (4.6)$$

$$c = \frac{\omega_6}{\omega_3} = \frac{62,66093}{6,266093} = 10 \quad (4.7)$$

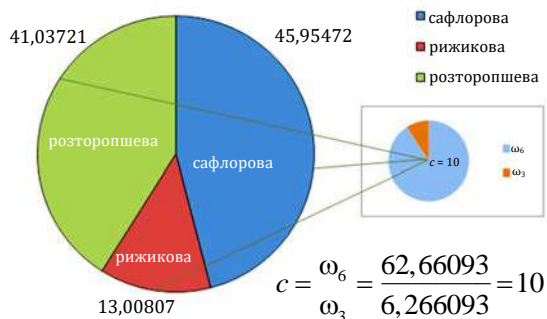


Рисунок 4.13 – Кількісний склад купажу № 1 і його концентрація

Змінюючи початкові значення блоку осередків В14 : В16 із шуканими значеннями змінних x, y, z, отримуємо й інші рішення, наприклад, для купажу № 2 (рис. 4.14).

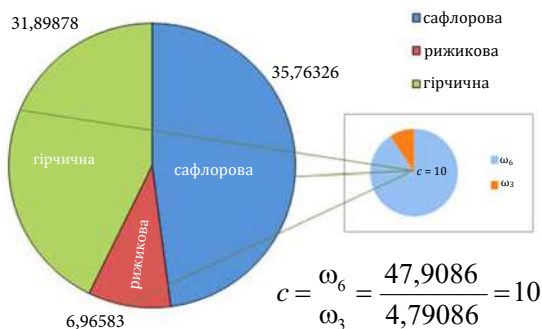


Рисунок 4.14 – Кількісний склад купажу № 2 і його концентрація

3-й купаж: сафлорова + розторопшева + гірчична (рис. 4.15).

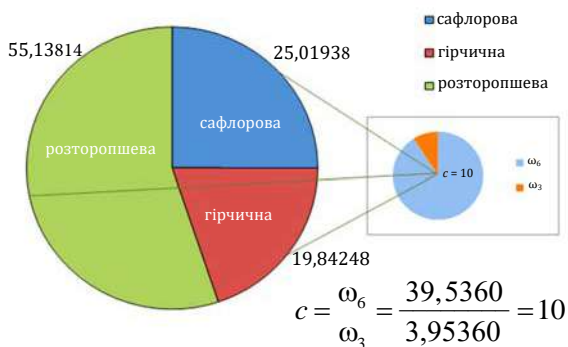


Рисунок 4.15 – Кількісний склад купажу № 3 і його концентрація

Отже, усі розглянуті купажі відповідають оптимальному співвідношенню ω_6 і ω_3 жирних кислот.

Водночас є дослідження, у яких установлена небезпека надмірного споживання таких нутрієнтів, як селен, альфа-токоферол і омега-3 жирні кислоти, що, зокрема, підвищували ризик розвитку онкологічних захворювань передміхурової залози, каротиноїди – рак легенів, а комплексні біологічні активні добавки з антиоксидантами – рак сечового міхура. Безконтрольне застосування

БАД із селеном, альфа-токоферолом і омега-3 жирними кислотами, каротиноїдами та іншими нутрієнтами здатне провокувати утворення пухлин.

Через це багато уваги приділяється контролю безпеки продуктів харчування і, зокрема, безпеки жирового компонента продуктів і кулінарної продукції.

Так, при фритюрному смаженні кулінарних напівфабрикатів фритюр нагрівають до 180 °С. У результаті тривалого нагрівання і впливу вологи, що виділяється з продуктів, у жирах відбуваються значні фізико-хімічні зміни, унаслідок яких утворюються продукти окислення і деструкції жирів. Так, з гліцерину утворюється ненасичений альдегід акролеїн, який подразнює слизові оболонки очей, носа і горла.

Первинними продуктами окислення жирів є перекиси. Перекиси – токсичні для організму, і тому їхня кількість нормується документами про безпеку. Перекиси при потраплянні в організм у великій кількості викликають омертвіння клітин шлунково-кишкового тракту і розвиток ракових клітин.

Вторинні продукти окислення, нерозчинні в петролейному ефірі, мають доведений токсичний ефект та канцерогенну і коканцерогенну дію. Їхня кількість у фритюрних жирах не має перевищувати 1 %.

Число епоксидів не нормується в жодному з нормативно-технічних документів, але в наукових дослідженнях доведено, що ці продукти токсичні. Вони вбудовуються в нуклеотид і змінюють геном організму, тобто є мутагенними продуктами, тому запропоновано враховувати допустимим рівнем вмісту епоксидів 17...24 ммоль/кг (не більше).

Наведені відомості вказують на важливість контролю за вмістом токсичних речовин, що утворюються в жирах у ході технологічних процесів.

Перелік джерел посилання до розділу 4

1. Пат. 27009 Україна, МКИ А 23 L 1/46, С 11 В 1/04. Спосіб одержання ядра соняшникового.

2. Ихно Н. П. Получение пищевого безлузгового ядра из семян подсолнечника / Н. П. Ихно // Хранение и переработка зерна. – Днепропетровск. – 2002. – № 3. – С. 61–64.

3. Перевалов Л. И. Новая технология обрушивания семян подсолнечника / Л. И. Перевалов, Е. Н. Пивень, А. В. Попсуйшапка, С. А. Тесленко // Масложировой комплекс. – 2012. – Т. 36, № 1. – С. 47–49.

4. Taradaichenko M. Optimal Parameters of Sunflower Seeds Dehulling Process with Freezing. / M. Taradaichenko, L. Perevalov, S. Teslenko, I. Pakhomova // Inž. Ap. Chem. – 2013. – Vol. 52, № 4. – P. 374–375.

5. Добрунов Д. Є. Удосконалення технології отримання харчового білка та олії з насіння соняшнику / Д. Є. Добрунов, Л. І. Перевалов, О. М. Пивень // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ», – 2013. – № 55. – С. 113–118.

6. Д. Р. Эрикссон. Практическое руководство по переработке и использованию сои. – М. : Макцентр, 2002. – 659 с.

7. Тютюнников Б. Н. и др. Химия жиров. – М. : Колос, 1992. – 448 с.

8. Waheed A. Effect of interesterified palm and cottonseed oil blends on cookie quality / A. Waheed, G. Rasool, A. Asghar // Agric. Biol. J. N. Am. – 2010. – № 1(3). – P. 402–406.

9. Технологія модифікованих жирів / Ф. Ф. Гладкий, В. К. Тимченко, І. М. Демидов та ін. – Харків : Підручник НТУ «ХПІ», 2014.

10. Козырева В. М. Использование симплекс-метода при купажировании растительных масел с оптимальным жирнокислотным составом / В. М. Козырева, Е. Ю. Вольф, И. В. Симакова, Л. З. Шильман, Е. В. Берднова, В. П. Корсунов, Е. Н. Корсунова, Э. А. Карагулова // Технологии и продукты здорового питания : материалы X международной научно-практической конференции. – Саратов, 2018. – С. 104–111.

11. Шильман Л. З. К вопросу о «формуле жира» в питании / Л. З. Шильман, В. М. Козырева, Е. Ю. Вольф, И. В. Симакова // Технологии и продукты здорового питания : сборник статей XII Национальной научно-практической конференции с международным участием. – Саратов : СГАУ, 2021. – С. 809–816.

12. Вольф Е. Ю. Исследование некоторых показателей безопасности продуктов спортивного питания / Е. Ю. Вольф, И. В. Симакова, Л. З. Шильман, Е. Д. Малышев, А. А. Зинин // Технологии и продукты здорового питания : сборник статей XI Международной научно-практической конф. – Пенза : РИО ПГАУ, 2020. – С. 23–29.

■ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ГАРЯЧИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ СОУСІВ НА ОСНОВІ ОВОЧЕВОЇ СИРОВИНИ

Важливим фактором ефективності функціонування закладів ресторанного господарства (ЗРГ) є впровадження ресурсозберігаючих і конкурентоспроможних технологій, що базуються на використанні напівфабрикатів високого ступеня готовності, які також можуть бути реалізовані і через роздрібну торговельну мережу. Особливу групу продуктів складають соуси. У ЗРГ використовують ексклюзивні підходи для їхнього виготовлення, але виникнення мереж продажу визначили тенденції до впровадження та використання однотипних соусів. Традиційні соуси, такі як кетчупи, майонези, дрсинги, уже не можуть задовольнити потреби ресторанного бізнесу, тому що вони переважно використовуються лише для холодних страв. Асортимент централізовано виготовлених соусів, що використовуються в гарячому вигляді, дуже обмежений і потребує розширення. Це стосується як роздрібно-ї торговельної мережі, так і ЗРГ, де соуси використовуються у технологіях гарячих страв. Пропозиція таких соусів практично відсутня на ринку продукції або представлена тільки напівфабрикатами високого ступеня готовності у вигляді сухих концентратів.

З урахуванням основних тенденцій розвитку продовольчого ринку така ситуація є стримуючим чинником і потребує суттєвого покращення як з погляду асортименту продукції, так і її харчової та біологічної цінності. Аналіз ринку напівфабрикатів показує, що виробництво соусів, які можуть споживатися у гарячому вигляді, та просування їх на продовольчий ринок України стримується недостатнім рівнем фундаментальних та прикладних досліджень, пов'язаних переважно із забезпеченням їхньої колоїдної стабільності при нагріванні. Це зумовлює необхідність проведення наукових та прикладних досліджень, спрямованих на використання та реалізацію функціонально-технологічних властивостей складових рецептурних компонентів – пектинів овочів, білків молочної сировини, бівалентних мінеральних елементів як структуроутворювачів та стабілізаторів соусів.

Головною проблемою для впровадження термостабільних соусів, виготовлених індустріальними методами, є відсутність наукових основ їхнього виробництва. Нині все більшого поширення на ринку набувають емульсійні соуси з низьким вмістом жирової фази. Для стабілізації таких емульсій широко використовуються виділені речовини (пектини, альгінати, камеді, крохмаль). Цей підхід має певні недоліки, сутність яких полягає саме у використанні виділених речовин, що призводить до зниження поживної цінності готової продукції. Реалізація принципів науково обґрунтованого використання сировини, які є носіями функціонально-технологічних компонентів, наприклад, пектинів у складі овочевої сировини, білкових речовин та солей кальцію у складі молочної сировини, з одного боку, підвищує економічну ефективність технологій шляхом зменшення затрат на одержання стабілізаторів, а з іншого – має соціальне значення на підґрунті забезпечення показників якості кінцевого продукту за рахунок можливого регулювання калорійності та поживної цінності соусу.

З урахуванням наведеного можна сформулювати основні принципи створення термостабільних емульсійних соусів та вимоги до їхніх технологічних властивостей. Вони мають:

- містити незамінні нутрієнти;
- вироблятися із районованої в Україні сировини з реалізацією її харчових та функціонально-технологічних властивостей;
- бути агрегативно стабільними під час зберігання та за високих температур, під час розігріву;
- характеризуватися можливістю варіювати рецептурним складом, особливо вмістом жирової фази, у широкому діапазоні і забезпечувати стабільність емульсій за вмісту жиру 15...25 %.

Під час розробки технології термостабільних емульсійних соусів необхідно вирішити низку додаткових завдань, які пов'язані з використанням високих температур під час їхнього виробництва та реалізації, а саме: забезпечити стабільність колоїдного стану рецептурних компонентів соусу, особливо пектинів та білків, схильних до деструкції та термокоагуляції, забезпечити термодинамічну стійкість емульсійних соусів під час підготування до споживання за високих температур (до 100 °C).

На основі сформульованих принципів створення термостабільних емульсійних соусів нами визначено інноваційну стратегію

розробки [1]. Підґрунтям для цього стало те, що на ринку України практично відсутні термостабільні емульсійні соуси, які б могли використовуватися в технології виробництва гарячих закусок, для страв із макаронних виробів, круп та ін. Згідно з принципами інноваційної стратегії стійкість соусів до нагрівання мають забезпечити термостабільні білок-пектинові комплекси. Важливою перевагою запропонованої інноваційної стратегії є використання основних законів термодинаміки щодо речовин, які входять до складу сировини, залученої до виробництва соусів, а саме поняття, що речовини у складі рецептурних інгредієнтів, як правило, перебувають у рівноважному стані та характеризуються низьким потенціалом, тобто вони неактивні. Отже, необхідно забезпечити переведення речовин в активну форму шляхом віддалення системи від стану рівноваги, реалізувати функціонально-технологічні властивості в технологічному процесі утворення прямих емульсій із заданими характеристиками та забезпечити кероване переведення з активного водорозчинного стану у комплекси пектинів овочів та білків молочної сировини, тобто знову перевести в новий рівноважний неактивний стан для забезпечення стабільних властивостей соусів.

Реалізація зазначених принципів можлива лише за обґрунтованого та цілеспрямованого впливу на сировину з метою найбільш повного використання її технологічних властивостей. На основі положень інноваційної стратегії розробки сформульовано робочу гіпотезу, яка полягає в тому, що сумісне використання овочевої сировини як джерела низькоетерифікованих пектинових речовин та молочної сировини як джерела кальцію та білків за умов спрямованого регулювання функціонально-технологічних властивостей – розчинності, здатності до білок-пектинового комплексоутворення та термічної стійкості, поверхневої активності, емульгуючої, комплексоутворюючої здатності її основних складових (пектинових речовин, кальцію, білків) дозволить отримати термостабільні емульсійні соуси.

Із врахуванням загальних принципів отримання емульсійних систем та в межах сформульованої робочої гіпотези, для забезпечення процесів емульгування та стабілізації емульсії важливим є обґрунтування параметрів, які б забезпечували умови існування

пектинів як стабілізаторів та білків як ПАР на стадії емульгування та сумісно виконували роль стабілізаторів після отримання емульсій, що можливо за рахунок їхнього комплексоутворення. Нами запропоновано модель і алгоритм розробки термостабільних емульсійних соусів (рис. 5.1).

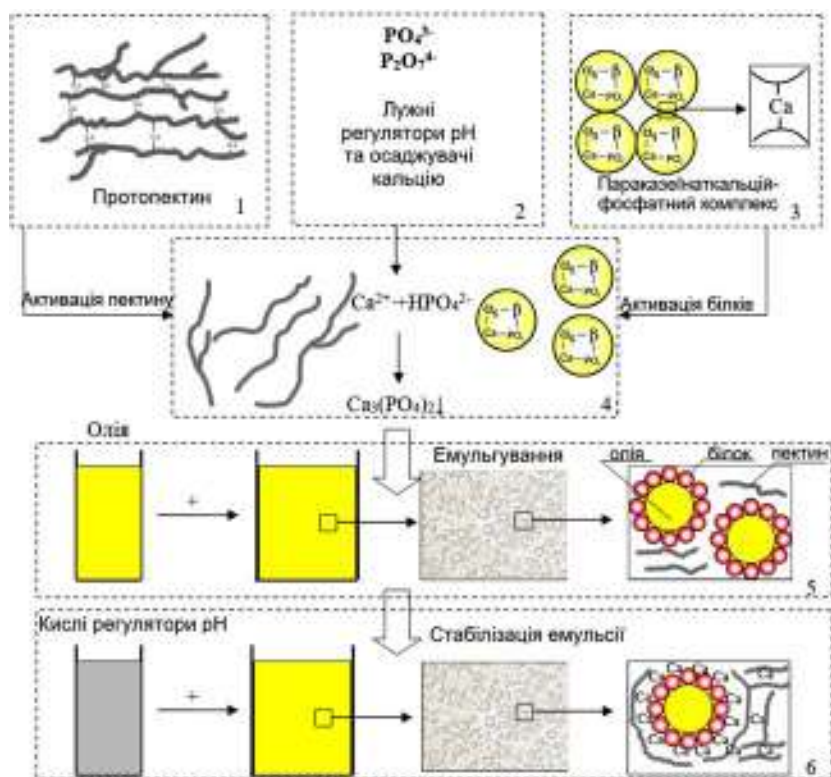


Рисунок 5.1 – Модель інноваційної стратегії розробки термостабільних емульсійних соусів

- 1 – овочева сировина, що містить низькоетерифіковані пектинові речовини; 2 – молочна білоквмісна сировина, білок якої перебуває в комплексі з кальцієм; 3 – лужні регулятори рН та осаджувачі кальцію; 4 – процес переведення в розчинний стан білків та пектинів; 5 – емульгування олії; 6 – введення кислих регуляторів рН або продуктів – носіїв органічних кислот

Овочева сировина, виступаючи джерелом аніонних полісахаридів низькоетерифікованих пектинових речовин, має використовуватися у складі соусів у вигляді пюре, яке відіграє роль дисперсійного середовища соусів. Технологічні властивості овочевої сировини в технології емульсійних соусів необхідно розглядати з позиції реалізації функціональних властивостей пектинових речовин, а саме сприяння емульгуванню на стадії отримання емульсій і втрати розчинності на стадії стабілізації структури соусів. Ефективне емульгування може бути досягнуте, лише коли пектинові речовини знаходяться у вигляді водорозчинного пектину. Це може бути отримано шляхом переведення нерозчинного протопектину у розчинний пектин (рис. 5.1, фрагмент 1), тобто переходом його з дисперсійної фази в дисперсійне середовище за рахунок гідролізу. Ефективними каталізаторами процесу гідролізу є водневі та гідроксильні іони, але водночас із системи мають бути виведені бівалентні метали (кальцій, магній), що перебувають у складі протопектину та параказеїнаткальційфосфатного комплексу за рахунок речовин, здатних до осадження полівалентних іонів (рис. 5.1, фрагмент 2,3). Цього можна досягти проведенням процесу гідролізу за певних значень рН, а саме – вище 7,0.

Після отримання емульсій на стадії їхньої стабілізації важливим є підвищення молекулярної маси пектинових речовин шляхом комплексоутворення з білками за допомогою бівалентних металів (рис. 5.1, фрагмент 6). Це, з одного боку, підвищує в'язкість, а отже, стабільність системи, а з іншого – забезпечує нечутливе до підвищених температур комплексоутворення, що важливо для термостабільності соусів.

З технологічного погляду поряд з хімічним складом овочевої сировини важливими є її споживчі властивості – колір, смак, запах. Для гарячих соусів основними рецептурними компонентами є овочеві пюре, які забезпечують «теплі» кольори – жовті, помаранчеві, а смак може бути охарактеризовано як досить нейтральний та фоновий. За цих умов перевагу мають морква та гарбуз. Молочна сировина, що містить параказеїнаткальцій-фосфатний комплекс у складі емульсійних соусів, має використовуватися так, щоб забезпечити концентрування білків у дисперсійному

середовищі до стадії емульгування (рис. 5.1, фрагмент 4). Це може полегшити диспергування жирової фази, забезпечити термодинамічну стійкість соусів як у гарячому стані, так і під час зберігання (рис. 5.1, фрагмент 5). Ефект стабілізації соусів може значно підвищитися за умови використання білків молока, які можуть бути донорами полівалентних металів, наприклад, сирів. Сумісно з пектиновими речовинами овочів білки здатні за певних умов утворювати комплекси. Такий механізм можливий, оскільки казеїн у складі сирів перебуває у вигляді інертного параказеїнаткальційфосфатного комплексу (ПККФК) (рис. 5.1, фрагмент 2). Обробка казеїнів сиру лужними регуляторами рН зможе перевести їх у більш гідратований стан та забезпечити їхню розчинність, вивільнення із комплексу кальцію (рис. 5.1, фрагмент 3), який за технологічно сприятливих умов може реагувати з розчинними пектинами (рис. 5.1, фрагмент 6) з утворенням пектатів та просторової сітки і стабілізувати колоїдний стан системи загалом. Отже, зрозуміло, що сумісне застосування овочевої та молочної сировини за умови використання певних науково обґрунтованих технологічних операцій здатне надавати технологічній системі «овочева сировина – сир» нових властивостей, відмінних від їхньої простої суміші, з утворенням ковалентно зшитої просторової структури, що може бути використана для стабілізації гетерогенних систем.

Співставлення механізмів процесу гідролізу протопектину та декальціювання казеїнових комплексів (рис. 5.1, фрагмент 4) дозволяє констатувати, що ці процеси характеризуються схожістю за параметрами. Тому принципово можливе кероване здійснення цих процесів під час з'єднання продуктів-носіїв цих речовин у присутності лужних регуляторів рН, але за умов забезпечення певної обґрунтованої послідовності технологічного процесу.

Сутність цієї послідовності зводиться до обґрунтованого виконання таких операцій:

- переведення пектинових овочевої сировини речовин у розчинний стан;
- переведення ПККФК сирів у розчинний стан;
- виведення кальцію з комплексів у нерозчинний стан;
- утворення емульсії;

- переведення кальцію у розчинний стан для забезпечення утворення пектатів кальцію та білок-пектинових комплексів для стабілізації емульсії.

Оскільки в рецептурах соусів планується використання овочевої та молочної сировини як джерел функціонально-технологічних речовин, однією з головних задач, що дає можливість науково обґрунтувати параметри технології одержання соусів, є оцінка сировини за вмістом та станом функціонально-технологічних речовин (моркви – за вмістом і станом пектину та бівалентних металів, сиру – за вмістом і станом білка та бівалентних металів). Критерієм оцінки стану речовини у складі продукту є її субстратна чистота, тобто оцінка за ознакою – «вільний стан» або «знаходиться у зв'язаному стані з іншими компонентами» – можливість і умови переведення у розчинний стан, можливість регулювання цілеспрямованого комплексоутворення, а також руйнування небажаних комплексів і т. ін.

Згідно з розробленою інноваційною стратегією стабільність емульсійних соусів у гарячому стані мають забезпечити термостабільні білок-пектинові комплекси. Вони утворюються керованим переведенням з активного водорозчинного стану в комплекси пектинів овочів та білків молочної сировини після реалізації їхніх функціонально-технологічних властивостей в утворенні прямих емульсій із заданими характеристиками. На основі положень інноваційної стратегії сформульовано робочу гіпотезу, яка полягає в тому, що сумісне використання овочевої сировини як джерела низькоетерифікованих пектинових речовин та молочної сировини як джерела кальцію та білків за умов спрямованого регулювання функціонально-технологічних властивостей – розчинності, здатності до білок-пектинового комплексоутворення та термічної стійкості, поверхневої активності, емульгуючої, комплексоутворюючої здатності її основних складових (пектинових речовин, кальцію, білків) дозволить отримати термостабільні емульсійні соуси.

Морква містить до 20 % пектинових речовин на суху речовину у вигляді протопектину в неактивній до стабілізації емульсій формі. Доведено, що для переведення протопектину в розчинний активний стан – пектин та збільшення його комплексоутворюючої здатності необхідним є двостадійний процес

термообробки – гідротермічна обробка моркви столової (ГТО) протягом (45...50) × 60 с (I стадія) (табл 5.1), подрібнення її з отриманням пюре та його термообробка за температури 80 ± 2 °С для підвищення вмісту та комплексоутворюючої здатності (КЗ) пектинів (II стадія).

Таблиця 5.1 – Залежність вмісту пектинових речовин та їхньої комплексоутворюючої здатності від тривалості ГТО моркви столової

Тривалість ГТО × 60 с	Вміст пектину, % на суху речовину	Вміст протопектину, % на суху речовину	Комплексоутворююча здатність, %
0	3,86 ± 0,03	15,66 ± 0,03	7,6 ± 0,3
20	4,06 ± 0,03	15,46 ± 0,03	8,8 ± 0,3
30	5,13 ± 0,04	14,39 ± 0,04	15,2 ± 0,4
40	6,32 ± 0,03	13,20 ± 0,04	21,3 ± 0,4
50	6,49 ± 0,04	13,04 ± 0,03	24,2 ± 0,3
60	6,57 ± 0,04	12,95 ± 0,04	25,1 ± 0,4
70	6,64 ± 0,04	12,88 ± 0,03	25,8 ± 0,4

Визначено, що ефективними чинниками деструкції протопектину є підвищення температури прогрівання пюре з 20 °С до 100 °С, що забезпечує збільшення кількості розчинного пектину із 6,49 ± 0,03 % до 6,75 ± 0,03 % і зростання його КЗ як критерію функціонально-технологічних властивостей з 29,8 ± 0,3 % до 45,0 ± 0,3 %. Установлено раціональну температурну зону термообробки пюре – 75...85° С, яка забезпечує зростання частки розчинного пектину в 1,1 раза (рис. 5.2).

Доведено можливість регулювання вмісту та функціонально-технологічних властивостей розчинного пектину шляхом корегування значень рН. Установлена доцільність здійснення термообробки у присутності 0,4...0,8 % суміші фосфатів (СФ) – пірофосфату натрію та трифосфату натрію – речовин, здатних корегувати значення рН у лужний бік та осаджувати іони кальцію і таким способом покращити гідроліз протопектину.

Обґрунтовано параметри термообробки пюре із СФ: температура 80 ± 2 °С, тривалість (5...6) × 60 с, що збільшує концентрацію

розчинного пектину в дисперсійному середовищі у 1,5 раза. Дані зростання вмісту розчинного пектину в пюре морквяному за зміни концентрації СФ наведено в табл. 5.2.

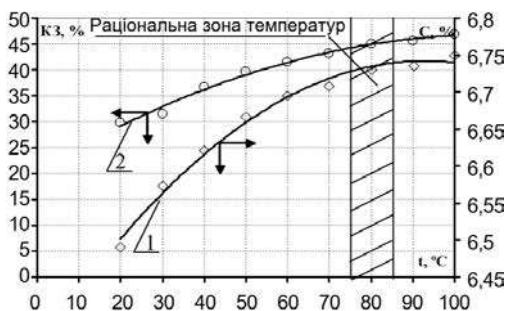


Рисунок 5.2 - Залежність концентрації пектину поре морквяного (1) та його КЗ (2) від температури нагрівання поре

Установлено, що КЗ залежить від виду регулятора рН. Визначено, що збільшення рН з 6,5 до 7,5 за рахунок введення СФ приводить до монотонного зростання КЗ в 1,33 раза (із $45 \pm 0,3 \%$ до $60 \pm 0,3 \%$). Збільшення рН із 6,5 до 7,5 за рахунок введення гідроксиду натрію призводить до збільшення КЗ лише у 1,13 раза (із $45 \pm 0,3 \%$ до $51 \pm 0,3 \%$) (рис. 5.3).

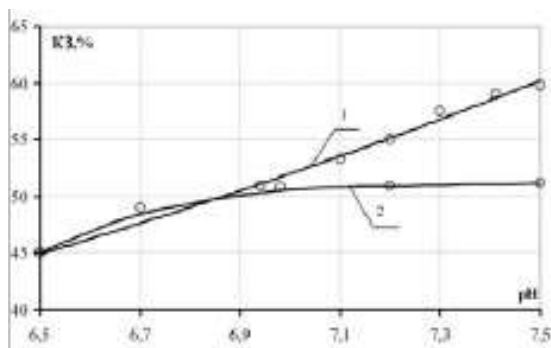


Рисунок 5.3 - Залежність комплексоутворюючої здатності пектинових речовин поре морквяного від рН і природи регулятора
1 - СФ, 2 - гідроксид натрію

Таку різницю КЗ можна пояснити тим, що розчинність трифосфату кальцію складає $2,8 \times 10^{-4}$ г/л, а розчинність гідроксиду кальцію – 2 г/л. Із цього зрозуміло, що збільшення значення КЗ, а отже, й кількості пектинових речовин (табл. 5.2) можливо не тільки шляхом підвищення значень рН, а введенням речовин, здатних виводити іони кальцію із системи в нерозчинний стан, що наочно демонструє схема на рис. 5.4.

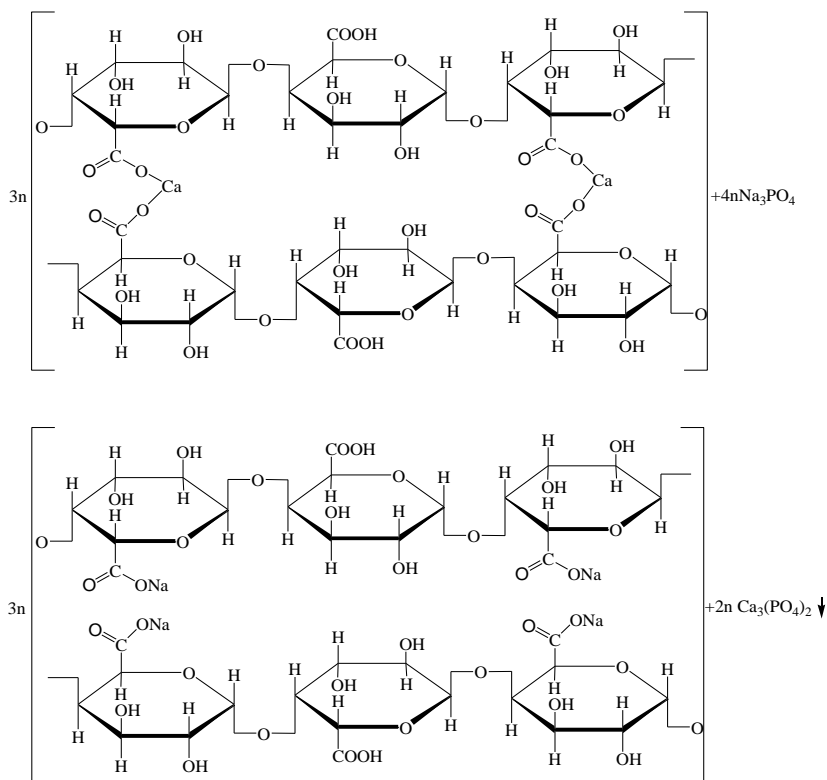


Рисунок 5.4 – Реакція пектату кальцію з трифосфатом натрію

Наявність розчинного пектину ще не є достатньою умовою утворення стійких емульсій. Згідно з робочою гіпотезою однією із важливих функціонально-технологічних властивостей пектинових речовин є їхня КЗ, яка залежить від значень рН середовища,

що визначає можливість реагування з іонами кальцію з утворенням просторової сітки, яка стабілізує колоїдний стан загалом. На основі сформульованої робочої гіпотези досягнення термічної стійкості емульсії прогнозується одержати шляхом зниження рН середовища після отримання розчинного пектину та білків. Тому інтерес представляє визначення КЗ екстракту пектинових речовин, накопичених після термообробки за $t = 80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = (5\dots6) \times 60 \text{ с}$ від рН середовища [2].

На фоні присутності СФ (рН 7,1...7,5) розчинні пектини у присутності кальцію не утворюють пектатів кальцію і не збільшують їхньої середньовагової молекулярної маси, що свідчить про відсутність комплексоутворення та низьку стабілізуючу здатність за цих умов.

Таблиця 5.2 – Вміст фракцій пектинових речовин у пюре морквяному залежно від концентрації СФ ($t = 80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = (5\dots6) \times 60 \text{ с}$)

Концентрація СФ, %	Вміст пектину, % на суху речовину	Вміст протопектину, % на суху речовину
0	$6,73 \pm 0,03$	$12,79 \pm 0,03$
0,4	$8,13 \pm 0,02$	$11,40 \pm 0,02$
0,6	$8,64 \pm 0,03$	$10,87 \pm 0,02$
0,8	$9,77 \pm 0,02$	$9,75 \pm 0,02$

Установлено, що виведений із розчину кальцій (за лужних значень рН) може бути розчинений зі зниженням рН, що призводить у присутності розчинних пектинів до утворення пектатів та стабілізації гетерогенної системи.

Визначено, що у складі пектину переважають фракції з низькою молекулярною масою 20...70 кДа, що складають 63 % від зальної кількості пектинових речовин. Середньовагова молекулярна маса пектинових речовин складає 367 кДа. Установлено, що присутність СФ 0,5...0,8 % (рН 7,1...7,5) та хлориду кальцію (0,28 %, що відповідає концентрації іонів кальцію 100 мг/100 г) не призводить до збільшення середньовагової молекулярної маси пектинів, що свідчить про відсутність комплексоутворення та низьку стабілізуючу здатність за цих умов.

За контрольованого зниження рН середовища з 7,5...7,1 до 5,2...5,0 зафіксовано зростання середньовагової молекулярної маси пектинів із 351 кДа до 522 кДа (табл. 5.3) як наслідок утворення комплексів певного ступеня полімеризації із розчинних низькомолекулярних пектинів через кальцієві місточки у формі пектатів кальцію, що є необхідною передумовою термічної стабільності емульсійних систем. Очевидно, що за певної концентрації пектинів у розчині такий перебіг реакції може призвести до колоїдних змін з утворенням гелеподібної системи.

Таблиця 5.3 – Молекулярно-масовий розподіл пектинових речовин за різних технологічних чинників

Молекулярна маса маркерів, кДа	Вміст фракцій, % від загальної кількості		
	розчин пектину	розчин пектину з CaCl ₂ та СФ, рН = 7,1...7,5	розчин пектину з CaCl ₂ та СФ, рН = 5,0...5,2
20	10,6	25,3	11,0
40	21,2	19,2	14,4
70	31,2	12,9	17,2
110	9,5	7,7	12
500	8,2	19,2	19,4
1000	9,5	8,9	12,8
2000	9,8	6,8	13,2
Усього	100,0	100,0	100,0
\bar{M}_m	367	351	522

Визначення реологічних показників пюре морквяного та встановлення їхнього взаємозв'язку зі стійкістю емульсії свідчить, що ефективна в'язкість може бути скорегована регулюванням його вологовмісту в інтервалі 85...98 % у межах $52,3...0,35 \times 10^{-2}$ Па·с (за $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$). За значень ефективної в'язкості 1,00...0,49 Па·с, яка досягається за вологовмісту пюре 91...93 %, емульгуюча здатність пюре складає 18,6...18,1 об.од., що еквівалентно вмісту жиру 65,3...64,4 %. Визначено, що зростання вологовмісту в системі з 85 % до 95 % призводить до зменшення агрегативної стійкості емульсії з $93,3 \pm 0,5$ % до $14,7 \pm 0,4$ % за жировмісту 20 %, що є результатом низьких поверхнево-активних властивостей

розчинних речовин пюре морквяного. Це підтверджується стабільною величиною поверхневого натягу $(72,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ Н/м водних екстрактів пюре морквяного із вмістом сухих речовин 0,2...2,0 %. Проведені дослідження стійкості емульсійних систем підтверджують необхідність додаткового введення речовин, які знижують вільну міжфазну енергію та покращують їхню емульгуючу здатність та стабільність.

Визначено вплив регулятора рН на стабілізуючу здатність пюре. Підтверджено, що зі збільшенням рН із 6,6 до 7,5 (при введенні СФ) агрегативна стійкість емульсій за жировмісту 20...50 % на основі пюре морквяного зменшується у 2...2,2 раза, що, з одного боку, призводить до зменшення в'язкості за рахунок ефективного руйнування протопектину пюре морквяного, а з іншого, – до покращення умов емульгування, що є принциповим на стадії емульгування.

Визначено вплив іонів кальцію в інтервалі концентрацій 36...288 мг/100 г, що перебиває розрахункову кількість кальцію в рецептурній суміші (100...126 мг/100 г), на точку інверсії та агрегативну стійкість емульсій (рис. 5.5) на основі термообробленого пюре морквяного. Установлено, що введення іонів кальцію в зазначеному діапазоні концентрацій не впливає на значення точки інверсії фаз емульсії та становить $18,8 \pm 0,5$ об.од. Зі збільшенням концентрації іонів кальцію з 36 ± 3 мг/100 г до 216 ± 3 мг/100 г агрегативна стійкість за жировмісту 20 % та 50 % зростає у 1,2 та 1,3 раза відповідно.

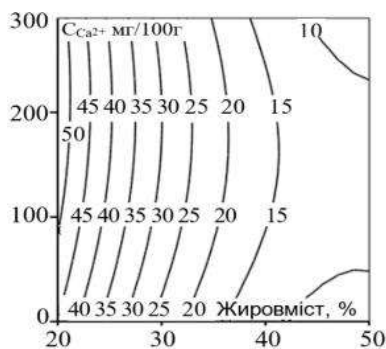


Рисунок 5.5 – Ізолінії поверхні агрегативної стійкості емульсій на основі пюре морквяного за різної концентрації іонів кальцію

Для зменшення вільної міжфазної енергії, покращення емульгуючої здатності та підвищення термічної стабільності емульсій прийнято рішення ввести сир м'який «Адигейський» – молочну білоквмісну сировину, яка є одночасно джерелом кальцію, хімічний склад якого наведено в табл. 5.4. Визначено, що суттєве зростання поверхнево-активних властивостей білків можливо забезпечити за умови їхнього переведення із форми параказей-наткальційфосфатного комплексу (ПККФК) у розчинний або гідратований стан. Пептизацію білків здійснювали термообробкою сиру м'якого у присутності СФ у середовищі пюре морквяного. Для обґрунтування раціональних параметрів термообробки проведено повнофакторний експеримент, де факторами варіювання обрано температуру (x_1 , °С) та тривалість обробки ($x_2 \times 60$, с), зафіксувавши концентрацію СФ на рівні 0,5 % – параметра, вибраного з урахуванням даних на основі кінетики десорбції вологи та органолептичної оцінки емульсій.

Таблиця 5.4 – Характеристика хімічного складу сиру «Адигейського»

Найменування показника	Вміст, %
Волога	60,1 ± 0,5
Білок	17,0 ± 0,02
Жир	18,90 ± 0,03
Вуглеводи	1,50 ± 0,01
Зола	2,40 ± 0,05
Загальний кальцій	0,560 ± 0,005

Одержано поверхню відгуку (рис. 5.6) та рівняння регресії, що адекватно описує цей процес та свідчить, що збільшення значень вхідних параметрів призводить до збільшення ступеня пептизації білка (Y).

$$Y = 12,936 + 0,28x_1 + 1,892x_2 - 1,589 \times 10^{-4} x_1^2 - 0,055x_2^2 - 2,297 \times 10^{-3} x_1x_2$$

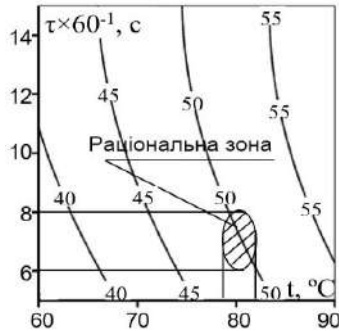


Рисунок 5.6 – Ізолінії поверхні відгуку ступеня пептизації білка за варіювання температури та тривалості термообробки

Враховуючи умови накопичення та підвищення КЗ розчинного пектину (рис. 5.2), за раціональні прийнято такі параметри термообробки сиру м'якого в середовищі пюре морквяного: $t = 80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = (6 \dots 8) \times 60 \text{ c}$; концентрація СФ 0,5...0,6 %, які забезпечують знижену концентрацію іонів кальцію нижче $36 \pm 3 \text{ мг/100 г}$ [3].

Підтвердженням раціональної зони є моніторинг складу, молекулярної маси та властивостей білків молочної сировини. Методами гель-хроматографії встановлено, що зменшення концентрації іонів кальцію в розчині, що досягається за рН 7,1...7,5, призводить до зростання кількості числа фракцій білків ПККФК із шести до восьми та збільшення вмісту білка в розчині в 1,8 раза, що свідчить про покращення здатності до сольобілізації. Одночасна присутність пектину та іонів кальцію не чинить осаджуючої дії на білки молока, що одночасно підтверджує збереження потенціалу пектинів до комплексоутворення.

Експериментально підтверджено, що результатом зниження рН із 7,5...7,1 до 5,5...5,0, що досягається в технології соусів додаванням кислих плодових пюре, є комплексоутворення пектинів та білків, найімовірніше, шляхом утворення сольових кальцієвих місточків, збільшенням ефективної в'язкості, що забезпечує отримання необхідної консистенції (рис. 5.7) та термостабільності емульсій [4].

Для отримання необхідної консистенції соусу проводили експертну оцінку консистенції емульсій, що за своїми реологічними

показниками моделюють термостабільні соуси. Найвищу оцінку отримали системи, в'язкість яких знаходиться в інтервалі 0,55...0,6 Па·с (рис. 5.7, крива 2), що відповідає рН 5,0...5,5.

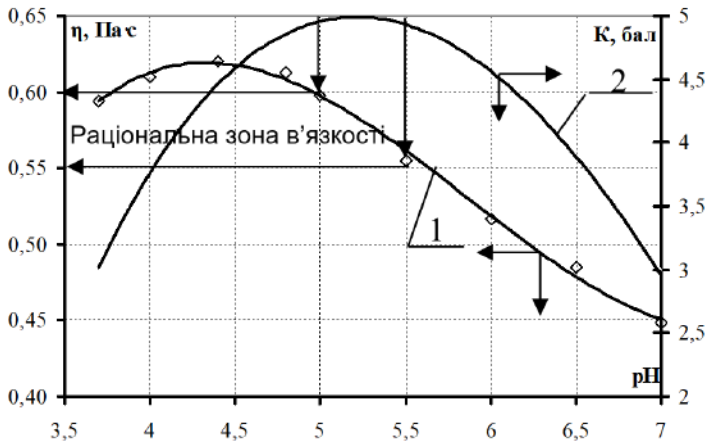


Рисунок 5.7 – Залежність ефективної в'язкості емульсійних систем (1) та експертна оцінка консистенції (2) від рН середовища (за $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$)

Утворення комплексів між білками молока та пектином моркви у присутності іонів кальцію підтверджено гель-хроматографією, згідно з якою в системі білок – пектин – кальцій зафіксовано як зростання середньомолекулярної маси білків з 96 кДа до 667 кДа, так і перерозподіл їхнього вмісту. Так, фракції з молекулярними масами 537 кДа та 10,5 кДа, які складають 16,3 % та 83,6 %, зі зниженням рН утворюють дві фракції з молекулярними масами 668 кДа (99,94 %) та 1,1 кДа (0,06 %), що є свідченням утворення білок-пектинових комплексів.

Одночасним визначенням агрегативної стійкості емульсій за зниження величини рН до 5,2...5,0 достовірно встановлено збільшення термічної стійкості емульсій, які містять 17,5...25 % сиру м'якого, що характеризуються стійкістю 98...100 % після $(40...45) \times 60 \text{ с}$ термостатування за температури $98 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначенням граничної напруги зсуву (ГНЗ) міжфазних адсорбційних шарів (МАШ) як міри їхньої міцності встановлено, що максимум

ГНЗ $(1,65 \pm 0,02) \times 10^{-3}$ Н/м, утворених МАШ пептизованими білками, відповідає вмісту сиру м'якого 17,5...20,0 % та пюре морквяного 20...60 %, що дало можливість закріпити їхній вміст у рецептурах соусів. Визначено, що на стадії стабілізації емульсії зниження рН з 7,0 до 4,0 призводить до зростання міцності МАШ за екстремальним характером. Підтверджено збільшення ГНЗ МАШ у 6,8 раза до значень $(16,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ Н/м з максимумом в області рН 4,5...5,0 (рис. 5.8).

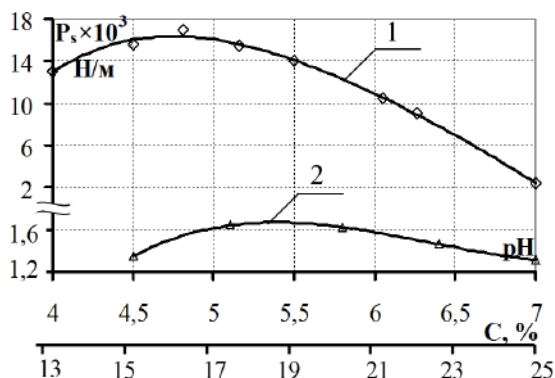


Рисунок 5.8 – Залежність ГНЗ МАШ пептизованих білків сиру на межі із соняшниковою олією у присутності екстракту пектину з моркви від рН (1) та концентрації білків в перерахунку на вміст сиру (2)

Отримані дані диктують необхідність корекції вмісту сиру та пюре морквяного у рецептурах соусів, рН яких не відповідає області максимальної міцності МАШ [5].

Заміна частини пюре морквяного на плодові пюре у кількості 12...24 % суттєво розширює асортимент продукції, призводить до збільшення в'язкості соусів за рахунок зміцнення МАШ (рис. 5.8) з екстремальним значенням в області рН 4,4...4,8, що є логічним з урахуванням значного вмісту в них органічних кислот. Визначено раціональну температуру $(80 \pm 2$ °С), за якої доцільно вводити плодові пюре як кислі регулятори рН, що призводить до розчинення фосфатів кальцію, утворення білок-пектинових комплексів

та пектатів кальцію, що забезпечує отримання термостабільних емульсій.

Одним із чинників стабілізації емульсій, за П. О. Ребіндером, є ентропійний фактор. Для визначення термічної стійкості емульсій, що обумовлено структурно-механічними властивостями, вивчено вплив рецептурних компонентів на величину енергії активації в'язкого плинину в інтервалі температур 20...90 °С. Під час порівняння властивостей рецептурних компонентів впливати на ефективну в'язкість системи за однакової температури встановлено, що ефективна в'язкість в усіх випадках без винятку під час збільшення концентрації рецептурного компонента збільшується. Для визначення впливу концентрації рецептурних компонентів на збереження в'язкості емульсій за високих температур розраховано величину енергії активації в'язкого плинину за рівнянням Френкеля – Андраде, яке досить достовірно описує залежність в'язкості емульсій від температури:

$$\eta = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (5.1)$$

де A – коефіцієнт, пропорційний в'язкості, який порівняно мало залежить від температури, Па·с;

ΔE – енергія активації в'язкого плинину, що дорівнює середній енергії, необхідній для переходу молекули з одного положення квазірівноваги в інше, переборюючи енергетичний бар'єр, кДж/моль;

R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль · К);

T – абсолютна температура, К.

Прологарифмувавши рівняння (7.1) та виразивши E через $1/T$, отримаємо рівняння для визначення енергії активації в'язкого плинину. Графік залежності $\ln \eta$ від $1/T$ емульсій, що досліджувались у зазначеному температурному інтервалі, апроксимується прямою. Енергія активації в'язкого плинину E може бути визначена за тангенсом кута нахилу отриманої прямої:

$$\Delta E = -R \frac{\Delta \ln \eta}{\Delta(1/T)}. \quad (5.2)$$

Оскільки енергія активації пов'язана з ентропією рівнянням $\Delta E = \Delta H - T\Delta S$, можна визначити ентропію в'язкого плинину як ступінь впорядкованості системи за рівнянням:

$$\Delta S = R \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \eta_i - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}. \quad (5.3)$$

Енергію активації та ентропію розраховували для кожного рецептурного компоненту, прийнявши те, що середньовагова молекулярна маса емульсій становить 20...40 кДа. Визначенням впливу рецептурних компонентів (пюре морквяне – 22...58 %, сир м'який – 14...20 %, олія – 12...24 %, пюре аличеве – 6...16 %, вишневе – 20...32 %) на величину енергії активації в'язкого плинину та ентропію в інтервалі температур 20...90 °С показано, що використання цих компонентів у складі соусів збільшує величину енергії активації. Додавання пюре аличевого та вишневого збільшує енергію активації із 6,2 кДж/моль до 11,8 кДж/моль та зменшує ентропію з -28,6 Дж/моль · К до -43,8 кДж/моль · К. Ці дані свідчать про зростання стабільності соусів за введення цих компонентів. Збільшення вмісту пюре сливового та цукру призводить до зниження енергії активації з 5,3 кДж/моль до 1,8 кДж/моль, із 4,3 кДж/моль до 3,3 кДж/моль та збільшення ентропії із -41,3 Дж/моль · К до -19,4 Дж/моль · К, з -19,8 Дж/моль · К до -15,8 Дж/моль · К відповідно. Введення пюре аличевого до 6 % разом зі сливовим у зазначених кількостях призводить до збільшення енергії активації з 5,1 кДж/моль до 5,6 кДж/моль та стабілізації ентропії на рівні -23,8...-23,9 Дж/моль · К. Під час роботи над асортиментом термостабільних соусів треба враховувати дані про закономірності змін енергії активації та ентропії. Доцільно використовувати плодове пюре із вмістом органічних кислот не менше 1,6 %, що необхідно з позиції утворення білок-пектинових комплексів, та вводити цукор у соуси не більше 5 %.

Експертною оцінкою систем, що моделюють гарячі соуси за своїми реологічними показниками, закріплено співвідношення головних компонентів, які покладено в основу рецептури соусів: пюре морквяне – 24...58 %; сир м'який – 17,5...20,0 %; плодове пюре – 10...28 %; СФ – 0,5...0,6 %; олія – 20 %.

Розроблено принципову технологічну схему та рецептурний склад п'яти найменувань соусів: «Пікантний» (рН 6,2...6,4);

«Гурман», «Кисло-солодкий», «Гострий», «Український із часником» (рН 5,0...5,2). Відповідно до експериментальних даних у соусі «Пікантний» зі значеннями рН 6,2...6,4 в рецептурі збільшено вміст сиру до 20 % та пюре морквяного до 52 %. У соусах, де рН складає 5,0...5,2, їхній вміст становить 17,6 % та 24...28 % відповідно та пюре плодового – 12...24 %.

Підтверджено, що термообробка емульсійних соусів протягом 50 × 60 с призводить до зменшення стійкості емульсії з різною інтенсивністю та залежить від міцності МАШ (рис. 5.9, крива 1), що, у свою чергу, визначається значенням рН соусу.

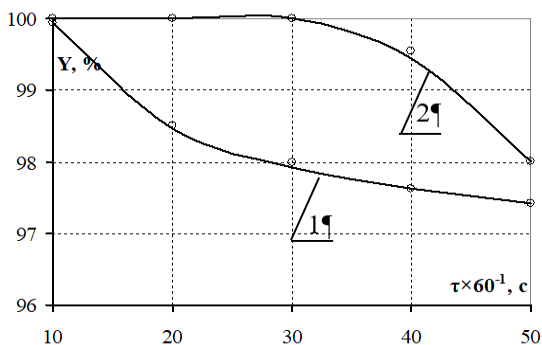


Рисунок 5.9 – Залежність стійкості емульсій соусів від тривалості термообробки за $t = 98 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
 1 – соус «Пікантний»; 2 – соус «Кисло-солодкий»

Так, для соусу «Пікантний» нижчі значення міцності МАШ можуть бути компенсовані збільшенням вмісту сиру (рис. 5.9, крива 2).

Установлено, що термообробка соусів «Пікантний» та «Кисло-солодкий» (рис. 5.10) протягом 30 × 60 ста 50 × 60 с не викликає руйнування структури емульсії (стійкість $98,0 \pm 0,3 \%$).

Водночас відбувається зміна ефективної в'язкості соусів за термообробки (рис. 5.10), що визначає показники його консистенції. Видно, що більш інтенсивно зменшення ефективної в'язкості відбувається в соусі «Пікантний» (рис. 5.10, крива 1) та досягає мінімальних граничних значень, які встановлені органолептично,

за тривалості термообробки протягом 30×60 с. Досягнення граничних мінімальних значень ефективної в'язкості соусу «Кисло-солодкий» (рис. 5.10, крива 2) під час термообробки відбувається через 45×60 с. Проведені дослідження дозволяють реалізувати повторну термообробку соусів за $t = 98 \pm 2$ °C протягом $(30...50) \times 60$ с.

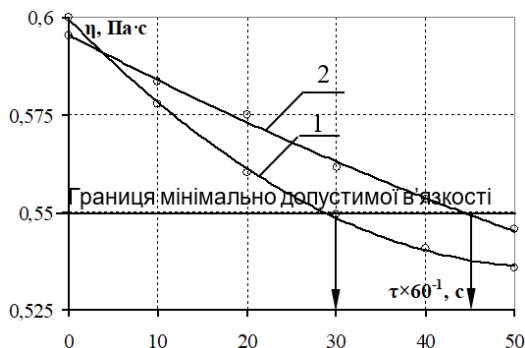


Рисунок 5.10 – Залежність ефективної в'язкості соусів від тривалості термообробки

1– соус «Пікантний»; 2 – соус «Кисло-солодкий» (за $\dot{\gamma} = 150 \text{ c}^{-1}$)

Визначено хімічний склад соусів, який свідчить про їхню високу поживну цінність. Установлено, що соуси містять $24,9 \pm 0,3$ % жирів, $3,21 \pm 0,04$ % білкових речовин, $6,66 \pm 0,06$ % вуглеводів.

Доведено, що технологічна обробка не чинить негативного впливу на поживну цінність. У складі білків соусів ідентифіковано та кількісно визначено 18 амінокислот. Сумарна кількість незамінних амінокислот складає 42,4 % від загального їхнього вмісту до технологічної обробки та 41,3 % – після [6].

Розрахунками амінокислотного скору, «триптофанового» та «треонінового» індексів підтверджено, що соуси є досить збалансованими за амінокислотним складом. Це обумовлено використанням м'якого сиру в рецептурному складі соусів.

Визначено жирнокислотний склад ліпідної фракції соусу. Домінуючими є олеїнова та ліноленова кислоти. Вміст ненасичених

жирних кислот зменшується із 78,1% до 76,4% до суми ліпідів після технологічної обробки.

За мінеральним складом соуси характеризуються вмістом цінних мікро- та макроелементів, є джерелом кальцію ($112,5 \pm 0,5$ мг/100 г), фосфору ($193,0 \pm 0,5$ мг/100 г), магнію ($13,3 \pm 0,3$ мг/100 г). Ідентифіковано вміст калію, заліза та інших мікроелементів.

Визначено закономірності змін органолептичних, фізико-хімічних, поживних, мікробіологічних показників соусів під час зберігання. На основі мікробіологічних показників обґрунтовано термін зберігання соусів протягом 90 діб за температури 2...6 °С.

Узагальнення результатів досліджень стало підґрунтям для розробки рекомендацій щодо використання соусів у складі кулінарної продукції. Установлено, що термостабільні емульсійні соуси на основі овочевої сировини можуть використовуватися для виробництва широкого асортименту кулінарної продукції як у спеціалізованих цехах, так і в закладах ресторанного господарства (рис. 5.11).

Доведено, що розроблені соуси на основі овочевої сировини можуть використовуватися для виробництва широкого асортименту кулінарної продукції як у спеціалізованих цехах, так і в ЗРГ як середовище для теплової обробки страв або як гарячий соус під час їхнього подання. Розроблено технологію та рецептурний склад шести гарячих закусок з використанням термостабільних емульсійних соусів на основі овочевої сировини [7].

Отже, на основі проведених експериментальних досліджень доведено робочу гіпотезу, що сумісне використання овочевої сировини як джерела низькоетерифікованих пектинових речовин та молочної сировини як джерела кальцію та білків за умов спрямованого регулювання функціонально-технологічних властивостей – розчинності, здатності до білок-пектинового комплексоутворення та термічної стійкості, поверхневої активності, емульгуючої, комплексоутворюючої здатності її основних складових (пектинових речовин, кальцію, білків) дозволить отримати термостабільні емульсійні соуси.

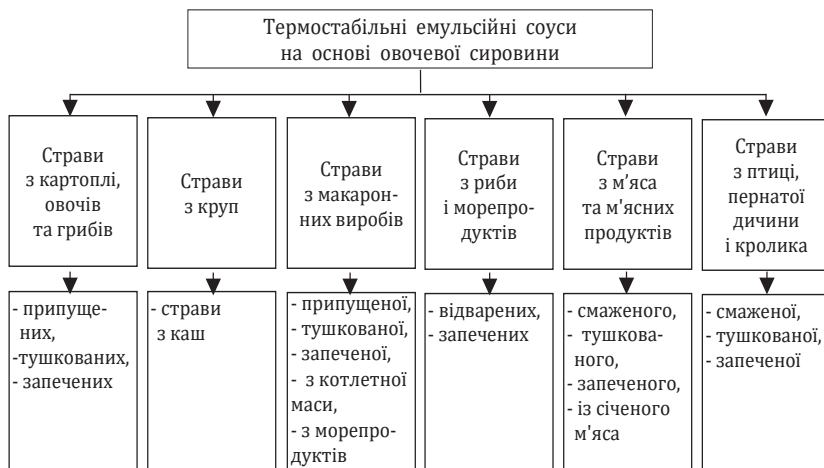


Рисунок 5.11 – Напрями використання термостабільних емульсійних соусів на основі овочевої сировини в технологіях продукції ресторанного господарства

Перелік джерел посилання до розділу 5

1. Горальчук А. Б. Інноваційне обґрунтування одержання гарячих емульсійних соусів на основі овочевої сировини / А. Б. Горальчук, П. П. Пивоваров, В. Ф. Бондаренко // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. – Вип. 58. Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних та харчових виробництв. – Харків : ХНТУСГ ім. П. Василенка, 2007. – С. 341–349.

2. Горальчук А. Б. Дослідження комплексоутворюючої здатності пектинових речовин морквяного пюре / А. Б. Горальчук // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. – Вип. 45. Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних та харчових виробництв. – Харків : ХНТУСГ ім. П. Василенка, 2006. – С. 220–226.

3. Горальчук А. Б. Дослідження впливу технологічних чинників на функціонально-технологічні властивості м'яких сирів / А. Б. Горальчук, П. П. Пивоваров // Прогресивна техніка та

технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. – Харків : Харк. держ. ун-т харчування та торгівлі, 2008. – Вип. 1 (7). – С. 27–34.

4. Горальчук А. Б. Встановлення комплексоутворення білків з пектинами / А. Б. Горальчук, П. П. Пивоваров // Наукові праці ОНАХТ. Серія: Технічні науки – Вип. 32 (35) – Одеса, 2008. – С. 225–229.

5. Горальчук А. Б. Дослідження реологічних властивостей міжфазних адсорбційних шарів для обґрунтування параметрів виробництва гарячих емульсійних соусів / А. Б. Горальчук, П. П. Пивоваров, Д. Ю. Прасол // Обладнання та технології харчових виробництв : зб. наук. праць. – Донецьк : ДонДУЕТ ім. М. Туган-Барановського, 2008. – Вип. 18. – С. 234–24.

6. Горальчук А. Б. Зміна амінокислотного та жирнокислотного складу емульсійних соусів на основі овочевої сировини в ході технологічної обробки / А. Б. Горальчук, П. П. Пивоваров // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. – Харків : ХДУХТ, 2007. – Вип. 1 (5). – С. 100–106.

7. Горальчук А. Б. Технологія термостабільних емульсійних соусів на основі овочевої сировини : монографія / А. Б. Горальчук, П. П. Пивоваров ; Харк. держ. ун-т харч. та торг. – Харків : ХДУХТ, 2010. – 123 с.

■ 6. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КОМПОНЕНТІВ МОДЕЛЬНОЇ СИСТЕМИ ТЕХНОЛОГІЇ ПАСТ ЗАКУСОЧНИХ

6.1 Вибір та обґрунтування концентрації сиру кисломолочного нежирного як білкової основи

Нові харчові продукти, виготовлені на основі молочного білка, займають все більший сегмент продуктового ринку і складають значну частку в раціоні харчування населення.

Аналіз ринку закускової пастоподібної продукції показав, що вона характеризується незначним асортиментом і представлена пастами на основі твердих та м'яких сирів з використанням молочного жиру або композиції молочний жир – олія і частковим використанням (до 20 %) у рецептурі сиру кисломолочного [1...11].

Важливо зазначити, що на ринку практично відсутні паста на основі сиру кисломолочного нежирного з додаванням олії як основного жирового компонента. На наш погляд, головною проблемою для впровадження цієї продукції, виготовленої індустріальним методом, є відсутність наукових основ її виробництва.

Реалізація принципів наукового обґрунтування використання сиру кисломолочного нежирного у виробництві паст, який є джерелом функціонального білка, з одного боку, підвищить ефективність технології за рахунок зменшення витрат на приготування білкової основи, а з іншого – забезпечить її соціальне значення щодо покращення показників якості кінцевого продукту внаслідок можливості регулювання калорійності та харчової цінності.

У межах розробленої робочої гіпотези і стратегії для використання олії рафінованої дезодорованої в цій технології важливим є обґрунтування технологічних умов і параметрів, що забезпечать активацію білків, переведення їх у розчинний стан, збільшення гідратації та концентрування білків у дисперсійному середовищі, які виконуватимуть роль поверхнево-активних речовин на стадії емульгування для полегшення диспергування жирової фази й отримання стабільної емульсії.

Стабільність білково-жирової емульсії протягом теплової обробки та зберігання можна забезпечити шляхом збільшення енергетичного потенціалу білкової основи під дією лужних регуляторів рН, переведення білків у більш гідратований стан та забезпечення їхньої розчинності під час вивільнення із ККФК кальцію, який може брати участь в утворенні просторової сітки, а також введенням сульфитованих полісахаридів для зв'язування вільної вологи і стабілізації структури продукту загалом.

Враховуючи рівноважний стан колоїдної системи «білок – вода», якою є ККФК, та схильність до денатурації білка під час нагрівання, проведеними дослідженнями було встановлено (рис. 6.1), що збільшення гідрофільності білкової основи до 75 % забезпечує агрегативну рівновагу та стійкість білка під час нагрівання в межах 70...95 °С [12; 13].

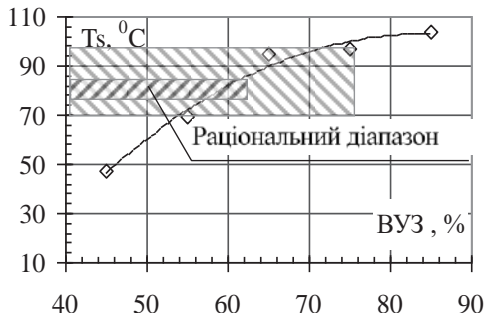


Рисунок 6.1 – Залежність термічної стійкості білкової основи від ВУЗ

За критерій оцінки зростання гідрофільності приймали вологоутримувальну здатність (ВУЗ) білкової основи пасти закусочної (рис. 6.2). Для встановлення залежності вологоутримувальної здатності сиру кисломолочного від рН досліджували зміни буферної ємності білкової основи внаслідок зміни енергетичного стану білка.

Для обґрунтування механізму іонообміну досліджували гідратацію білка, змінюючи активну кислотність білкової основи в нейтральний бік за допомогою речовин, здатних осаджувати

полівалентні іони: натрію двовуглекислого тринатрійполіфосфату, цитрату натрію та гідроксиду кальцію (рис. 6.2).

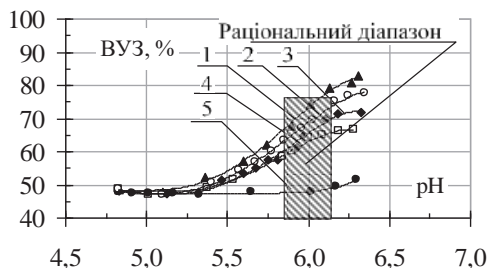


Рисунок 6.2 – Залежність ВУЗ білкової основи від активної кислотності

1 – *Na* двовуглекислий; 2 – тринатрійполіфосфат;
3 – *Na* двовуглекислий + цитрат *Na*; 4 – цитрат *Na*; 5 – *Ca(OH)*₂

Установлено, що під час внесення в білкову основу гідроксиду кальцію в інтервалі активної кислотності pH 4,8...6,2 % не відбувається руйнування «кальцієвих містків». Буферна ємність білка при цьому не збільшується і знаходиться на рівні $48 \pm 1\%$. При внесенні в білкову основу пасти закусочної реагентів, що мають у своєму складі катіон Na^+ , відбувається зростання активної кислотності і збільшення ВУЗ [4; 12; 14; 15; 16; 17].

Аналіз проведених досліджень (рис. 6.2) показав, що при додаванні натрію двовуглекислого, тринатрійполіфосфату, цитрату натрію активна кислотність білкової основи пасти закусочної зростає в межах pH 5,5...6,2. При цьому вологоутримувальна здатність в інтервалі pH 5,0...5,5 спочатку збільшується повільно від $48 \pm 1\%$ до $54 \pm 2\%$, а в інтервалі pH 5,5...6,2 збільшується суттєво від $54 \pm 2\%$ до $78 \pm 2\%$.

Криві залежності ВУЗ білкової основи від pH підтверджують роль катіонів Na^+ в руйнуванні «кальцієвих містків» і збільшенні ВУЗ від $48 \pm 1\%$ до $78 \pm 2\%$ в інтервалі pH 5,0...6,2. Особливо важливе значення має активна кислотність після значення pH 5,5, що характеризує початок значного збільшення вологоутримувальної здатності.

Отже, підвищення негативного заряду білкової основи досягнуто зміщенням ізоелектричної точки в нейтральний бік

від рН $4,8 \pm 0,2$ до $6,0 \pm 0,2$, що сприяло зростанню її буферної ємності до $80 \pm 2\%$ (рис. 6.2) та збільшенню термічної стійкості до $95 \pm 2^\circ\text{C}$ (рис. 6.1), що узгоджується з основними принципами робочої гіпотези розробки технології паст закусочних на основі сиру кисломолочного нежирного [4; 5].

Для визначення раціональної концентрації білкової компоненти для подальшого її використання в процесі емульгування проводили дослідження в'язкості (рис. 6.3) білкової основи з різним вмістом сиру кисломолочного нежирного [18].

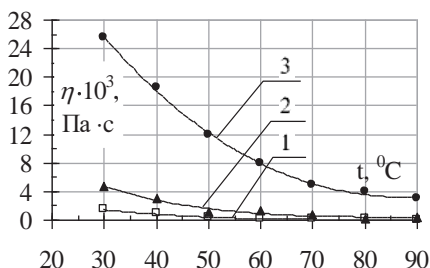


Рисунок 6.3 – Залежність в'язкості білкової основи паст закусочної від температури за вмісту сиру кисломолочного нежирного 30 (1); 40 (2); 50 (3) %

Установлено, що за концентрацій 30 та 40 % сиру кисломолочного нежирного динамічна в'язкість в температурному діапазоні $90 \dots 60^\circ\text{C}$ суттєво не відрізняється і становить $\sim 80 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Зниження температури в діапазоні $50 \dots 30^\circ\text{C}$ призводить до зростання в'язкості системи в межах $100 \dots 420 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Збільшення вмісту сиру кисломолочного нежирного в білковій основі до 50 % призводить до помітного зростання в'язкості в температурному діапазоні $90 \dots 60^\circ\text{C}$ у межах $300 \dots 800 \cdot 10^{-3}$ Па·с та до значного зростання в межах $1200 \dots 2580 \cdot 10^{-3}$ Па·с в діапазоні температур $50 \dots 30^\circ\text{C}$.

Отже, на наш погляд, для використання сиру кисломолочного нежирного у технології паст закусочної необхідно активізувати білок з метою підвищення його водозв'язуючої активності. Білок має додатково гідратуватись за умови, коли в молекулах

збільшиться кількість гідрофільних груп у результаті відповідної реакції або виникне контакт цих груп з водою при зміні конформації білкових молекул. Такі умови складаються під час збільшення рН середовища (коригування активної кислотності) унаслідок додавання різних реагентів (натрію двовуглекислого, цитрату натрію та ін.), іони Na^+ яких частково обмінюються з іонами Ca^{2+} білкової основи. Зважаючи на те, що активна кислотність свіжовиготовленого кисломолочного сиру знаходиться в межах рН $4,8 \pm 0,2$ [18; 19; 20], як коректора активної кислотності для білкової основи цілком можливо використовувати натрій двовуглекислий, що внаслідок гідролізу може забезпечити необхідний іонний обмін (рис. 6.2) та збільшити буферну ємність білка.

6.2 Вибір та обґрунтування концентрації коректора активної кислотності рН і солі-плавителя

Під час підбору солі-плавителя потрібно враховувати її активність і властивості білкової сировини. Азотисті сполуки у сирі кисломолочному представлені декількома фракціями. Він має нерозчинні й водорозчинні білки, а також пептиди, амінокислоти, аміни та інші азотисті сполуки [5].

Низькомолекулярні білкові фракції адсорбуються на поверхні високомолекулярних фракцій, надаючи останнім підвищену стійкість у водних розчинах і сприяючи зв'язуванню води, набряканню, а в деяких випадках (при певних співвідношеннях між фракціями) переходу білка в розчинний стан. Однак здебільшого для повного розчинення білка необхідне посилення зв'язку між білком і водою «оболонкою».

Дія солей-плавителів пов'язана з їхньою адсорбцією на поверхні білка. Аніони багатоосновних кислот мають велику адсорбційну здатність і зв'язуються з білками сиру, надаючи їм негативного заряду [16; 18; 19; 20].

Солі з багатовалентними аніонами та одновалентними катіонами в розчині проявляють лужні властивості. При введенні у білкову основу повністю замічених солей між ними й білками, а також між продуктами їхнього розпаду й мінеральними солями відбуваються обмінні реакції. У результаті цього в суміші утворюються

легкорозчинні білкові солі з одновалентними катіонами. Процес характеризується збільшенням рН білкової основи і переходом білка в розчинний стан, що сприяє його стійкості під час високо-температурної теплової обробки. Білкова основа із сиру кисло-молочного нежирного, що пройшла теплову обробку в присутності лужних чи основних солей, має лужний присмак, що значно погіршує її якість. Тому в технології закусочної продукції варто застосовувати середні та слабокислі солі кислот [4; 5; 21].

Для обґрунтування вибору солі-плавителя досліджували два основних фізико-хімічних процеси, що відбуваються внаслідок руйнування ККФК під дією іонів Na^+ солі плавильної та теплової обробки в температурному інтервалі 80 ± 2 °C: декальціонування, що визначали комплексонометричним титруванням [21] з використанням трилону Б та металохромного індикатора мурексиду (рис. 6.4) і пептизації білкових міцел, що розраховували як відношення розчинного білка до загального його вмісту (табл. 6.1) у білковій основі пасти закусочної [21...23].

Дослідженнями декальціонування білкової основи (рис. 6.4) встановлено, що збільшення концентрації в межах 1...3 % тринатрій-поліфосфату забезпечує перехід кальцію в іонну форму від 40 до 90 мг, цитрату натрію – від 21 до 62 мг, суміш цитрату натрію і натрію двовуглекислого у співвідношеннях 3:1, 4:1, 5:1 відповідно забезпечують від 38 до 86 мг; від 36 до 84 мг, від 30 до 71 мг іонного кальцію в білковій основі [24].

Таблиця 6.1 – Вплив солі-плавителя на ступінь пептизації білка білкової основи

Концентрація, %	Ступінь пептизації, %				
	Тринатрій-поліфосфат	Цитрат натрію	Цитрат натрію і натрій двовуглекислий у співвідношенні		
			3:1	4:1	5:1
0,5	18,1 ± 1,2	14,6 ± 1,1	19,5 ± 1,2	18,3 ± 1,2	17,5 ± 1,2
1,0	25,4 ± 1,3	23,1 ± 1,3	28,0 ± 1,3	26,7 ± 1,3	25,0 ± 1,3
1,5	52,0 ± 1,5	46,8 ± 1,4	55,1 ± 1,5	54,4 ± 1,5	53,1 ± 1,5
2,0	62,3 ± 1,5	50,4 ± 1,5	65,3 ± 1,5	64,9 ± 1,5	63,3 ± 1,5
2,5	64,8 ± 1,6	62,5 ± 1,5	68,4 ± 1,6	65,8 ± 1,6	65,0 ± 1,6
3,0	68,6 ± 1,7	64,3 ± 1,6	72,4 ± 1,8	70,5 ± 1,8	69,4 ± 1,8

Варто зазначити, що сіль-плавитель тринатрійполіфосфат забезпечує гідратацію білка на $\sim 10\%$ більше, ніж цитрат натрію, але вже за концентрації $1 \pm 0,1\%$, яка відповідає $\text{pH } 5,8 \pm 0,2$, надає білковій основі мильного (лужного) присмаку та післясмакової гіркоти, тоді як цитрат натрію аналогічно впливає на смакові властивості за концентрації $3,5 \pm 0,2\%$.

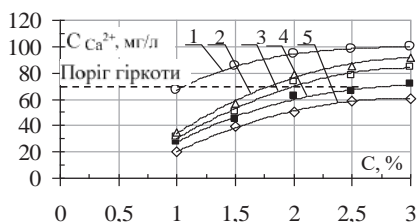


Рисунок 6.4 – Залежність концентрації іонів Ca^{2+} білкової основи від вмісту солі-плавителя

1 – тринатрійполіфосфат; 2, 3, 4 – цитрат натрію + натрій двовуглекислий у співвідношеннях 3:1, 4:1, 5:1 відповідно;
5 – цитрат натрію

Гіркоту спричиняють іони кальцію, яких унаслідок декальціювання під час іонообміну між Na^+ та Ca^{+2} у білковій основі пасту було більше на $\sim 30\%$, ніж при взаємодії із цитратом натрію [4; 19; 20; 24].

У результаті пептизації казеїнові міцели руйнуються до дрібніших розмірів, збільшуючи поверхню білка і кількість гідрофільних груп, які контактують з водою. Відбувається подальша іммобілізація вільної вологи. Кількість зв'язаної води зростає, а вільної вологи зменшується (рис. 6.4).

Сенсорна оцінка впливу ступеня декальціювання білка на органолептичні показники за п'ятибальною шкалою показала, що смакові якості білкової основи кращі (табл. 6.2) під час використання суміші цитрату натрію і двовуглекислого натрію у співвідношенні 5:1.

Отримані результати склали основу для обґрунтування технології паст закусочних на основі сиру кисломолочного нежирного, активна кислотність білкової основи має бути в межах $\text{pH } 5,8 \dots 6,2$

і відповідно ВУЗ білка – 58...75 %. Ці умови необхідні для утримання білка від денатурації під час його нагрівання за температури 80 ± 2 °C протягом теплової обробки (рис. 6.1).

Таблиця 6.2 – Залежність органолептичної оцінки білкової основи паст закусочних від вмісту іонного кальцію (Ca^{2+}) за концентрації солей-плавителів $2,0 \pm 0,1$ %

Найменування солі-плавителя		Органолептична оцінка з урахуванням коефіцієнта вагомості, бал					Загальна
		зовнішній вигляд	консистенція	колір	запах	смак	
		0,12	0,25	0,1	0,2	0,33	
Тринатрійполіфосфат		0,46	1,20	0,30	0,82	0,81	3,56
Цитрат натрію		0,48	1,05	0,30	0,92	1,38	4,33
Цитрат натрію з натрієм двовуглекислим у співвідношенні:	3:1	0,48	1,15	0,30	0,85	1,18	3,96
	4:1	0,49	1,13	0,30	0,90	1,26	3,99
	5:1	0,50	1,20	0,30	0,96	1,54	4,55

Враховуючи те, що значення активної кислотності сиру кислomолочного нежирного, як правило, коливається в межах 4,7...5,2, величину рН до необхідних значень доцільно регулювати додаванням двовуглекислого натрію в кількості $0,4 \pm 0,1$ % і цитрату натрію в кількості $2 \pm 0,2$ % від загального обсягу компонентів білкової основи паст закусочних.

Для встановлення раціональних концентрацій натрію двовуглекислого як коректора активної кислотності та цитрату натрію як солі плавильної дослідження вологоутримувальної здатності білка проводили в два етапи: зміщували рН білкової основи в нейтральний бік одним із реагентів, фіксуючи інший (рис. 6.5).

На першому етапі досліджень для визначення впливу натрію двовуглекислого на кінетику вологоутримувальної здатності білка зміщували рН білкової основи в нейтральний бік до $6,5 \pm 0,2$, додаючи розчин з концентрацією цитрату натрію в межах 0,0...3,0 % та фіксуючи при цьому концентрації розчину натрію двовуглекислого в таких значеннях: 0,3, 0,4, 0,5 та 0,6 % (рис. 6.5).



Рисунок 6.5 – Залежність ВУЗ білкової основи від активної кислотності за концентрації натрію двовуглекислого
 1 – 0,3 %; 2 – 0,4 %; 3 – 0,5 %; 4 – 0,6 %

За рахунок гідролізу натрій двовуглекислий за концентрації 0,3 % забезпечує 54 % ВУЗ білкової основи, за концентрації 0,4 – 72 %, за концентрації 0,5 – 76 %, за концентрації 0,6 – 88 %.

Раціонального значення ВУЗ щодо термічної стійкості (рис. 6.5) білкова основа набуває при додаванні натрію двовуглекислого у кількості 0,4...0,5 %. При цьому значення активної кислотності зростає до pH $6,2 \pm 0,1$, а ВУЗ білкової основи збільшується до 75 ± 2 %.

Отже, натрій двовуглекислий за даної концентрації позитивно впливатиме на процес гідратації при підготовці білкової основи до теплової обробки (рис 6.6).

Зростання гідратації білка під час зрушення pH в лужний бік натрієм двовуглекислим можна пояснити схемою іонного обміну (рис. 6.6), унаслідок якого збільшується його гідрофільність, частково руйнується ККФК і зменшуються розміри білкових міцел [11; 19; 20; 24].

Ця реакція підтверджує роль катіонів та аніонів в іонному обміні між білком сиру кисломолочного, у зростанні при цьому pH та збільшенні ВУЗ білка. Аніон натрію двовуглекислого витісняє з міцелового ланцюжка кальцій та, адсорбційно зв'язуючись з параказеїном, підсилює його негативний заряд. При цьому pH суміші зміщується в лужний бік, а ізоелектрична точка білка – у кислий. Унаслідок цього казеїн значно збільшує свою буферну ємність, набрякає протягом дозрівання білкової основи та зберігає свою агрегативну рівновагу. Катіон натрію, приєднуючись

через серинфосфатну групу до молекули казеїну, яка внаслідок втрати катіону кальцію отримала негативний заряд, утворює легкорозчинну білкову сіль – казеїнат натрію, що підвищує загальну розчинність білка.

На другому етапі досліджень (рис. 6.7) для визначення впливу цитрату натрію на вологоутримувальну здатність білка рН білкової основи зміщували в нейтральний бік до $6,5 \pm 0,2$, додаючи розчин з концентрацією двовуглекислого натрію в межах $0,0...1,1\%$ та фіксуючи при цьому концентрацію розчину цитрату натрію в межах: $1,0 \pm 0,1\%$, $2,0 \pm 0,1\%$, $3,0 \pm 0,1\%$.

Цитрат натрію концентрацією $1,0 \pm 0,1\%$ забезпечує $70 \pm 1\%$ ВУЗ білкової основи, концентрацією $2,0 \pm 0,1\%$ – $75 \pm 2\%$, а за концентрації $3,0 \pm 0,1\%$ – $78 \pm 2\%$.

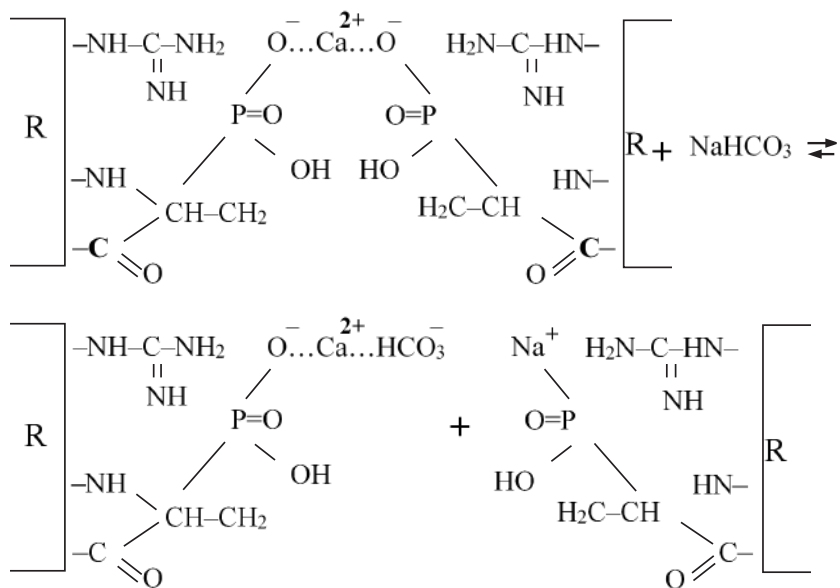


Рисунок 6.6 - Іонний обмін при додаванні натрію двовуглекислого до білкової основи паст закусочних

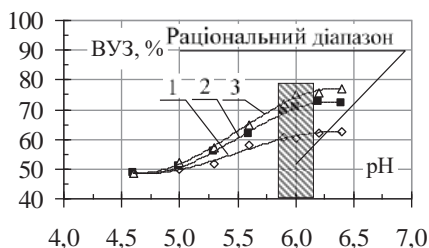
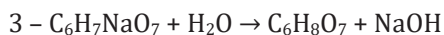
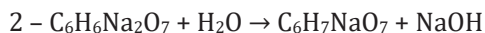
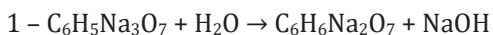


Рисунок 6.7 – Залежність ВУЗ білкової основи від активної кислотності за концентрації цитрату натрію
 1 – 1,0 %; 2 – 2,0 %; 3 – 3,0 %

Аналіз графіків показав, що при збільшенні концентрації цитрату натрію від $2 \pm 0,1$ до $3 \pm 0,1$ % значення ВУЗ збільшується несуттєво – на 4 %, але при цьому значно зростає активна кислотність – рН 6,2...6,7 і знижуються смакові властивості.

Наступне зростання активної кислотності відбувається за рахунок гідролізу цитрату натрію (рис. 6.8), що забезпечує іонний обмін, подальше руйнування ККФК (рис. 6.9), збільшуючи буферну ємність білка [20; 24].



} Цитринова кислота

Рисунок 6.8 – Схема гідролізу цитрату натрію
 1, 2, 3 – етапи гідролізу

Установлено, що раціональне значення активної кислотності, що забезпечує необхідні умови для гідратації білка, має знаходитись в межах рН 5,9...6,0 (рис. 6.5, 6.7).

Потужний аніон, адсорбційно зв'язуючись з параказеїном, утворює розчинну цитринову сіль казеїну (рис. 6.9), підсилює його негативний заряд, унаслідок чого білок значно збільшує свою гідрофільність, набрякає протягом дозрівання білкової основи та зберігає свою агрегатну рівновагу.

Саме тому білки витримують тривалий час нагрівання за температури $80 \pm 2^\circ\text{C}$ під час теплової обробки і не денатурують [4; 19; 20; 24; 25]. Такою схемою іонного обміну пояснюється зростання гідратації білка при зміщенні рН цитратом натрію, унаслідок чого руйнується ККФК, зменшуються розміри білкових міцел і збільшується гідрофільність білка [19; 20].

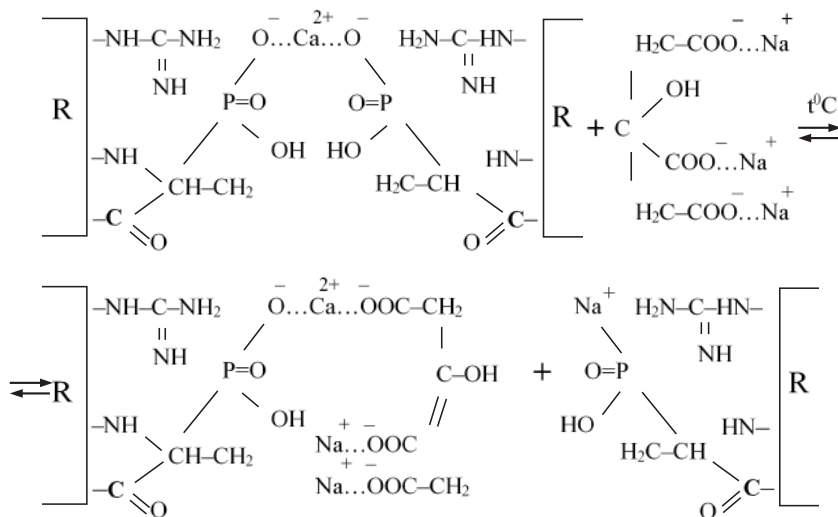


Рисунок 6.9 – Іонний обмін при додаванні цитрату натрію до білкової основи паст закусочних

Для визначення раціонального часу дозрівання проводили дослідження ВУЗ білкової основи з різною концентрацією цитрату натрію.

Установлено (рис. 6.10), що під час дозрівання білкової основи паст закусочних ВУЗ збільшується протягом перших $(28 \pm 2) \times 60$ с і залежно від концентрації цитрату натрію $1,0 \pm 0,1$, $2,0 \pm 0,1$, $3,0 \pm 0,1$ % відповідно складає: 64 ± 2 , 75 ± 2 , 77 ± 2 %. Протягом наступних $(20 \pm 2) \times 60$ с ВУЗ зростає лише на $3,0 \pm 0,5$ %, найімовірніше, у результаті зменшення активності білка внаслідок досягнення максимально можливого значення ВУЗ досліджуваної білкової системи.

Отже, суміш натрію двовуглекислого концентрацією $0,4 \pm 0,1$ % як коректора рН та цитрату натрію як солі плавильної концентрацією $2 \pm 0,2$ %, після дозрівання протягом $(28 \pm 2) \times 60$ с забезпечить збільшення ВУЗ білкової основи до 75 ± 2 %, що дозволить підвищити її термічну стійкість у процесі теплової обробки до 95 ± 2 °C (рис. 6.10).



Рисунок 6.10 – Залежність ВУЗ від тривалості дозрівання білкової основи за концентрації натрію двовуглекислого 0,4 % та цитрату натрію, %
 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0

Вода є основною складовою частиною більшості продуктів, що зумовлює їхні товарознавчо-технологічні характеристики (консистенцію, структуру, соковитість), визначає їхні органолептичні показники, а також стійкість під час зберігання [26]. Завдяки своїм структурним зв'язкам вона характеризується різними властивостями, доступністю, що дозволяє принципово розділити її за цими ознаками на вільну та зв'язану. Тому в технології продуктів харчування поряд з такою характеристикою, як загальна вологість, виділяють не менш важливі показники – зв'язана волога, вологоутримувальна здатність. Співвідношення вільної та зв'язаної води часто є домінуючим показником, що характеризує технологічну, товарознавчу та мікробіальну стабільність продуктів.

У білкових продуктах, одним з яких є паста закусочна, вода міститься у різних формах. Частина води представлена вільною водою, а частина її – так звану «зв'язану водою». Основні біологічні молекули – нуклеїнові кислоти, білки, ліпіди перебувають у суміші моделі паст у гідратованому стані, тобто оточені досить щільним шаром з молекул води. Біомолекули з водою утворюють

єдину систему, яку не можна розділити на компоненти без руйнування її сутності [26; 28; 29].

Зв'язана вода, що міцно утримується різними компонентами харчових продуктів за рахунок хімічного та фізичного зв'язку, завжди існує поблизу розчиненої неводної компоненти. Вона має знижену молекулярну рухливість та інші властивості, що притаманні зв'язаній воді (не може бути розчинником, не може в системі перемішуватися самостійно, а тільки разом з макромолекулами за певної швидкості седиментації, в'язкості, дифузії). Вона не замерзає навіть за температури мінус 40 °C і відрізняється від води вільної за структурою [29]. На жаль, чіткого розділу між цими поняттями не існує тому, що зв'язана вода може мати широкий спектр «зв'язаності» [29; 30]. Так, вода в харчових продуктах може знаходитися в порожнинах, порах і капілярах, утворених у продукті, а також у сорбованому стані на поверхні, гідратна і кристалогідратна вода, а також в інших видах. Молекули води при цьому залишаються досить рухливими, що цілком достатньо для спостереження за ними методом спінової луни ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [29; 30; 31].

При використанні цього методу в досліджуваних зразках за критерій, що характеризує форми зв'язку вологи в білковій основі, брали значення тривалості спін-спінової релаксації T_2 , що є характеристичним часом розфазування магнітних моментів (рис. 6.11) за рахунок створення локального магнітного поля найближчими сусідами, і визначає ступінь рухливості протонів водню, а значить, і загальну молекулярну рухливість води в білковій основі після її дозрівання [29; 30; 31]. При цьому зважали на те, що час релаксації ЯМР залежить від хімічного оточення досліджуваних ядер, тому на швидкість перерозподілу енергії в спіновій системі будуть впливати спін-спінова взаємодія і молекулярна рухливість води. Отже, T_2 в експерименті характеризує взаємодію води з білком (енергію зв'язку). Для встановлення кінетики змін швидкості релаксації диполя води на імпульсній установці ЯМР був обраний універсальний метод спінової луни [29; 30].

Після обробки експериментальних даних по кожному досліджуваному зразку встановлено залежність величини амплітуд сигналу луни (рис. 6.11) залежно від інтервалу τ , між зондуючими

імпульсами за концентрації натрію двовуглекислого $0,4 \pm 0,05 \%$ та різною концентрацією цитрату натрію в білковій основі.

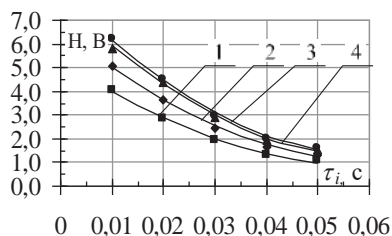


Рисунок 6.11 – Залежність змін амплітуд сигналу луни від інтервалу τ_i між зондуєчими імпульсами в білковій основі паст закусочних з різним вмістом цитрату натрію
 1 – 0%; 2 – 1,0%; 3 – 2,0%, 4 – 3,0%

Значення амплітуд сигналу луни досліджуваних зразка білкової основи без цитрату натрію та зразка з концентрацією цитрату натрію $1,0 \pm 0,1 \%$ відрізняються одна від одної на $1 \pm 0,1 \text{ В}$; зразків з концентрацією цитрату натрію $1,0 \pm 0,1 \%$ та $2,0 \pm 0,1 \%$ також відрізняються одна від одної на $1 \pm 0,1 \text{ В}$; зразків з концентрацією цитрату натрію $2,0 \pm 0,1 \%$ та $3,0 \pm 0,1 \%$ – усього на $0,25 \pm 0,05 \text{ В}$. Це свідчить про те, що подальше збільшення концентрації цитрату натрію понад $2,0 \pm 0,1 \%$ суттєво не впливає на величину амплітуди.

Після математичної обробки результатів вимірів амплітуд [29; 30] визначали час спин-спінової релаксації T_2 від концентрації цитрату натрію в білковій основі паст закусочних (рис. 6.12).

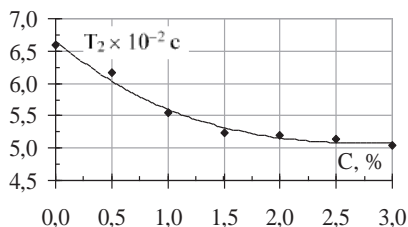


Рисунок 6.12 – Залежність тривалості спин-спінової релаксації диполя води в білковій основі паст закусочних від концентрації цитрату натрію

Установлено, що залежність T_2 від концентрації цитрату натрію в діапазоні 1,0...3,0 % має вигляд плавної кривої (рис. 6.12), що характеризує тенденцію зменшення значення T_2 зі збільшенням концентрації цитрату натрію в білковій основі. Це пояснюється зростанням вологоутримувальної здатності білка внаслідок іонного обміну, що призводить до зменшення кількості «вільної» води в білковій основі паст закусочних.

З наведеного графіка (рис. 6.12) видно, що тривалість спін-спінової релаксації диполя води в білковій основі паст при збільшенні концентрації цитрату натрію в межах від 0 % до $1,0 \pm 0,1$ % зменшується на 0,007 с, у межах від $1,0 \pm 0,1$ % до $2,0 \pm 0,1$ % – на 0,004 с, у межах від $2,0 \pm 0,1$ % до $3,0 \pm 0,1$ % – на 0,002 с, тобто встановлена тенденція зменшення молекулярної рухливості і зростання кількості води, зв'язаної білком зі збільшенням вмісту цитрату натрію в білковій основі паст закусочних.

Експериментально було доведено, що залежність T_2 від концентрації цитрату натрію в інтервалі 1,0...3,0 % має вигляд плавної кривої (рис. 6.12), яка інтенсивно зменшується в інтервалі концентрації цитрату натрію 0...2 % і характеризує тенденцію зменшення значення T_2 зі збільшенням концентрації цитрату натрію в білковій основі.

Це пояснюється зростанням гідратації білка та підвищення його водозв'язуючої активності внаслідок іонного обміну, що призводить до зменшення кількості «вільної» води в білковій основі. Отже, цими дослідженнями підтверджено, що концентрація цитрату натрію $2 \pm 0,2$ % є раціональною та її подальше збільшення в білковій основі паст закусочних суттєво не вплине на кількість зв'язаної води.

Рентгенівський аналіз упорядкованості структури білкової основи паст закусочних (рис. 6.13) проводився на стаціонарному рентгенівському апараті ДРОН-3 [32]. З рентгенівських дифрактограм зразків № 1, № 2 і № 3 видно, що вони характеризуються аморфним рентгенівським спектром, який охоплює область кутів 2θ від 14...36°.

Максимум інтенсивності дифракційної лінії спостерігається при куті відбивання $2\theta = 20,5^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані $d = 4,30 \text{ \AA}$, яку знаходили за формулою Вульфа – Брегга [32; 33].

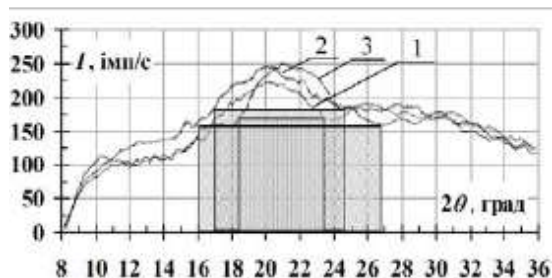


Рисунок 6.13 – Залежність інтенсивності дифракційної лінії від кута відбивання в білковій основі паст закусочних за концентрації цитрату натрію
 1 - $1,0 \pm 0,1$ %; 2 - $2,0 \pm 0,1$ %; 3- $3,0 \pm 0,1$ %

Наявність дифракційного максимуму на лініях «рідинного» типу може свідчити про тенденцію часток до впорядкування. При цьому вищий ступінь упорядкованості спостерігається у зразках № 2 і № 3 за концентрації цитрату натрію в білковій основі паст закусочних відповідно 2 і 3 %. Зразки № 2 та № 3 мають більш чітко виражений дифракційний максимум, крім того, на дифрактограмі з'явився ще додатковий максимум з $d = 3,49 \text{ \AA}$.

Після природного підсушування на повітрі за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$ та вологості повітря 75 % протягом 24 годин у зразках зафіксовано помітне збільшення інтенсивності основного максимуму до $d = 4,33 \text{ \AA}$, що може бути доказом зростання ступеня упорядкованості структури внаслідок зменшення дифузійного фону в зразках через втрату слабкозв'язаної води. Водночас ці ефекти більш виражені у зразках № 2 (рис. 6.14) і № 3, інтегральна напівширина дифракційної лінії (заштрихована область) яких менша і складає відповідно 0,108 і 0,107 радіана, тоді як у зразка № 1 вона дещо більша і складає 0,119 радіана. Площа під кривою пропорційна кількості часток, що створюють це відбивання.

За напівшириною дифракційної лінії оцінювали ефективний середній розмір часток [24; 33]. Розрахунками отримано величину розміру часток для зразка № 1 $D = 12 \text{ \AA}$, для зразка № 2 $D = 13,3 \text{ \AA}$, а для зразка № 3 $D = 13,6 \text{ \AA}$. Тобто розміри часток зразків відрізняються на незначну величину $1,1 \dots 1,3 \text{ \AA}$, і можна вважати, що вони майже однакові.

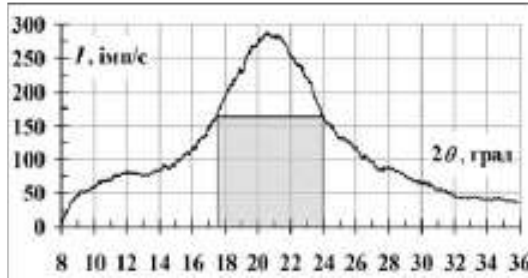


Рисунок 6.14 – Залежність інтенсивності дифракційної лінії від кута відбивання білкової основи паст закусочних після природного висушування

Якщо припустити, що білкова основа паст закусочних складається не з одиничних шарів, а з дуже тонких пакетів, які містять у своєму складі 2, 3, 4 шари, то шляхом співставлення розрахункової та експериментальної інтенсивності відбивання можна аналітично дослідити її на достовірність (рис. 6.15).

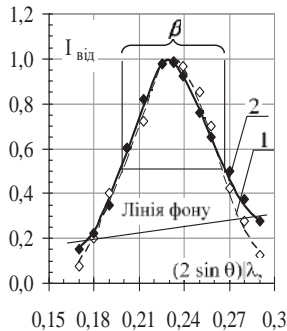


Рисунок 6.15 – Залежність інтенсивності дифракційної лінії від кута відбивання
 1 – розрахункова, 2 – експериментальна

Криву інтенсивності $I_{\text{від}}$ приймали в абсолютних одиницях (рис. 6.15). Тобто в дослідженнях можливо порівнювати не тільки форму, але й висоту кривих інтенсивності зразків білкової основи паст закусочних з різною концентрацією цитрату натрію.

Міжплощинна атомарна відстань може бути «візитною карткою» для ідентифікації конкретної речовини.

Як показали розрахунки, форма і висота кривої для $N = 3$ та $x = 1$ добре збігається з експериментальною кривою (рис. 6.15). При цьому розрахований розмір часток за тришарового пакету практично збігається з розміром часток, отриманих експериментально для зразка № 2: $3 \times 4,30 = 13 \text{ \AA}$.

Тому можна припустити, що білкова основа паст закусочних складається з хаотично орієнтованих часток товщиною не більше 13 \AA уздовж нормалі до відбиваючих атомних площин.

Експериментальними дослідженнями білкової основи паст закусочних було встановлено, що на упорядкованість структури впливає концентрація цитрату натрію. За напівшириною дифракційної лінії та висотою максимуму можна стверджувати, що зразки № 2 і № 3 мають більш упорядковану структуру по відношенню до зразка № 1, що підтверджує концентрацію цитрату натрію в межах $2 \pm 0,2 \%$, отриману попередніми дослідженнями.

Отже, рентгенівськими дослідженнями впорядкованості структури було підтверджено попередні дослідження (рис. 6.7, 6.12), що в білковій основі паст закусочних раціональною концентрацією натрію двовуглекислого є $0,4 \pm 0,1 \%$ та цитрату натрію – $2 \pm 0,2 \%$, які забезпечать необхідні умови для теплової обробки.

6.3 Вибір та обґрунтування концентрації жирової компоненти

Відомо, що, як правило, жировою компонентою в закусочній продукції сучасного продуктового ринку переважно використовується молочний жир, що входить до складу твердих сирів – білкової основи, а також у вигляді вершків чи вершкового масла. Молочний жир надає закускам вершкового смаку і консистенції [4; 5; 34].

Однак вагоме зниження виробництва молока та його висока вартість в Україні обумовили дефіцит молочного жиру, що застосовується у виробництві значної кількості молочних продуктів. Крім того, нові економічні умови ринку змушують виробників шукати для його заміни менш дефіцитну та дешевшу жирову сировину з одночасним підвищенням біологічної та харчової

цінності. Це призвело до широкого використання різних жирів і олій та їх композицій для часткової або повної заміни молочного жиру. Основна вимога при заміні молочного жиру олією – це підвищення харчової і біологічної цінності та органолептичних показників молочних продуктів з можливим зменшенням вмісту холестерину.

Рослинні жири містять багато життєво важливих есенціальних поліненасичених жирних кислот, а також вітамін Е (токофероли), який має важливе значення в організмі людини [35]. Фізико-хімічні властивості молочного жиру і деяких рослинних олій за даними вітчизняних учених наведені в табл. 6.3.

Смак і запах рослинного замітника молочного жиру має імітувати характерний смак або бути нейтральним і стійким у процесі зберігання готового продукту.

Таблиця 6.3 – Фізико-хімічні властивості молочного жиру і деяких рослинних олій

Найменування	Температура, °С		Число омилення	Йодне число
	плавлення	застигання		
Молочний жир	28...33	18...23	220...234	28...45
Олія соняшникова	-	-16...-19	186...194	119...145
Олія кукурудзяна	-	-10...-20	187...190	111...113

Використання олії рафінованої дезодорованої як жирової компоненти дає можливість не тільки скоротити витрати і підвищити продуктивність, але й розширити асортимент, виробляти продукцію з меншим вмістом холестерину чи взагалі без нього, збалансувати вміст насичених і поліненасичених жирних кислот.

Відомо, що в молочному жирі есенціальних кислот украй мало: лінолева кислота міститься в межах 1,5...4,4 %, ліноленова – 0,2...2,1 %, у той час коли в соняшниковій олії вміст лінолевої кислоти досягає ~60 % [45].

За даними автора [36], розбіжність в'язкості різних дезодорованих рафінованих олій несуттєва і становить у діапазоні температур 90...70 °С – $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ Па·с, а в діапазоні температур 50...30 °С – $(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Для встановлення раціональної концентрації олії під час її емульгування в білкову основу паст закусочних проводили дослідження динамічної в'язкості з різним вмістом олії соняшникової (рис. 6.16) та емульгуючої здатності білкової основи (рис. 6.17).

Дослідженнями впливу температури на в'язкість білкової основи паст закусочних з різним вмістом олії рафінованої дезодорованої: 15; 20; 25 % установлено, що динамічна в'язкість у температурному діапазоні 90...60 °С майже однакова і становить $\sim 50 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

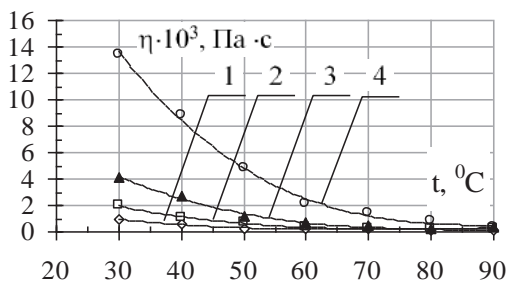


Рисунок 6.16 – Залежність в'язкості білкової основи паст закусочних від температури за вмісту олії соняшникової
 1 – 15 %, 2 – 20 %, 3 – 25 %, 4 – 30 %

Зниження температури в діапазоні 50...30 °С сприяє зростанню в'язкості в межах $100...400 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Збільшення вмісту олії в білковій основі до $30 \pm 2\%$ значно підвищує в'язкість у температурному діапазоні 90...60 °С у межах $75...200 \cdot 10^{-3}$ Па·с та суттєво підвищує в межах $480...1350 \cdot 10^{-3}$ Па·с в діапазоні температур 50...30 °С, що може погіршити умови емульгування.

Відомо, що емульгування – це процес, який відбувається зі значними витратами енергії [24; 37], тому його доцільно здійснювати в зоні з низькою в'язкістю. Саме цим пояснюється вибір як раціональної концентрації олії $25 \pm 2\%$ за температури 30...40 °С та в'язкістю білкової основи $280...400 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Емульгуючу здатність білкової основи паст закусочних (рис. 6.17) вивчали встановленням точки інверсії фаз під час емульгування, змінюючи концентрацію одного з основних компонентів

білкової основи за стандартною методикою [48; 49] за температури 35...40 °С, вологості 77,6 % із частотою мішалки 25 с⁻¹.

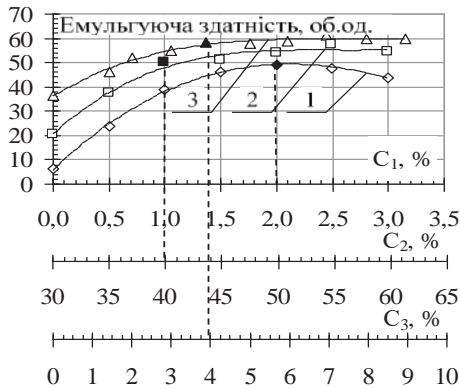


Рисунок 6.17 – Залежність емульгуючої здатності білкової основи паст закусочних від концентрації основних компонентів

1 – цитрату натрію (C_1); 2 – сиру кисломолочного нежирного (C_2);
3 – молока сухого знежиреного (C_3)

Установлено, що зі збільшенням концентрації цитрату натрію вона зростає і за концентрації 2,0 % досягає максимального значення – 50 об. од. олії. При подальшому збільшенні концентрації емульгуюча здатність знижується, імовірно, унаслідок зростання H (рис. 6.17).

Визначено, що зі збільшенням вмісту сиру кисломолочного нежирного від 30 до 40 % емульгуюча здатність білкової основи інтенсивно зростає. При збільшенні вмісту сиру кисломолочного нежирного до 50 % емульгуюча здатність уповільнюється і складає 54 об. од. унаслідок суттєвого підвищення в'язкості, що підтверджується попередніми дослідженнями (рис. 6.3).

Додавання до білкової основи сухого знежиреного молока як додаткового емульгатора до 4,0 % сприяє підвищенню емульгуючої здатності до 56 об. од. олії за вмісту сиру кисломолочного нежирного 40 %, очевидно, внаслідок зростання вмісту поверхнево-активних речовин.

Для продукції емульсійного типу з тривалим терміном зберігання важливим показником є стійкість емульсії. Її визначали за вмістом незруйнованої емульсії після двократного центрифугування з проміжним нагріванням до 90 °С. Установлено, що масова частка незруйнованої фази модельної емульсії (табл. 6.4) залежить від жировмісту, концентрації білковмісних компонентів білкової основи та концентрації цитрату натрію.

Таблиця 6.4 – Показники стійкості модельної емульсії паст закусочних

Найменування компонента	Концентрація, %	Масова частка незруйнованої модельної емульсії, % за жировмісту, %			
		20	40	60	80
Сир нежирний кисломолочний	30	24	66	84	94
	40	60	83	86	96
	50	76	88	94	98
	60	78	90	96	98
Сухе молоко нежирне	0	38	63	76	88
	4	56	78	82	92
	6	60	83	86	96
	8	86	94	98	98
Цитрат натрію	0	22	31	40	48
	1	42	58	64	81
	2	60	83	88	96
	3	62	80	86	94

З аналізу таблиці видно, що стійкість модельних емульсій паст закусочних за жировмісту 20...80 % характеризує масова частка незруйнованої структури в межах відповідно 24...98 %, що залежить від вмісту основних білковмісних компонентів, олії та активної кислотності білкової основи, яка залежить від концентрації цитрату натрію.

Для дослідження стабільності емульсії до і після теплової обробки будували діаграми за стандартною методикою (рис. 6.18, 6.19), що полягає у вимірюванні об'єму жирової та водної фаз, які відокремились від загального об'єму внаслідок руйнування емульсії [24]. Аналіз діаграми показав, що до теплової обробки

агрегативна стійкість модельної емульсії висока, складає 96...98 % і майже не залежить від вмісту білковмісних компонентів та олії в межах концентрацій, що досліджувались (рис. 6.18).

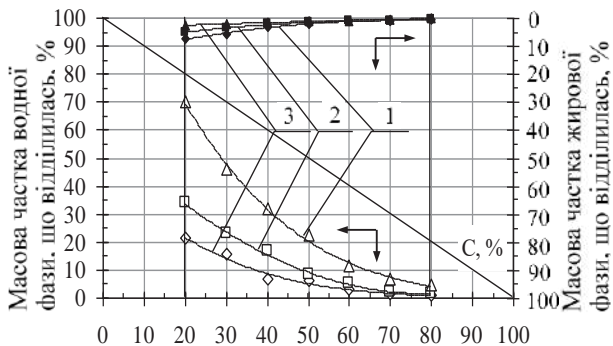


Рисунок 6.18 – Залежність стійкості модельної емульсії від концентрації олії до теплової обробки за вмісту сиру кисломолочного нежирного, %
 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50

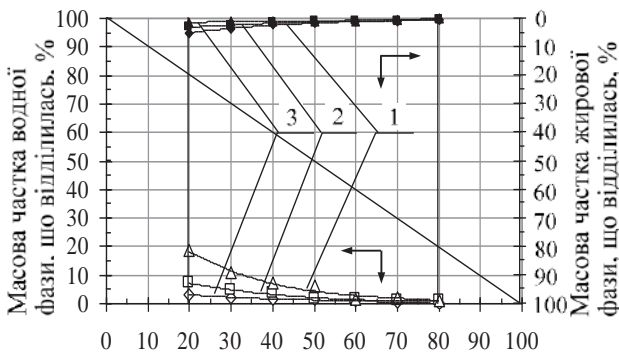


Рисунок 6.19 – Залежність стійкості модельної емульсії від концентрації олії після теплової обробки за вмісту сиру кисломолочного нежирного, %
 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50

Однак кінетична стійкість низька і за вмісту олії $20 \pm 1 \%$ в модельній емульсії за вмісту сухого молока $6,0 \pm 0,5 \%$ та сиру

кисломолочного нежирного $30 \pm 2 \%$, $40 \pm 2 \%$, $50 \pm 3 \%$ відповідно складає $30 \pm 2 \%$, $65 \pm 2 \%$, $78 \pm 2 \%$. Збільшення вмісту олії від 20...80 % підвищує стабільність емульсії за концентрації сиру кисломолочного: 30 % на 65 %, 40 % на 31 %, 50 % на 20 %.

Установлено, що теплова обробка за температури $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ сприяє підвищенню кінетичної стабільності модельної емульсії паст закусочних майже в 1,5 раза (рис. 6.19). Після теплової обробки стабільність емульсії, що містить $20 \pm 1 \%$ олії, зростає за вмісту сиру кисломолочного нежирного: $30 \pm 2 \%$ від 30 до 70 %, $40 \pm 2 \%$ від 65 до 84 %, $50 \pm 2 \%$ від 78 до 94 %, імовірно, унаслідок збільшення зв'язування води білком.

Отже, дослідженнями доведено, що жировміст модельної емульсії паст закусочних може мати широкий діапазон від 20 до 60 % при збереженні агрегативної стабільності. Доцільним є внесення до білкової основи сухого молока в кількості $4 \pm 1 \%$, що за вмісту сиру кисломолочного нежирного $40 \pm 2 \%$ підвищує емульгуючу здатність на 28 ± 2 об. од. Підтверджено раціональну концентрацію цитрату натрію в білковій основі $2 \pm 0,2 \%$, що забезпечує найбільшу емульгуючу здатність. Також для забезпечення високої кінетичної стійкості модельної емульсії паст закусочних крім проведення теплової обробки необхідно ввести до рецептури структуроутворювач з високою водозв'язуючою здатністю.

6.4 Дослідження впливу рецептурних компонентів на технологічні показники модельної системи паст закусочних

Рушійною силою технологічного впливу є нагрівання (рис. 6.20...6.22) рецептурної суміші паст закусочних, білкова компонента якої внаслідок механічного впливу під час перемішування, іонообмінної дії солі-плавителя та теплового впливу переходить у розчинну форму, що забезпечує утворення водно-жирової емульсії в середовищі твердоподібного сильно гідратованого білка.

Враховуючи попередні дослідження паст закусочних на основі сиру кисломолочного нежирного (рис. 6.17...6.19), вплив компонентів на температуру теплової обробки визначали під час нагрівання в температурному інтервалі 55...95 $^\circ\text{C}$ (рис. 6.20...6.22) після структуроутворення [11; 12; 13; 24; 38].

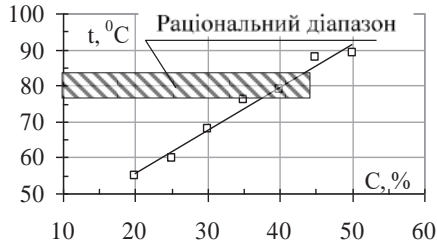


Рисунок 6.20 – Залежність температури теплової обробки модельної системи паст закусочних від вмісту сиру кисломолочного нежирного

Крім того, температура теплової обробки є важливим параметром, що впливає на втрату маси і кінцеву якість готового продукту за рахунок випаровування води.

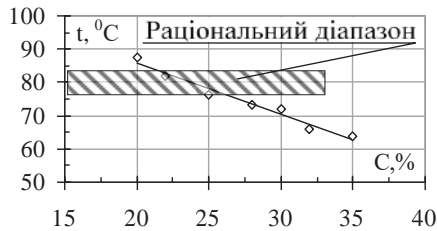


Рисунок 6.21 – Залежність температури теплової обробки модельної системи паст закусочних від вмісту олії

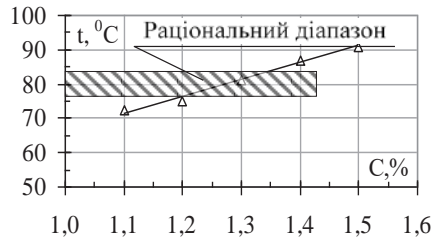


Рисунок 6.22 – Залежність температури теплової обробки модельної системи паст закусочних від вмісту агару

Основні теплові процеси, що протікають в модельній системі паст під час теплової обробки в даному інтервалі, характеризують підвищення гідратаційної здатності білка під впливом температури та часткове видалення води, слабко зв'язаної з білком. Дослідження проводили, змінюючи концентрацію одного з основних рецептурних компонентів і фіксуєчи інші в межах раціональних значень.

Збільшення концентрації сиру кисломолочного на 10 % (рис. 6.20) підвищує температуру теплової обробки паст закусочних на 12 ± 3 °С; збільшення концентрації олії на 10 % (рис. 6.21) знижує температуру теплової обробки паст закусочних на 8 ± 2 °С; збільшення концентрації агару на 0,1 % (рис. 6.22) підвищує температуру теплової обробки паст закусочних на $11 \pm$ °С.

Варто зазначити, що збільшення вмісту рецептурних компонентів модельної системи паст закусочних: сиру кисломолочного в діапазоні 20...50 % підвищує температуру теплової обробки з 55 ± 2 до 90 ± 2 °С, агару в діапазоні 1,1...1,5 % – підвищує температуру теплової обробки з 73 ± 2 до 90 ± 2 °С, олії в діапазоні 20...35 % – знижує температуру теплової обробки з 85 ± 2 до 63 ± 2 °С.

У середньому за вмісту основних компонентів модельної системи продукту в межах раціональних концентрацій температура теплової обробки модельної системи паст закусочних складає 80 ± 2 °С.

Перелік джерел посилання до розділу 6

1. Чагаровский А. П. Новые виды плавленых сыров повышенной биологической ценности / А. П. Чагаровский, И. А. Гришин [и др.] / Тезисы докладов второй Всесоюзной конференции «Проблемы индустриализации общественного питания страны». – 1989. – С. 227–278.

2. Снегирева И. А. Использование пищевых эмульсий в производстве плавленых сыров / И. А. Снегирева, А. М. Соколов // Молочная пром-сть. – 1993. – № 5. – С. 17–18.

3. Асафов В. А. Перспективы использования растительного сырья в производстве молочных продуктов / В. Асафов, О. Фоломеева // Сыроделие и маслоделие. – 2001. – № 1. – С. 37–38.

4. Гурський П. В. Технологія отримання паст делікатесних на основі сиру кисломолочного знежиреного : збірник научних трудов / П. В. Гурський // Вісник Харків. нац. техн. ун-ту сіл. госп-ва

ім. П. Василенка. – Харків : ХНТУСГ, 2004. – Вип. 28: Сучасні напрямки технології та механізації процесів перероб. і харч. вир-в., Т. 1. – С. 90–96. – Бібліогр.: с. 96.

5. Дослідження харчової та біологічної цінності паст закусочних на основі сиру кисломолочного знежиреного [Текст] / Ф. В. Перцевой, П. В. Гурський, В. О. Коваленко, Л. О. Чернова, Л. Р. Димитрієвич // Темат. збірник наук. пр. – Суми : СНАУ, 2005. – С. 8.

6. Кудряшева А. А. Пицца XXI века и особенности ее создания / А. А. Кудряшева // Пищевая пром-сть. – 2000. – № 1. – С. 66–68.

7. Чагаровский А. П. Основные направления совершенствования технологии и расширения ассортимента плавленых сыров / А. П. Чагаровский, Е. А. Избаш, А. Ф. Затирка. – К. : Знание, 1990. – 20 с.

8. Щедушнов Д. Е. Сырные пасты – необходимая альтернатива / Д. Е. Щедушнов // Масла и жиры. – 2004. – № 12. – С. 10.

9. Кутузова Т. Л. Влияние растительных жиров на свойства сыра / Т. Л. Кутузова, Л. И. Степанова // Молочна пром-сть. – 2002. – № 6. – С. 31–32.

10. Захарова Н. П. Плавленые сыры с комбинированной жировой фазой / Н. П. Захарова, Т. М. Коновалова, В. Г. Долгошинова // Тезисы докладов научно-практической конференции «Производство масла комбинированного: особенности выработки, ассортимент, качество». – Углич. – 2000. – С. 40–42.

11. Технології харчової та кулінарної продукції з використанням білків молока : монографія / Ф. В. Перцевий, П. В. Гурський, С. Л. Юрченко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2010. – 224 с.

12. Дослідження впливу рецептурних компонентів пасти закусочної на температуру плавлення / Ф. В. Перцевой, П. В. Гурський, Г. Є. Поліщук, Д. О. Бідюк // Наука і соціальні проблеми суспільства : харчування, екологія, демографія : матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. – Харків : ХДУХТ, 2006. – Ч. 1. – С. 348–350.

13. Гурський П. В. Дослідження впливу компонентного складу на термічну стійкість модельної системи структурованого продукту / П. В. Гурський // Прогресивні техніка та технологія харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : темат. збірник наук. пр. – Харків : ХДУХТ, 2010. – С. 31–36.

14. Гурський П. В. Вивчення динаміки втрат вологи в пастах закусочних на основі сиру кисломолочного нежирного / П. В. Гурський, О. О. Черняєв // Наукові здобутки молоді у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки

продовольства : збірник праць за підсумками міжнар. наук.-практ. конф. – Київ : ТОВ Аграр Медіа Груп, 2011. – С. 250.

15. Захарова Н. П. Влияние уровня активной кислотности сырья на формирование структуры плавленого сыра / Н. П. Захарова, Н. Ю. Соколова, О. В. Лепилкина, Е. В. Коновалова // Тезисы доклада научной конференции. – Углич. – 1995. – С. 372–373.

16. Захарова Н. П. Роль соли-плавителя в формировании качества плавленых сыров / Н. П. Захарова, Н. Ю. Соколова, В. Г. Долгощинова // Сыроделие. – 2000. – № 1. – С. 21–23.

17. Литвинова Е. В. Основные показатели белка молочного с альгинатом кальция / Е. В. Литвинова, Л. П. Жукова // Молочная пром-сть. – 2002. – № 9. – С. 21–23.

18. Дослідження впливу температури на динамічну в'язкість розчинів драглеутворювачів різного виду / П. В. Гурський, Ю. О. Савгіра, Д. О. Бідюк, Ф. В. Перцевий // Вісник Харків. нац. техн. ун-та сіл. госп-ва ім. П. Василенка. – Харків : ХНТУСГ, 2006. – Вип. 45: Сучасні напрямки технології та механізації процесів перероб. і харч. вир-в. – С. 161–169.

19. Перцевий Ф. В. Роль іонного обміну у виробництві паст делікатесних на основі сиру кисломолочного знежиреного / Ф. В. Перцевий, Ю. О. Савгіра, П. В. Гурський // Молочна промисловість. – 2004. – № 3. – С. 28–29.

20. Гурський П. В. Колоїдно-хімічні перетворення в процесі виготовлення паст делікатесних на основі сиру кисломолочного знежиреного / П. В. Гурський, Ф. В. Перцевий, Ю. О. Савгіра, С. В. Журавльов // Молочна промисловість. – 2004. – С. 24–26.

21. Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов / К. К. Горбатова. – М. : Лег. и пищ. пром-сть, 1984. – 344 с.

22. Крусъ Г. Н. Методы исследования молока и молочных продуктов / Г. Н. Крусъ, А. М. Шалыгина, З. В. Волокитина. – М. : Колос, 2000. – 368 с.

23. ГОСТ 25179-90. Молоко. Методы определения белка. – Введ. 01.01.91. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 10 с.

24. Гурський П. В. Технологія паст закусочних на основі сиру кисломолочного нежирного : дис. ... канд. техн. наук / Гурський Петро Васильович. – Харків, 2009. – 353 с.

25. Пивоваров П. П. Теоретична технологія продукції громадського харчування : навч. посібник. Частина 1. Білки в технології продукції громадського харчування / П. П. Пивоваров. – Харків : ХДАТОХ, 2000. – 116 с.

26. Пивоваров П. П. Теоретичні основи технології харчових виробництв : навч. посібник. Частина 4. Вода та її значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продуктів харчування / П. П. Пивоваров, Д. Ю. Прасол. – Харків : ХДАТОХ, 2003. – 48 с.

27. Пивоваров П. П. Теоретична технологія продукції громадського харчування : навч. посібник. Частина 3. Ліпіди та їх значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продукції громадського харчування / П. П. Пивоваров. – Харків : ХДАТОХ, 2002. – 90 с.

28. Гурський П. В. Дослідження впливу агару на процес дегідратації пасти закусочної за допомогою диференціальної термогравіметрії / П. В. Гурський, Д. О. Бідюк, Ф. В. Перцевий // Вісник Харків. нац. техн. ун-ту сіл. госп-ва ім. П. Василенка. – Харків : ХНТУСГ, 2011. – Вип. 119: Сучасні напрямки технології та механізації процесів перероб. і харч. вир-в. – С. 179–186. – Бібліогр.: с. 185.

29. Дослідження стану води в сирній масі на імпульсному спектрометрі ЯМР / Ф. В. Перцевой, П. В. Гурський, О. Г. Дьяков, Н. В. Федак // Вісник Харків. нац. техн. ун-ту сіл. госп-ва ім. П. Василенка. – Харків : ХНТУСГ, 2005. – Вип. 38: Сучасні напрямки технології та механізації процесів перероб. і харч. вир-в. – С. 135–142.

30. Торьяник А. И. Определение влагосодержания в пищевых продуктах методом ЯМР : методическое пособие для аспирантов / А. И. Торьяник, А. Г. Дьяков, Д. А. Торьяник. – Х. : ХГУПТ, 2003. – 20 с.

31. Гуляев-Зайцев С. С. Формы связи воды в пастообразном плавленом сыре / С. С. Гуляев-Зайцев, А. А. Бовкун, И. Д. Атаманенко // Молочная пром-сть. – 2003. – № 2. – С. 32–33.

32. Паспорт и инструкция по эксплуатации. Аппарат рентгеновский стационарный ДРОН-3. – М. : Мир, 1979. – 102 с.

33. Гурський П. В. Рентгеноструктурний аналіз пасти закусочної на основі сиру кисломолочного нежирного / П. В. Гурський // Інженерія переробних і харчових виробництв = Engineering processing and food productions : наук. журнал. – 2016. – № 1 (1). – С. 59–63.

34. Гурський П. В. Дослідження впливу концентрації солі плавильної на упорядкованість структури пасти закусочної на основі сиру кисломолочного нежирного / П. В. Гурський // Молочна промисловість. – 2006. – № 2 (27). – С. 32–33.

35. Перцевой Ф. В. Технология получения растительных масел и пищевых продуктов, обогащенных каротиноидами : монография /

Ф. В. Перцевой, Ю. А. Савгира, Н. В. Камсулина [и др.]. – Х. : ХГАТОП, 2002. – 229 с.

36. Перцевой Ф. В. Технологии получения икры белковой красной : дис. ... канд. тех. наук / Перцевой Федор Всеволодович. – М., 1983. – 173 с.

37. Абрамзон А. А. Эмульсии / А. А. Абрамзон. – М : Химия, 1972. – 448 с.

38. Гурський П. В. Дослідження міцності та тривалості структуроутворення розчинів драглів для використання в пастах закусочних / П. В. Гурський // Прогресивні техніка та технологія харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : темат. збірник наук. пр. – Харків : ХДУХТ, 2007. – С. 78-83.

■ 7. СУЧАСНІ АСПЕКТИ ПЕКТИНУ ТА ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ З ЙОГО ВИКОРИСТАННЯМ

7.1 Характеристика промислових пектинів

У процесі кислотного екстрагування овочів та фруктів (буряки, яблука, цитрусові) вилучаються пектини, які переважно представляють собою гомогалактуронани і містять невелику кількість нейтральних бокових ланцюгів. Власне, вони складають групу комерційних пектинів (рис. 7.1) [1]. Для харчових продуктів комерційні пектини за європейськими вимогами мають містити понад 65 % залишків галактуронової кислоти на суху масу, а за вимогами американської фармакопеї – більш ніж 74 %.

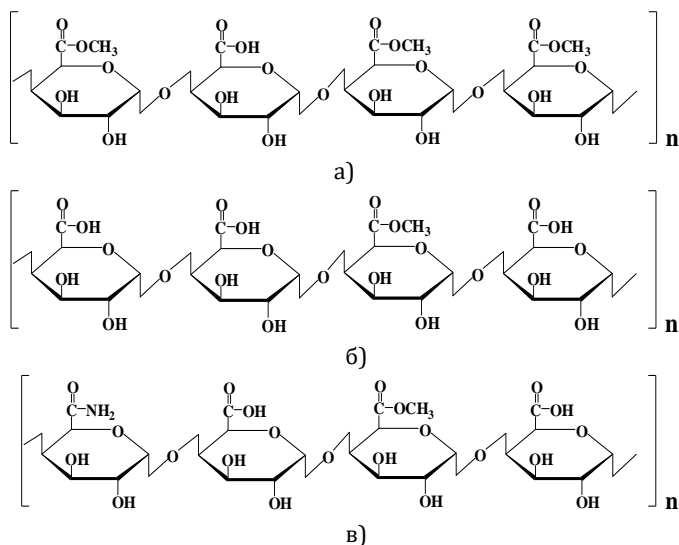


Рисунок 7.1 – Хімічні структури основних видів промислових пектинів

*а – високоетерифікований пектин; б – низькоетерифікований пектин;
в – амідований пектин*

Фізико-хімічні властивості комерційних пектинів залежать від їхньої молекулярної маси та ступеня етерифікації (СЕ – ступінь етерифікації або ступінь метоксилування), яка визначається кількістю молей метанолу на 100 моль галактуранової кислоти [2]. Для посилення гелеутворювальних властивостей пектинів з низьким СЕ (НЕП-пектини) їх хімічно амідують шляхом обробки розчином аміаку (НАП-амідовані пектини) [3; 4].

Пектини з високим ступенем етерифікації (ВЕП) містять 50 % і більше етерифікованих залишків GalA. Низькоетерифіковані пектини (НЕП) отримують деетерифікацією ВЕП у визначених контрольованих умовах (рН, температура, тривалість). Обидві групи пектинових полісахаридів утворюють гелі, але в різних умовах: НЕП при низьких значеннях рН або у присутності катіонів кальцію, а ВЕП – за рахунок гідрофобних взаємодій, особливо у присутності сахарози [2; 5; 6].

Високоетерифіковані пектини. Високоетерифіковані пектини – це пектини із ступенем етерифікації більш ніж 50 %. Основні типи ВЕП, які використовуються у виробництві повидла, джемів, желе та мармеладу, наведено нижче (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Типи високоетерифікованих пектинів

Типи ВЕП за швидкістю желеутворення	Міцність желе (USA-SAG)	Ступінь етерифікації, %
Швидкої садки	150 ± 5	69...73
Помірної садки	150 ± 5	64...68
Повільної садки	150 ± 5	59...63

Низькоетерифіковані пектини. Низькоетерифіковані пектини мають ступінь етерифікації нижче 50 %. Комерційні низькоетерифіковані пектини переважно виробляють з високоетерифікованих, деетерифікація яких відбувається у слабких розчинах кислот або лугів [7].

При використанні аміаку в лужному процесі деетерифікації отримується так званий амідований низькоетерифікований пектин. Крім галактуранових кислот, метилових ефірів галактуранової кислоти, амідований низькоетерифікований пектин містить у молекулярному ланцюгу галактуранамідні ланки [8; 9].

Основні типи НЕП, що використовуються при переробці фруктів, наведені в табл. 7.2 [10; 32].

Для отримання комерційних пектинів, як правило, використовують вичавки цитрусових і яблук – побічного продукту при одержанні соку, а також буряковий жом – відходи виробництва цукру із цукрових буряків.

Таблиця 7.2 – Типи низькоетерифікованих пектинів

Тип НЕП	Реакція на кальцій	Відносна швидкість желеутворення	Густина желе	Ступінь етерифікації	Ступінь амідвання
швидкої садки	висока	швидка	120 ± 5	30	20
середньої садки	середня	середня	100 ± 5	32	18
низької садки	низька	низька	100 ± 5	35	15

Пектини із відходів переробки цукрових буряків характеризуються невисокою желеутворювальною здатністю через низьку молекулярну масу і високий вміст ацетильних груп. Обробка кислим метанолом видаляє ацетильні групи і збільшує СЕ, але суттєво знижує молекулярну масу [11].

Завдяки своїм цінним фізико-хімічним властивостям комерційні пектини широко використовують як згущувачі, желеутворювачі, адгезиви, емульгатори та стабілізатори розчинів.

7.2 Функціонально-технологічні властивості пектину

Розчинність та в'язкість. Пектини, як і інші желеутворювачі, нерозчинні в середовищі, де існують умови для желеутворення [12]. Найкращим розчинником пектинових речовин є вода. Розчиняються вони також у 84 %-й фосфатній кислоті та рідкому аміаку; у гліцерині та формаліні – набухають. В інших органічних та неорганічних розчинниках вони практично нерозчинні. Розчинність пектину залежить від ступенів полімеризації

та етерифікації. Розчинність у воді збільшується при підвищенні ступеня етерифікації та зменшенні розміру молекули. Пектинові кислоти повністю позбавлені метоксильних груп, навіть при невеликій молекулярній масі нерозчинні у воді. З двох пектинів з різними молекулярними масами легше розчиняється пектин з меншою довжиною ланцюга, але з більшою кількістю метоксильних груп. Для отримання однорідного розчину необхідно порошок пектину розтерти із цукром чи попередньо змочити спиртом. При кімнатній температурі можна отримати водні розчини, що містять не більше 3 % пектинових речовин.

Найпростіший спосіб розчинення порошку пектину – змішати його в сухому вигляді з 5 частинами цукру за допомогою змішувача із швидкістю обертання мішалки 20...30 об./хв. Одержана суміш легко розчиняється у воді. Щоб пектин розчинився повністю, рекомендується прокип'ятити суспензію протягом 1 хвилини. Через те, що розчинність цього полісахариду зменшується по мірі зростання вмісту сухих речовин, більшу частину цукру в рецептурі треба додавати лише після розчинення пектину.

В'язкість – одна з важливих характеристик пектинових речовин, як і інших ліофільних колоїдів. Молекули пектину легко асоціюються одна з одною або з великими молекулами супутніх речовин. Пектини не дифундують з розчинів через клітинні мембрани рослин, що пов'язано з їхньою належністю до високомолекулярних речовин. Ці властивості використовують для відділення низькомолекулярних речовин від пектинових речовин, наприклад, у процесі дифузії бурякового цукру.

Молекули пектину у воді підлягають сольватації, тобто утворюється гідратна оболонка, більш щільна у внутрішніх шарах і менш щільна – у ділянках, віддалених від частинок полімеру. Взаємне розташування пектинових молекул може змінюватися залежно від хімічної природи ліофіла, розчинника, температури тощо. Золям ліофільних колоїдів властиві висока відносна в'язкість, різко зростаюча при збільшенні концентрації, та явище структурної або аномальної в'язкості [13].

В'язкість водних розчинів пектину залежить від різних факторів: концентрації, довжини молекулярного ланцюга, ступеня етерифікації, присутності електролітів та температури. Із збільшенням

молекулярної маси при інших рівних умовах в'язкість збільшується. При одному і тому ж значенні молекулярної маси в'язкість зростає із збільшенням електричного заряду макромолекули (кількість вільних гідроксильних груп). Досліди, проведені з пектиновими речовинами, показали, що в інтервалі $pH = 3,5...8,0$ пектиновий розчин поводить себе як розчин пучків елементарних фібрил, при $pH = 6...7$ в'язкість максимальна, при $pH = 4$ – мінімальна. Додавання до розчину пектину незначної кількості натрій хлориду або його солей призводить спочатку до помітного зниження в'язкості, а потім остання набуває постійного значення.

Висока відносна в'язкість пояснюється явищем сольватації. Для роз'яснення структурної в'язкості була запропонована гіпотеза про існування всередині золю сітки із з'єднаних між собою частинок. Пружні сили колоїдної сітки перешкоджають течії золю по капіляру віскозиметра, що обумовлює більшу величину в'язкості, ніж для неструктурованих золів тієї ж концентрації. При порушенні еластичної структури під тиском в'язкість розчину швидко падає [14].

При зміні вмісту розчинника та температури рівновага між сольватацією ланцюгових молекул та їхньої взаємної асоціації зміщується в той чи інший бік. При підвищенні температури в'язкість знижується внаслідок руйнування надмолекулярної структури пектинових речовин. При збільшенні взаємної асоціації молекул пектину при додаванні цукру, спирту утворюються стійкі агрегати молекул, золь переходить у гель. Структурування під час застигання пектинових гелів іде безперервно, супроводжуючись поступовим збільшенням відносної в'язкості системи.

В'язкість пектинового розчину можна визначити вимірюванням молекулярної маси пектину або за його густиною. Іони кальцію збільшують в'язкість розчинів пектинових речовин, тому остання визначається в системах, які не містять цього іону [15; 16].

Вимірювання в'язкості пектинових розчинів використовують для визначення молекулярної маси пектинових речовин.

Кислотно-основні властивості. Під дією кислот природний протопектин розчиняється навіть при низьких температурах. Механізм цієї дії достеменно не з'ясований. Одні дослідники вважають, що кислота видаляє з протопектину багатовалентні

катіони, інші – що спостерігається гідроліз комплексу целюлоза – пектин.

Під дією сильних мінеральних кислот пектова високоетерифікована кислота вже при кімнатній температурі гідролізується, а при її підвищенні – процес прискорюється. Причому швидкість кислотного гідролізу може збільшуватися настільки, що починає переважати деструкція пектину.

Реакція взаємодії пектину з кислотами широко використовується для промислового одержання гелеутворюючого пектину з рослинної сировини, пектинового клею і D-галактуронової кислоти. Для гідролізу протопектину застосовують різні мінеральні (хлоридна, нітратна, фосфатна та ін.) та органічні (винна, лимонна, молочна тощо) кислоти.

Деполімеризація при низькому значенні рН протікає в результаті гідролізу глікозидних зв'язків. У більшості розщеплюється L-рамнозний-глікозидний зв'язок з утворенням галактураногліканових ланцюгів із ступенем полімеризації близько 25. Варто зазначити, що при кислотному гідролізі не відбувається чистого відщеплення розгалужених фрагментів, навіть якщо вони утворені L-арабінофуранозильними залишками. Цей процес завжди супроводжується деполімеризацією рамнозильних зв'язків.

Гідроліз ефірних груп каталізується не тільки кислотами, але й лугами. Луги викликають деетерифікацію молекулярних ланцюгів, що супроводжується реакцією β -елімінування. При рН = 5 розчини пектину стабільні тільки при кімнатній температурі. При підвищенні температури гідроліз складноефірних груп супроводжується розщеплюванням полімерного ланцюга, β -відщеплення відбувається лише у глікозидних зв'язків, що знаходяться поряд з етерифікованою карбоксильною групою. При рН = 6 деетерифікація і деполімеризація прискорюються навіть при кімнатній температурі, швидкість цих реакцій підвищується із зростанням рН. При збільшенні температури руйнування пектинової молекули відбувається інтенсивно [13].

Комплексоутворення. Однією із важливих властивостей пектинових речовин є їхня здатність до комплексоутворення, пов'язана із взаємодією молекули пектину з іонами важких і радіоактивних металів. Ця властивість дає підстави рекомендувати

пектин для внесення в раціон харчування осіб, що перебувають на забрудненій радіонуклідами території і мають контакт з важкими металами. Для організму людини особливо небезпечні стійкі ізотопи цезію, стронцію, ітрю та ін. Екскреція пектину по відношенню до дози Cs^{137} складає 8,4 %, Sr^{90} – 52,6 % [17].

Комплексоутворюючі властивості пектинових речовин залежать від вмісту вільних карбоксильних груп, тобто ступеня етерифікації цих груп метанолом. Ступінь етерифікації визначає лінійну щільність заряду макромолекули і, відповідно, силу і спосіб зв'язку катіонів.

При високому ступені етерифікації пектину (вище за 90 %) вільні карбоксильні групи значною мірою віддалені одна від одної. При цьому кальцієві чи стронцієві солі пектової кислоти практично повністю дисоціюють. Із зменшенням ступеня етерифікації, тобто при збільшенні заряду макромолекули, зв'язок пектинових речовин з катіонами зростає, а константа стабільності пектатів збільшується згідно з функцією, близькою до логарифмічної залежності. При ступені етерифікації 40 % відбувається зміна конформації, що призводить до агрегування пектинових макромолекул та утворення міцного внутрішньомолекулярного хелатного зв'язку.

Здатність до комплексоутворення не залежить від молекулярної маси пектину і визначається коефіцієнтом селективності катіонного обміну, що є характеристикою насичення пектинових речовин двохвалентним катіоном. Дослідження сорбційної здатності пектової кислоти показало, що катіони за здатністю до комплексоутворення або активністю розташовуються в певний ряд $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+}$. Така послідовність пояснюється тим, що катіони Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} крім сполук типу $R(COO)_2Me$ утворюють сполуки другого типу за рахунок взаємодії (крім карбоксильних) з оксигрупами макромолекул або за рахунок утворення солі типу $R(COO)Me(OOCCN_3)$ [18].

Здатність до комплексоутворення пектину залежить від рН середовища. При різних значеннях рН пектинові речовини мають різні значення цієї здатності. Для пектину із бурякового жому висока здатність до комплексоутворення досягається при рН = 5 (505,0 мг $Pb^{2+}/г$) і рН = 10 (503,7 мг $Pb^{2+}/г$).

При таких значеннях буряковий пектин зв'язував до 64...68 % від загальної кількості введеного стронцію. Для пектину соняшника найбільша здатність до комплексоутворення спостерігається при $\text{pH} = 9$ (455,0 мг $\text{Pb}^{2+}/\text{г}$), яблучного пектину – $\text{pH} = 5$ (312,2 мг $\text{Pb}^{2+}/\text{г}$).

Отже, оптимальне значення pH середовища, при якому відбувається максимальне комплексоутворення, для кожного типу пектину індивідуальне і залежить від типу пектиновмісної сировини. Висока здатність до комплексоутворення у всіх пектинових речовин спостерігається в інтервалі $\text{pH} = 4...12$, причому максимальні значення досягаються при $\text{pH} = 5$ і $\text{pH} = 9$.

Істотний вплив на здатність до комплексоутворення має парний ефект пектину і солі важкого металу. Одночасне зниження концентрації пектину в розчині при збільшенні концентрації важкого металу у ньому призводить до значного збільшення константи зв'язування. Так, при взаємодії в розчині 1 частини кобальту з 10 частинами пектину соняшника зв'язується 7,8 % металу, а при співвідношенні 1 : 100 – 80,2 %, аналогічно цьому при зниженні концентрації до 0,5 % бурякового пектину ним зв'язується 75 % стронцію.

Завдяки здатності до комплексоутворення по відношенню до металів пектин є незамінною речовиною у виробництві харчової продукції профілактичної та лікувальної дії. Оптимальна профілактична доза пектину складає 2...4 г на добу для тих, хто контактує із важкими металами, а в умовах радіаційного забруднення – 15...16 г [19].

Гелеутворення. Сучасні теорії гелеутворення пектину припускають наявність у молекулах пектину характерних зон, створених з неупорядкованих сполучених пектинових ланцюгів. Разом із цими зонами знаходяться також фрагменти вільних не зв'язаних один з одним ланцюгів, що є результатом наявності ацетильних груп, рамнози та бокових ланцюгів. Така структура має характер сітки і одночасно перешкоджає утворенню нерозчинних ланцюгів (рис. 7.2).

У процесі гелеутворення ниткоподібні молекули пектину в присутності різних добавок (цукор, кислота, іони кальцію) утворюють тривимірний каркас [7; 20].



Рисунок 7.2 – Структура гелю пектину

Загальноприйнятною є теорія утворення гелів пектину, що ґрунтується на таких припущеннях:

- пектин є гідрофільним колоїдом;
- цукор розглядається як дегідратуючий чинник;
- внесення харчових кислот сприяє значному зниженню від'ємного заряду макромолекули пектину, що створює умови відносного зближення молекул та виникнення між ними водневих зв'язків; процес дегідратації макромолекул пектину та утворення між ними водневих зв'язків протікає протягом певного часу, так само як процеси в інших полімерних системах;
- швидкість дегідратації пектину зростає по мірі збільшення концентрації водневих іонів;
- максимальна міцність гелю спостерігається при іонній рівновазі.

Гелеутворення залежить від молекулярної маси пектину, етерифікації його молекули і вмісту функціональних груп, концентрації цукру в розчині, кількості баластних речовин, супутніх цьому пектину, температури та рН середовища [21].

З урахуванням ступеня етерифікації молекули пектину розрізняють два види гелів: із побічною валентністю та основною.

Кислотно-цукрові пектинові гелі утворюються завдяки водневим зв'язкам при участі недисоційованих вільних карбоксильних груп. Такий тип гелю характерний для високоетерифікованих пектинів. Низькоетерифіковані пектини утворюють гелі тільки

в присутності іонів Ca^{2+} . При цьому молекули пектину взаємодіють між собою за рахунок вільних карбоксильних груп, що зв'язуються Са-іоном у міцний каркас. Такі гелі називають іонозв'язаними. Крім цих основних, можливе утворення гелів проміжних, що містять і цукор, і Са-іон. Такі гелі характерні для пектинів із ступенем етерифікації близько 50 %, зокрема для бурякового пектину [22].

Залежно від умов, у яких утворюється гель, його структура створюється при неоднаковій кількісній участі різних зв'язків. Додана для гелеутворення кислота витісняє катіони із пектинової молекули, створює вільні карбоксильні групи, зменшує їхню дисоціацію, нейтралізуючи електростатичні сили відштовхування між молекулами пектової кислоти. Найміцніші драглі утворюються в присутності лимонної, винної і триоксиглутарової кислот.

Цукор у процесі гелеутворення відіграє роль дегідратуючої речовини. Здатність до дегідратації у різних цукрів – сахарози, глюкози, мальтози різна і визначає характер їхнього впливу на в'язкість пектинових розчинів. Найбільша міцність гелю досягається при додаванні сахарози, найменша – мальтози. Для утворення міцного гелю у трьохкомпонентній системі пектин – цукор – кислота необхідне їхнє оптимальне співвідношення, яке не має абсолютного характеру, а залежить від виду пектину, що визначає межі співвідношення компонентів рецептурної суміші. На практиці оптимальною умовою є приблизне співвідношення пектин : цукор : кислота – 1 : 60 : 1.

Гелеутворення пектину залежить від рН середовища і температури процесу. Для високоетерифікованих пектинів максимальна міцність гелю досягається при $\text{pH} = 3,0 \dots 3,3$, для низькоетерифікованих – при $\text{pH} = 2,5 \dots 2,8$. Зниження рН на 1/10 у певних умовах гелеутворення може викликати підвищення оптимальної температури на 5°C .

Істотний вплив на драглеутворення здійснює хімічна будова макромолекули пектину. Пектова кислота, у якої всі залишки галактуранової кислоти мають карбоксильні групи, нерозчинна у воді і не має здатності до гелеутворення. Наявність баластних речовин, зв'язаних з пектином валентними зв'язками (наприклад, з іншими полісахаридами), викликає зміну конформації його макромолекули і негативно впливає на формування гелю та його міцність.

Ацетильні групи, зв'язані з гідроксильними групами пектинових речовин, значно погіршують їхню здатність до гелеутворення. Найбільша кількість ацетильних груп міститься в пектині із цукрового буряку (0,38...0,80 %), із корзинок соняшника (0,45...0,90 %), обумовлюючи їхню низьку здатність до гелеутворення.

Нами вивчена можливість підвищення властивостей пектинів цукрового буряку до гелеутворення шляхом їхньої обробки хімічними реагентами. Так, використання амоній персульфату або гідроген пероксиду призводить до збільшення молекулярної маси розчинних пектинів за рахунок поперечного зшивання і супроводжується утворенням міцного гелю. Отримані таким способом драглі мають високу водоутримуючу здатність і можуть знайти широке застосування у харчовій промисловості.

Цукрово-кислотні гелі. Асоціація пектинових ланцюгів веде до утворення тривимірної просторової структури, тобто до утворення гелю. Дві або більше ділянки ланцюга розташовуються поряд і взаємодіють між собою. Ідеться про довгі відрізки ланцюгів з рівномірної послідовності, які перериваються включенням рамнози і розгалуженнями. Існує декілька типів асоціацій ланцюгів, які визначаються ступенем етерифікації. Для високоетерифікованих пектинів утворення гелю обумовлено двома основними факторами:

1. Додавання сахарози або інших цукрів призводить до дегідратації пектинових молекул, що полегшує зближення полімерних ланцюгів між собою і робить можливим утворення гелевої структури через водневі зв'язки.

2. Зниження рН середовища пригнічує дисоціацію вільних карбоксильних груп і знижує таким способом електростатичне відштовхування між ланцюгами. Описаний механізм досі коротко позначався в літературі як «цукрово-кислотне гелеутворення».

Однак останні результати досліджень підтверджують, що пектини з високим ступенем етерифікації стабілізуються в гелі комбінацією гідрофобної взаємодії та водневих зв'язків, і тому поняття «цукрово-кислотне гелеутворення» необхідно пояснити детальніше.

Метильні ефірні групи є гідрофобними частинами пектинової молекули. Під дією гідрофобних сил вони групуються в агрегати,

причому намагаються мати якомога меншу поверхню контакту з водою. До того ж водневі зв'язки, наприклад, між неетерифікованими карбоксильними групами утворюються тоді, коли значення рН гелю досить низьке і дисоціація карбоксильних груп значною мірою пригнічена.

Загалом водневі зв'язки стабілізують пектинову сітку, але без гідрофобних взаємодій метоксильних груп гелеутворення за енергетичних причин не відбулося б [23]. Чим вищий ступінь етерифікації, тим більший вклад гідрофобних сил у гелеутворення. Частка водневих зв'язків, що утворюються через вільні неетерифіковані групи, зменшується, а при надто високому значенні рН знижується вплив негативних факторів ($-\text{COO}^-$), при дуже високому значенні рН продукту дисоційовані карбоксильні групи заважають утворенню просторової структури. Це впливає на інтервал значень рН гелеутворення. Пригнічення дисоціації при дуже високих значеннях ступеня етерифікації буде не таким істотним. Чим вищий ступінь етерифікації, тим більше значення рН, при якому починається гелеутворення. Повністю етерифікованим пектинам кислота для утворення гелю не потрібна.

Необхідність високої концентрації цукру для гелеутворення пектинів з високим ступенем етерифікації пояснюється тим, що певні цукри стабілізують гідрофобну взаємодію [23].

На рисунках 7.3, 7.4 наведено механізм гелеутворення високоетерифікованого пектину при додаванні в систему нейтральних цукрів, наприклад, сахарози. Її додавання призводить до дегідратації молекул пектину, що знаходяться у розчині, та дозволяє наблизитись ланцюгам пектину один до одного так, щоб стало можливим перехресне з'єднання молекул через водневі містки. Зниження рН дозволяє уникнути дисоціації вільних карбоксильних груп, що у свою чергу призводить до зниження відштовхування негативно заряджених пектинових ланцюгів.

Утворення гелю високоетерифікованими амідованими пектинами. Загалом утворення гелю високоетерифікованими амідованими пектинами проходить за участю цукру та кислот (цукрово-кислотний механізм) і мало чим відрізняється від механізму гелеутворення високоетерифікованими неамідованими пектинами. Наявність у молекулі пектину амідованих груп

в гідратованому стані призводить на початку реакції до певних просторових змін, що зумовлює більш повільне утворення асоціатів між молекулами амідованих пектинів, ніж при гелеутворенні пектинів з високим ступенем етерифікації.

У кінцевій стадії реакції амідовані групи додатково стабілізують гелеву структуру, утворюючи водневі містки, що призводить до формування міцного гелю з еластично-в'язкою структурою.

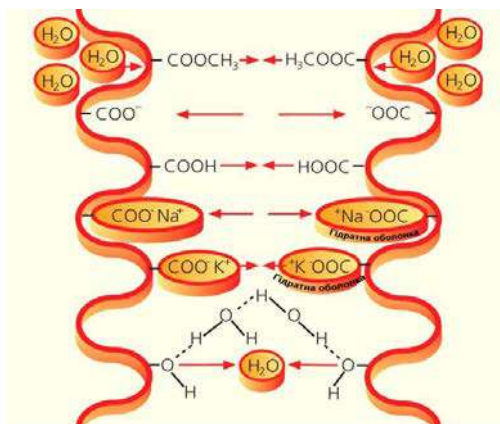


Рисунок 7.3 – Механізм гелеутворення високоетерифікованого пектину в цукрово-пектиновому розчині

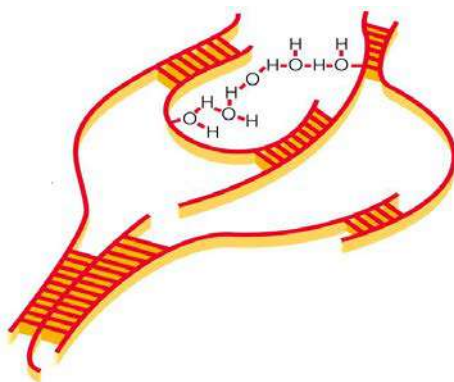


Рисунок 7.4 – Утворення водневих містків і гідрофобна взаємодія під час гелеутворення високоетерифікованого пектину

Кальцій-пектатні гелі. Механізм гелеутворення низькоетерифікованого пектину суттєво відрізняється від механізму високоетерифікованого пектину (рис 7.5, 7.6). Щоб відбулося драглетування в системі, яка містить низькоетерифікований пектин, вирішальним фактором має бути наявність іонів кальцію. Ці пектини утворюють гелі при значно меншому вмісті сухих речовин, ніж високоетерифіковані пектинові речовини, а також допускають більші коливання рН, які не впливають на гелеутворення. На відміну від високоетерифікованого, желе на основі низькоетерифікованого пектину плавиться при нагріванні.

Очевидно, що умови гелеутворення низькоетерифікованих пектинових речовин зовсім не підходять для високоетерифікованих пектинів, проте є загальні риси в поведінці макромолекул та їхніх властивостях. Низькоетерифіковані пектини, як і високоетерифіковані, утворюють міжланцюгові надмолекулярні структури тільки за рахунок карбоксильних груп, які зв'язані одна з одною «кальцієвими містками» [24].

Механізм для гелеутворення низькоетерифікованого пектину асоціюється з добре відомою структурою під назвою «коробка для яєць». Міжмолекулярна взаємодія проходить за механізмом сторона до сторони взаємодіючих галактуранив з утворенням паралельних зв'язків суміжних ланцюгів, які зв'язані внутрішньомолекулярними електростатичними силами та іонними зв'язками через карбоксильні групи [22; 25].

Міцність утворення зв'язків залежить від сили електростатичних взаємодій. Ці зв'язки є міцними, якщо сім послідовно розташованих карбоксильних груп втягнуті у взаємодію. Наявність етерифікованих груп у зоні взаємодії обмежує утворення гелів. Вважається, що всі низькоетерифіковані пектини утворюють надмолекулярні структури за єдиним принципом [12].

Іншою важливою умовою для гелеутворення низькоетерифікованого пектину є висока молекулярна маса. Міцність гелю визначається числом ефективних внутрішньоланцюгових взаємодій. Чим менша молекулярна маса, тим коротший ланцюг та менш міцний гель. Вплив іонів Ca^{2+} на здатність пектину до гелеутворення практично непомітний, якщо 40 % і більше карбоксильних груп етерифіковано. Кальцієві залишки особливо ефективні на тих ділянках

молекул, де з 15 карбоксильних груп, послідовно розташованих, 7 є неетерифіковані.

Наявність у первинній структурі пектину моносахаридів типу рамнози, просторове положення якої несумісне з геометрією зон зшивання галактуронової кислоти, негативно впливає на формування гелю. У цитрусовому та яблучному пектині залишки цих цукрів входять загалом у бокові ланцюги. Ці ланцюги ускладнюють просторову орієнтацію молекул, необхідну для формування зон взаємодії.

Взаємодія пектину з іонами кальцію ускладнюється при наявності ацетильованих фрагментів у молекулах, позаяк їхній розмір несумісний з просторовим розміщенням ланцюга з ланцюгом усередині зон взаємодії. Тому наявність ацетильних груп знижує здатність до гелеутворення низькоетерифікованих пектинів. Особливо це характерно для гелеутворення бурякового пектину, в якому вміст ацетильних груп сягає 35 моль на 100 моль пектину.

Амідування підвищує здатність до гелеутворення низькоетерифікованого пектину. Амідовані пектини менш вимогливі до присутності іонів Ca^{2+} і не утворюють осад при високій концентрації іонів кальцію у порівнянні з іншими пектинами. Амідовані пектини добре вписуються в систему гелеутворення за типом «коробка для яєць» з утворення у продукті системи водневих зв'язків.

Окрім того, існує низка інших факторів, які впливають на гелеутворення низькоетерифікованого пектину. До них належить співвідношення концентрацій пектину та іонів Ca^{2+} , рН, іонна сила, вміст сухих речовин та температура.

Утворення гелю L-пектину без цукру слабо залежить від рН. Для підвищення здатності до гелеутворення при низьких значеннях рН (від 3,5) до пектину необхідно додавати більше Ca^{2+} , ніж при нейтральних значеннях рН. Перехід золя в гель іде швидше при зниженні рН унаслідок зменшення числа дисоційованих карбоксильних груп. При низьких значеннях рН негативний заряд макроіону пектину нейтралізується іонами гідрогену, що призводить до утворення осаду.

Збільшення іонної сили розчину призводить до загального зниження вмісту іонів, необхідних для гелеутворення. При заданих параметрах осадження гель низькоетерифікованого пектину,

що містить NaCl, матиме більшу міцність, ніж гель без солі. Цей ефект пояснюється тим, що при збільшенні концентрації NaCl заряд макромолекули значно збільшується, сприяючи збільшенню молекул пектину, і своєю чергою призводить до зменшення довжини іонних зв'язків між полімерами. При цьому знижується швидкість садки та збільшується число зон зшивання, що сприяє стабілізації гелю загалом.

Гомогенні гелі низькоетерифікованих пектинів є термічно зворотними. Структура таких гелів термопластична. Підвищення температури впливає на міжмолекулярні зв'язки. Зазвичай диспергування такого пектину у водному розчині проходить при підвищених температурах. Установлено, що енергія міжмолекулярних взаємодій складає близько 70 кДж/моль^{-1} . Це значення в 4 рази вище, ніж для високоетерифікованого пектину. Температура переходу золю в гель підвищується при збільшенні вмісту пектину та кальцієвих іонів і зменшенні ступеня етерифікації.

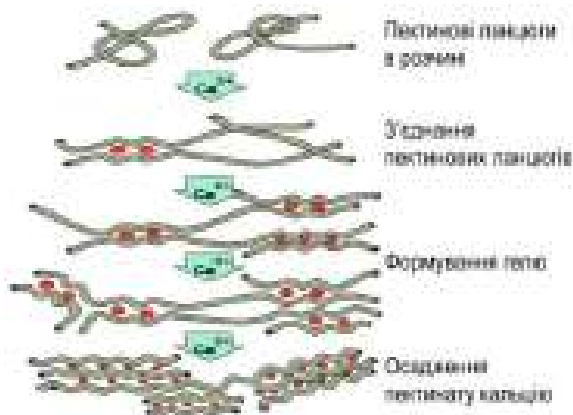


Рисунок 7.5 – Механізм гелеутворення низькоетерифікованого пектину

Амідовані низькоетерифіковані пектини нормально утворюють гелі у джемах, варенні, наповнювачах, мармеладі навіть із тією кількістю іонів Ca^{2+} , що містяться у фруктах та воді. Неамідовані низькоетерифіковані пектини зазвичай вимагають підвищеного

вмісту кальцію для забезпечення гелеутворення. Ступінь етерифікації та амідування визначає реакцію на Ca^{2+} того чи іншого низькоетерифікованого пектину. На практиці ступінь етерифікації та амідування разом визначають відносну температуру садки цих пектинів. Відповідно низькоетерифіковані пектини можна класифікувати як «швидкої садки» та «повільної садки» чи такі, що більш чи менш реагують на Ca^{2+} (рис. 7.6).

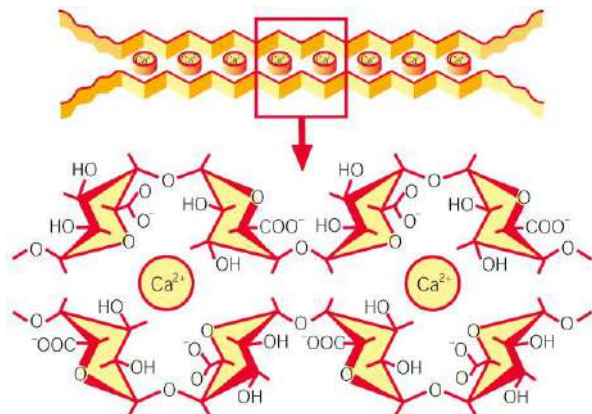


Рисунок 7.6 – Механізм формування комплексу з іонами кальцію (так звана коробка для яєць «eggs-box») під час гелеутворення низькоетерифікованого пектину

Сумісний ефект зниження рН і додавання цукру сприяє гелеутворенню при низькому вмісті іонів Ca^{2+} . Незважаючи на зменшення числа іонізованих карбоксильних груп, гелеутворення посилюється за рахунок специфічного впливу цукру на активність води і гідрофобну взаємодію в системі [26]. Міцність гелю залежить також від типу цукрів. Низькоетерифіковані пектини використовуються у виробництві низькокалорійних желе з додаванням не більше 30...40 % цукру [24].

Пектини з низьким ступенем етерифікації діляться на дві великі групи:

- низькоетерифіковані пектини, які деетерифікуються за допомогою кислот. Поведінка таких пектинів під час гелеутворення описана вище;

- низькоетерифіковані пектини, які деетерифікуються за допомогою амоніаку. Під час деетерифікації частина ефірних груп обмінюється на амідні групи, що призводить до зміни властивостей до гелеутворення у порівнянні з пектинами, деетерифікованими кислотами [27].

Для гелеутворення амідованих низькоетерифікованих пектинів, як і для неамідованих, потрібні іони Ca^{2+} або інші багатовалентні катіони. Але інтервал дозування кальцію в амідованих пектинів більший, тобто вони утворюють міцні гелі з невеликою кількістю іонів Ca^{2+} . Інколи достатня концентрація кальцію в плодах (рис. 7.7). Проте необхідна висока концентрація Ca^{2+} для того, щоб передчасне гелеутворення чітко проявилось. Іншою різницею між амідованими та неамідованими пектинами з низьким ступенем етерифікації є залежність температури гелеутворення від концентрації Ca^{2+} [26].

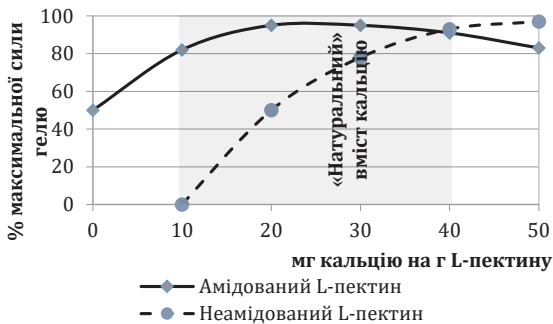


Рисунок 7.7 – Типові норми кальцію для амідованого та неамідованого низькоетерифікованих пектинів. Зафарбована область показує природний вміст кальцію у консерваціях, вареннях, джемах

7.3 Застосування пектину у виробництві харчових продуктів

Сучасна харчова промисловість використовує широкий спектр харчових добавок різного походження для надання харчовим продуктам необхідних технологічних, органолептичних, фізико-хімічних та інших характеристик і властивостей.

Пектин – природний полісахарид, який поєднує в собі властивості структуроутворювача та біологічно активної сполуки. Структуроутворення у продуктах із пектином проявляється у здатності формувати міцні гелі, надавати стійкості емульсіям, загущувати харчові маси. Біологічна активність пектинових речовин виражена в детоксифікуючій, радіопротекторній, антиоксидантній, гіпоглікемічній, імуностимулюючій діях. Це дає підстави для його широкого використання у створенні продуктів оздоровчого, профілактичного харчування та лікарських форм.

Функціональні напої. Сучасний ринок регулярно поповнюється новими продуктами оздоровчого призначення. Особливо прискореними темпами розвивається ринок функціональних напоїв, оскільки для виробників саме напої є найзручнішим об'єктом для введення до їхнього складу будь-якого, в тому числі й функціонального, інгредієнта без принципових змін технологічного процесу. Споживання напоїв, що містять корисні для здоров'я речовини, є ефективним засобом зміцнення захисних функцій організму людини [21].

Для забезпечення реальної фізіологічної активності напою та високих органолептичних показників харчові функціональні інгредієнти мають відповідати таким вимогам:

- корисні властивості інгредієнтів мають бути науково обґрунтовані, для кожного виявлені фізіологічні ефекти;
- при введенні декількох функціональних інгредієнтів має бути вивчена їхня взаємодія і можливі ефекти синергізму, зумовлені комплексною дією на організм;
- інгредієнти мають бути безпечними і стабільними під час зберігання;
- кожен інгредієнт повинен мати точні фізико-хімічні характеристики, що достовірно визначаються за допомогою спеціальних методів аналізу;
- введення функціональних інгредієнтів не повинно знижувати харчову цінність продукту [21].

Для виробництва функціональних напоїв використовують вітаміни, вітаміноподібні і мінеральні речовини, водорозчинні рослинні екстракти, що підвищують адаптивні можливості організму (флавоноїди, терпеноїди, антоціани, глікозиди), а також

розчинні харчові волокна [23]. Специфічний вплив розчинних харчових волокон на організм людини пов'язаний з декількома ефектами: відчуттям насиченості, здатністю знижувати харчову глікемію, пребіотичними властивостями, мікробно деградацією полісахаридів, що супроводжується утворенням та утилізацією коротколанцюгових і летких жирних кислот, антиканцерогенним ефектом, ентеросорбуючою дією. Норма фізіологічної потреби в розчинних харчових волокнах дорослої людини складає 2,0 г на добу [18].

До найперспективніших розчинних харчових волокон відносять пектини, гуміарабік, інулін та фруктоолігосахариди.

Пектини забезпечують текстуру напою, утворюючи у воді розчини різної в'язкості та гелі, їхня специфічна фізіологічна дія пов'язана зі здатністю знижувати рівень холестерину у крові, нормалізувати діяльність шлунково-кишкового тракту, виводити із організму деякі токсини і важкі метали. Як кислі полісахариди, вони проявляють синергічний ефект з молекулами білків, що забезпечує стабілізацію останніх у кислих напоях [24; 25].

Нектари пектиновмісні. Спеціалістами Національного університету харчових технологій розроблено напої з високим вмістом пектинових речовин «Нектари пектиновмісні» (ТУУ199-020709038-001:2005). Відомо, що в гідратній формі пектини проявляють свої функціональні та фармакологічні властивості повною мірою.

До складу пектиновмісних нектарів входять овочеві пюре з моркви, гарбуза, фруктові пюре з яблук, абрикос, персиків, смородини, вишні, пектиновий концентрат або пектин, цукор, лимонна кислота, настої рослинної сировини (меліси, м'яти), що забезпечують прекрасні смакові властивості, високу харчову і біологічну цінність. Продукт багатий харчовими волокнами, легкозасвоюваними вуглеводами, органічними кислотами, вітамінами, мікро- елементами.

Варто зазначити, що пектин в поєднанні з біологічно-активними речовинами овочів, фруктів, ягід посилює їхні біологічні функції.

Необхідно вказати склад та біологічно-активну цінність основних складових пектиновмісних нектарів: пюре гарбуза, моркви, яблук, смородини, абрикос тощо (табл. 7.3).

Таблиця 7.3 – Органолептичні показники пектиновмісних нектарів

Назва показника	Характеристика
Зовнішній вигляд і консистенція	Однорідна непрозора рідина з тонкоподрібненою м'якоттю. Допускається незначне розшарування маси.
Смак і запах	Властивий сировині, з якої виготовлені нектари. Не допускаються сторонні присмак і запах.
Колір	Властивий вихідній сировині.

Пюре гарбуза містить полісахариди (клітковина, пектин), моносахариди і дисахариди (глюкоза, фруктоза, сахароза), органічні кислоти (переважно яблучна). Вітамінний склад представлений вітамінами С, В₁, В₂, каротином, особливо багато цінного для дитячого організму вітаміну D, який підсилює життєздатність і прискорює ріст дітей, інші корисні для організму речовини, що вживають для поліпшення функціональної діяльності кишечника, нирок, печінки. Гарбузове пюре – справжня комора мінеральних речовин. У ньому містяться кальцій, калій, фосфор, залізо, мідь, фтор, цинк, що позитивно впливають на кровотворення. Гарбузова м'якоть вживається для профілактики недокрів'я та атеросклерозу, є гарним регулятором травлення і завдяки значному вмісту пектину сприяє виведенню холестерину.

Напої з гарбуза рекомендують вносити до раціону хворим на гепатит та холецистит, людям із жовчокам'яною хворобою, хронічними колітами та ентероколітами, із захворюваннями серцево-судинної системи (гіпертонія, атеросклероз із недостатністю кровообігу), з гострими нефритами та піелонефритами.

Морквяне пюре – дрібно протерта гомогенізована м'якоть моркви, є джерелом вуглеводів, біологічно активних речовин та мінеральних сполук. Вуглеводи представлені переважно клітковиною, пектиновими речовинами, геміцелюлозою, сахарозою, глюкозою та фруктозою; азотисті речовини – амінокислотами і легко розчинними білками, що добре засвоюються людиною. Морквяне пюре багате на вітаміни, зокрема, каротин, який у печінці та тонкому кишковикі за наявності жиру перетворюється на вітамін А. Цей вітамін підвищує опірність організму до інфекційних захворювань,

Його недостатній вміст призводить до зниження гостроти зору, а може викликати й цілковиту втрату зору. Тому його рекомендують людям, професія яких пов'язана з напруженням зору. Пюре з моркви містить фосфоліпиди, лецитин і стероли. Інозит, виявлений у складі м'якоті, переважно діє як профілактичний та лікувальний засіб при атеросклерозі, бо має властивість поліпшувати обмін ліпідів в організмі. Серед мінеральних речовин можна виділити калій, фосфор, хлор та магній. За кількістю магнію морквяна сировина переважає всю іншу овочеву сировину. Він впливає на розширення судин, активізує перистальтику кишечника. Морквяне пюре має численні мікроелементи – алюміній, бор, ванадій, залізо, йод, кобальт, мідь, марганець, цинк. Тому напої з моркви радять вживати хворим із зниженою функцією щитовидної залози. Біологічно активні речовини (пектинові речовини, вітаміни, фенольні сполуки, мінеральні речовини), що входять до складу фруктово-ягідних пюре (з яблук, абрикосів, персиків, смородини), забезпечують високу біологічну цінність, яка сприяє:

- зміцненню імунної системи, судин, серця і системи кровообігу;
- оздоровленню системи травлення;
- зв'язуванню вільних радикалів;
- зміцненню нервової системи;
- активації клітинного обміну речовин і кровотворним процесам;
- зниженню кров'яного тиску, рівню холестерину в крові;
- посиленню захисної функції мембран клітин організму.

Таблиця 7.4 – Фізико-хімічні показники пектиновмісних нектарів

Назва показника	Значення
Масова частка розчинених сухих речовин, %, не менше	9,5
Масова частка пектинових речовин, %, не менше	0,5
pH, не більше	4,2
Масова частка мінеральних домішок, %, не більше	0,02
Масова частка домішок рослинного походження, %, не більше	не допускається

Нектари (табл. 7.4) виготовляють із екологічно чистої сировини, вони не містять синтетичних барвників і консервантів.

Пектиновмісні нектари високо оцінені і рекомендовані Міністерством охорони здоров'я України як додаткове джерело пектину у складі раціонів харчування різних вікових і професійних груп населення, зокрема особам, що живуть чи працюють у несприятливих екологічних або виробничих умовах.

Біологічно активна добавка фітопектиновий напій «Сузір'я Лева» (ТУУ 02070938.014-2000) виготовляється на основі яблучного пектинового екстракту та спиртованого яблучного соку з додаванням настоїв та відварів лікарських рослин: материнки, звіробою, липи, меліси, м'яти, ромашки, шипшини [27; 28].

Інститутом екогігієни і токсикології ім. Л. І. Медведя проведені клінічні дослідження і зроблено висновок щодо клінічних аспектів застосування напою, згідно з якими продукт має виражену біологічну дію (табл. 7.5, 7.6).

Кондитерські вироби. Завдяки оптимальним можливостям для застосування і численним перевагам пектини набувають все більшого значення в кондитерській промисловості як текстуроутворювальні гелеутворювальні інгредієнти.

Таблиця 7.5 – Органолептичні характеристики фітопектинового напою «Сузір'я Лева»

Назва показника	Характеристика продукту
Зовнішній вигляд	Непрозора рідина, допускається незначний осад. Без сторонніх домішок.
Смак	Кисло-солодкий, м'який, гармонійний, з трав'яним тоном. У букеті присутній яблучний аромат.
Запах	Характерно виражений яблучний запах з букетом аромату трав.
Колір	Від рожево-коричневого до коричневого.

Група кондитерських виробів охоплює велику кількість різноманітних продуктів, що відрізняються один від іншого своїми текстурними властивостями. Пектини застосовуються у виробництві желейних виробів, до яких належать желейний і фруктовий

мармелад, зефір, пастила. Пектини широко використовують у виробництві таких продуктів, як печиво з прошарками, східні солодоші, желейні начинки для печива, шоколадних і карамельних цукерок, зефіру [32].

Таблиця 7.6 – Фізико-хімічні показники фітопектинового напою «Сузір'я Лева»

Назва показника	Значення
Масова частка цукру, г/100 см ³	14,0 ± 0,5
Міцність, %	12,0 ± 0,5
Масова частка екстрактивних речовин, г/100 см ³	16,0 ± 0,6
Масова частка пектинових речовин, г/100 см ³ , не менше	0,5
Масова частка титрованих кислот (у перерахунку на лимонну кислоту), г/100 см ³	0,5 ± 0,2
Вміст біофлавоноїдів, мкг/мл, не більше	10,0

Основними технологічними перевагами пектинів у порівнянні з іншими гідроколоїдами є їхня висока здатність до гелеутворення, добра розчинність та температурна стійкість при низьких значеннях рН. Желейні вироби, отримані за допомогою пектинів, відрізняються унікальною текстурою, що створюється індивідуально для кожного виробу і характеризує його специфічні властивості. Текстура варіюється від міцної й еластичної до м'якої та в'язкої. Завдяки цій текстурі та нейтральному смаку у виробах добре проявляється натуральний смак фруктової сировини чи внесених ароматизаторів [33].

Виробництво лукуму та фруктово-збивних цукерок. Асортимент кондитерської продукції з пінною структурою досить різноманітний, однак цукерки і східні солодоші займають у ньому особливе місце, традиційно користуючись найбільшим попитом у населення.

Збивні кондитерські маси в загальному їхньому вигляді являють собою дисперсні системи. Їх отримують шляхом попереднього збивання частини рецептурної суміші, при цьому утворюється густа піна з мікроскопічно малими бульбашками повітря, оточеними тонкою плівкою із в'язкої фруктово-білково-цукрової суміші. Під дією сили поверхневого натягу окремі бульбашки в пінній масі

з'єднуються, збільшуючись у розмірах, у результаті чого ступінь дисперсності зменшується, піна спадає. Для запобігання цьому процесу до складу плівки, що обгортає бульбашки повітря, вводять ПАВ, найчастіше яєчний білок.

Проведені дослідження дозволяють припустити, що можлива заміна яєчного білка до 30 % рецептурної кількості на 10 %-й розчин низькоетерифікованого пектину (НЕП) із збереженням об'єму виходу продукції і підвищенням стабільності пінних систем.

Основним структурним компонентом цієї продукції, питома вага якої в рецептурній суміші складає 70...75 %, є цукрово-крохмало-патоковий сироп. Він визначає початкову в'язкість, наявність якої є однією із необхідних умов отримання піни цього виду. Додавання в рецептурний склад НЕП змінює фізико-хімічні показники отриманої піни, тому потрібно було підібрати раціональні співвідношення крохмалю, цукру й НЕП, які забезпечили б необхідну в'язкість початкової суміші.

Відомо, що оптимальна концентрація крохмалю і цукру для лукуму і фруктово-збивної маси (н/ф для цукерок), що забезпечує високу якість продукції, виражається відповідно співвідношенням (11,0...11,5): (70,0...70,5): (9,0...9,5): (55,0...55,5).

На основі цього було досліджено вплив концентрації НЕП на в'язкість розчинів крохмалю, який є основним гелеутворюючим компонентом (рис. 7.6).

Додавання НЕП у розчин крохмалю змінює його властивості. Так, в'язкість для системи, що містить 11 % крохмалю, аналогічна системам, що містять 9,6...9,8 % крохмалю і 0,1 % НЕП, 9,0...9,5 % крохмалю і 0,2 % НЕП, 10,0...10,3 % крохмалю і 0,3 % НЕП.

Для аналогічної 9 %-ї системи її в'язкісна характеристика ідентична характеристикам таких систем: 8,55...8,6 % крохмалю і 0,1 % НЕП, 8,4...8,45 % крохмалю і 0,2 % НЕП, 8,45...8,5 % крохмалю і 0,3 % НЕП.

У результаті проведених досліджень міцності студнів можна констатувати, що найбільш раціональними співвідношеннями крохмаль : цукор : НЕП для лукуму є (9,0...9,3) : (68...70) : 0,2 %, для фруктово-збивних напівфабрикатів – (8,3...8,5) : (53...55) : 0,2 %.

Лукум. В основу технології покладено використання НЕП як структуроутворювача [37].

Запропонований спосіб отримання лукуму містить змішування НЕП із цукром-піском, яблучним пюре, уварювання системи до 74...76 % сухих речовин, збивання протягом 5...7 хв для отримання системи з піноподібною структурою, змішування з лимонною кислотою, формування готової маси (викладання на лотки шаром 25 мм шляхом розмазування), витримування за температури 20...25 °С протягом 3...4 годин для структуроутворення, підсушування, розрізання пласти на брусочки розміром 20 × 25 × 40 мм, обсіпання цукровою пудрою з ваніллю і пакування.

Хімічний склад запропонованої подукції незначно відрізняється від традиційного. Зміна масової частки сухих речовин для лукуму складає 2,0...2,2 %, для цукерок – 3,0 %; вміст редуруючих цукрів знижується на 0,9...1,3 %, кислотність фактично не змінюється.

Технологія виробництва лукуму з використанням НЕП охоплює стадії підготовки сировини, приготування розчину НЕП і крохмало-цукрово-патокового сиропу, збивання маси, вистоювання і формування виробів, фасування, пакування і реалізацію.

Підготовка сировини здійснюється відповідно до технологічної інструкції з виробництва східних солодоців. Крохмало-цукропатоковий сироп готують у варочному апараті. Змішують воду з температурою не вище 40 °С і крохмаль у співвідношенні 0 : 1. Крохмаль попередньо з'єднують із цукор-піском. Суміш уварюють під тиском 0,3...0,4 МПа до отримання сухих речовин 72...73 %. У кінці уварювання додають патоку (табл. 7.7).

У збивну машину подають крохмало-цукрово-патоковий сироп, охолоджений до 75...80 °С, яєчний білок, змішаний з розчином НЕП (співвідношення НЕП і води складає 1:9), і збивають протягом 7...8 хв. Наприкінці збивання додають чорносмородинову підварку, лимонну кислоту та есенцію і продовжують збивати протягом 2...3 хв.

Готову масу подають на формування, розливають у лотки і залишають у цеху на 18...20 годин. Після вистоювання збивну масу посипають цукровою пудрою і ріжуть за допомогою ріжучого механізму або вручну на брусочки розміром 40 × 40 мм. Після нарізання посипають цукровою пудрою, фасують, пакують і зберігають.

Таблиця 7.7 – Рецептури лукуму і фруктово-збивних цукерок з використанням НЕП

Назва сировини	Масова частка сухих речовин, %	Кількість сировини на 1 т готової продукції, кг			
		лукум		фруктово-збивні цукерки	
		у натурі	у сухих	у натурі	у сухих
Цукор-пісок	99,85	552,0	551,2	572,33	571,47
Цукрова пудра	99,85	57,1	57,0	-	-
Крохмаль картопляний	80,0	83,5	66,8	90,39	72,31
Патока	78,0	113,6	88,6	115,24	89,89
Підварка чорносмородинна	69,0	63,5	43,8	55,16	38,06
Білок яйця	12,0	20,0	2,4	35,6	4,27
НЕП	90,0	2,0	1,8	2,0	1,8
Кислота лимонна	98,0	4,3	3,9	5,81	5,3
Есенція	-	0,2	-	-	-
Усього		896,2	815,5	1074,02	762,97
Вихід		1000,0	778,0	1000,00	750,00

Технологія виробництва фруктово-збивних цукерок містить стадії підготовки сировини, приготування розчину НЕП і крохмало-цукрово-патокового сиропу, приготування збивної маси, формування корпусів, глазурування цукерок і їх охолодження, фасування, пакування і маркування [50]. Приготування розчину НЕП, крохмало-цукро-патокового сиропу і збивної маси аналогічне процесам, описаним вище для лукуму. Готову збивну масу розливають у лотки і залишають у цеху на 18...24 год. Після вистоювання масу виймають із лотків і покривають тонким шаром шоколадної або жирної глазури і через 60...90 хв розрізають на окремі цукерки, підсушують 1...1,5 год і направляють на додаткове глазурування.

Охолодження цукерок з різноманітним видом глазури проходить при різних умовах в охолоджувальній шафі: для жирної глазури $t = 6...8\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 6...7 хв.; для шоколадної глазури $t = -8...-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4...5 хв.

Вироби, виготовлені по запропонованим рецептурам і технологіям, зберігаються протягом 1 місяця при умовах, рекомендованих для цих видів продукції (20 °С).

У результаті вивчення вологості, масової частки редукованих цукрів, кислотності не було виявлено суттєвих змін показників виробів, усі вони знаходились у межах норми, а саме: для лукуму – вологість 19...20 %, масова частка редукованих цукрів – до 40 %, загальна кислотність – не менше 0,2 %; для цукерок на основі фруктово-збивного напівфабрикату – вологість 22...25 %, масова частка редукованих цукрів – до 25 %, загальна кислотність – не менше 0,35 %.

Запропоновані рецептури і технології лукуму та цукерок з використанням НЕП дають можливість знизити вміст яєчного білка до 20 % від загальної маси продукту, не погіршуючи органолептичних і фізико-хімічних показників продукції, підвищити стабільність збивних систем і так гарантувати високу якість виготовленої продукції.

Цукерки. Розроблені рецептури цукерок, що виготовляються методом коекструзії «Золота сопілка» (РЦ 18 Україна 222-К-98), «Чарівні барви» (РЦ 18 Україна 221-К-98) з використанням пектиновмісних пюре, десертів та порошоків. Цукерки «Щедрик смак» (РЦ 18 Україна 219-К-98) та «Щедрик смородинка» (РЦ 18 Україна 220-К-98) виробляються з додаванням пектиновмісної сировини і продуктів екструзії, цукатів, горіхів [38\$ 39].

В основу технології цукерок «Цитрусові» покладено використання низькоетерифікованого пектину, що сприяє розширенню асортименту цукристих кондитерських виробів з драгледоподібною структурою типу цукерок. Отримання цукерок «Цитрусові» охоплює стадії змішування розчиненого у воді низькоетерифікованого пектину, цукру, патоки, цитрусової підварки, яблучного пюре та молочної кислоти, уварювання маси до вмісту сухих речовин 75 %, відливання у форми, витримання 1,0...1,5 год для драглетування, виймання, глазурування шоколадної глазур'ю, охолодження та пакування [40].

Перелік джерел посилання до розділу 7

1. May C.D. Industrial pectins: Sources, production and applications // *Carbohydr. Polym.* – 1990. – V. 12. – P. 79–99.
2. Donato L., Gamier C., Novales B., Doublier J.-L. // *Food Colloids: Interaction, Microstructure and Processing* / Ed. Dickinson E. Cambridge : The Royal Soc. of Chem., 2004. – P. 48–58.
3. Guillotin S.E. Studies on intra- and intermolecular distributions of substituents in commercial pectins. The Netherlands : Wageningen Univ., 2005. – P. 4–24.
4. Guillotin S.E. Populations having different GalA blocks characteristics are present in commercial pectins which are chemically similar but have different functionalities / S.E. Guillotin, E.J. Bakx, P. Boulenguer [and others] // *Carbohydr. Polym.* – 2005. – V. 60. – P. 391–398.
5. Wehr J.B. Alkali hydroxide-induced gelation of pectin / J.B. Wehr, N.W. Menzies, F.P.C. Blarney // *Food Hydrocoll.* – 2004. – V. 18. – P. 375–378.
6. Donato L. Gelation of globular protein in presence of low methoxyl pectin: effect of Na⁺ and/or Ca²⁺-ions on rheology and microstructure of the systems / L. Donato, C. Gamier, B. Novales, J.-L. Doublier // *Food Hydrocoll.* – 2005. – V. 19. – P. 549–556.
7. Lofgren C., Hermansson A.-M. // *Gums and Stabilisers for the Food Industry* / Eds Williams P.A., Phillips G.O. Cambridge : The Royal Soc. of Chem., 2004. V. 12. – P. 153–159.
8. Дудкин М. С. Взаимодействие пектиновых веществ свекловичного жома с аммиаком / М. С. Дудкин, Н. С. Скорнякова, Э. М. Тхоржевская / *Ж. прикладной химии.* – 1969. – Т. 42. – № 1. – С. 159–166.
9. Донченко Л. В. Пектин: основные свойства, производство и применение / Л. В. Донченко, Г. Г. Фирсов – М. : ДеЛи принт, 2007. – 276 с.
10. Schols H.A., Voragen A.G.J. // *Pectins and their Manipulation* / Ed. Seymour G.B., Knox J.P. Oxford : Black-well Publ., 2002. – P. 1–29.
11. Oosterveld A. Effect of enzymatic deacetylation on gelation of sugar beet pectin in the presence of calcium / A. Oosterveld, G. Searle van Leeuwen, A.G.J. Voragen // *Carbohydr. Polym.* – 2000. – V. 43. – P. 249–256.
12. Rinaudo M. Physicochemical properties of pectins in solution and gel states *Pectins and Pectinases* (eds. J. Visser and A. Voragen) H. Schols, A. Voragen // *Progress in Biotechnology*, Amsterdam: Elsevier Science. – 1996. – N 93. – P. 21–34.

13. Шелухина Н. П. Научные основы технологии пектина / Н. П. Шелухина. – Фрунзе : Илим, 1988. – 168 с.

14. Yoo S.-H. Viscometric behavior of high-methoxy and low-methoxy pectin solutions / S.-H. Yoo, M.L. Fishman, Jr.A.T. Hotchkiss, H.G. Lee // *Food Hydrocoll.* – 2006. – V. 20. – P. 62–67.

15. Intermolecular association in pectin solution / M.A.F. Davis, M.J. Gidley, E.R. Morris, D.A. Powell, D.A. Rees // *Int. J. Biol. Macromol.* – V. 2. – P. 330–332.

16. Lofgren C. Synergistic rheological behaviour of mixed HM/LM pectin gels / C. Lofgren, A.-M.Hermansson // *Food Hydrocoll.* – 2007. – V. 21. – P. 480–486.

17. Исследование взаимодействия пектиновых веществ с солями меди, ртути, цинка и кадмия / Г. Н. Кацева, Е. П. Кухта, З. П. Панова и др. // *Химия природных соединений.* – 1988. – № 2. – С. 171–175.

18. Kohn R. Binding of lead cations to oligogalacturonic acid / R. Kohn // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1982. – N 47(12). – P. 3424–3431.

19. Методические указания по использованию в лечебно-профилактических целях пектинов и пектиносодержащих продуктов № 5049-89. – К. : Урожай, 1990. – 15 с.

20. Oakenfull D.G. II Gums and Stabilisers for the Food Industry / Eds Williams P.A., Phillips G.O. Cambridge : The Royal Soc. of Chem., 2000. – V. 10. – P. 277–284.

21. May C.D., Stainby G. Factors affecting pectin gelation. In “Gum and Stabilisers for the Food Industry 3” (G.O. Phillips, D.J. Wedlock, and P.A. Williams, eds.), Elsevier Applied Science Publishers, N.Y. – P. 515–523.

22. Walkinshaw M.D. Models for junction zones in pectinic acid and calcium pectate gels / M.D. Walkinshaw, S. Arnott // *J. Mol. Biol.* – 1981. – V. 153. – P. 1075–1085.

23. Oakenfull, D. Hydrophobic interaction in the gelation of high methoxyl pectins / D. Oakenfull, A. Scott // *J. Food Sci.* – 1984. – V. 49, I. 4. – P. 1093–1098.

24. Fu J.-T. Rheology and structure development during gelation of low-methoxyl pectin gels: the effect of sucrose / J.-T.Fu, M.A.Rao // *Food Hydrocoll.* – 2001. – V. 15. – P. 93–100.

25. H. Kastner, U. Einhorn-Stoll, B. Senge Structure formation in sugar containing pectin gels – Influence of Ca^{2+} on the gelation of low-methoxylated pectin at acidic pH // *Food Hydrocoll.* – 2012. – V. 27. – P. 42–49.

26. Marudova M. Influence of sodium citrate and potassium-sodium tartrate on gelation of low-methoxyl amidated pectin / M. Marudova, N. Jilov // Food Eng. – 2003. – V. 59. – P. 177–180.

27. Racape E. Properties of amidated pectins. II. Polyelectrolyte behavior and calcium binding of amidated pectins and amidated pectic acids / E. Racape, J.-F. Thibault, J.C.F. Reitsma, W. Pilnik // Biopolymers. – 1989. – V. 28. – P. 1435–1448.

28. Левченко Б. Д., Тимонова Л. М. Пектин. Пектинопрофилактика. – Краснодар. – 1992. – 16 с.

29. Кочеткова А. А. Научное обоснование составов и свойств функциональных напитков / А. А. Кочеткова, В. М. Воробьева, Е. А. Смирнова, И. С. Воробьева // Пиво и напитки. – 2011. – № 6. – С. 18–21.

30. Спиричев В. Б. Обогащение пищевых продуктов витаминами и минеральными веществами. Наука и технология / В. Б. Спиричев, Л. Н. Шатнюк, В. М. Позняковский. – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2004. – 548 с.

31. Пакен П. Функциональные напитки и напитки специального назначения / П. Пакен; пер. с англ. – СПб. : Профессия, 2010. – 496 с.

32. Ипатова Л. Г. Физиологические и технологические аспекты применения пищевых волокон / Л. Г. Ипатова [и др.] // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. – 2004. – № 1. – С. 14–17.

33. Пат. на винахід № 45751 А Україна, МПК С08В37/06, С12Г3/06. Фітопектиновий напій «Сузір'я Лева» / Крапивницька І. О., Кушнір О. В., Свінціцька А. І., Карпович І. В., заявник і патентовласник Укр. держ. унів-т харч. техн. – № 2001064360 ; заявл. 22.06.2001 ; опубл. 15.04.02, Бюл. № 4.

34. Крапивницька І. О. Біологічно активна добавка – напій фітопектиновий «Сузір'я Лева» / І. О. Крапивницька, А. І. Свінціцька, О. В. Кушнір, І. М. Бандура, О. В. Цапко // Пріоритетні напрями впровадження в харчову промисловість сучасних технологій, обладнання і нових видів продуктів оздоровчого та спеціального призначення : матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції (23–25 жовтня 2001 р). – К. : УДУХТ. – 2001. – С. 96.

35. Крапивницкая И. А. Особенности применения пектинов и пектинсодержащих продуктов при производстве кондитерских изделий / И. А. Крапивницкая, В. И. Оболкина // Продукты & ингредиенты – 2009. – № 11 (64). – С. 38–40.

36. Зубченко А. В. Физико-химические основы технологии кондитерских изделий / А. В. Зубченко. – Воронеж : Гос. технол. академия, 2001. – 389 с.

37. Патент № 71805 А Україна, МПК А23G3/04. Спосіб отримання лукуму / Перцевий Ф. В., Крапивницька І. О., Полевич В. В., Савгіра Ю. О., заявник і патентовласник Харк. держ. унів-т харч. та торг. – № 20031212553 ; заявл. 26.12.03 , опубл. 15.12.04, Бюл. № 12.

38. Яницький В. В. Рослинні добавки в кондитерських виробках / В. В. Яницький, В. І. Оболкіна, І. О. Крапивницька, А. В. Дзис // Харчова і переробна промисловість. – 1999. – № 9. – С. 14.

39. Оболкіна В. І. Перспективи використання овочевих пектино-вмісних паст у виробництві кондитерських виробів / В. І. Оболкіна, І. О. Крапивницька, С. Г. Кияниця [и др.] // Хлібопекарська і кондитерська промисловість України. – 2009. – № 6(55). – С. 40–50.

40. Патент № 61086 Україна, МПК (2006.1) А23L1/0524 А23G 3/00. Спосіб отримання цукерок «Цитрусові» / Перцевой Ф. В., Гринченко О. О., Рубіна В. В., Гурський П. В., Поліщук Г. Є., Перцевой М. Ф., Бідюк Д. О., Василенко О. О., Крапивницька І. О., Гарнцарек Б. Ч., Гарнцарек З. Е., Міскієвич Т. В., заявник і патентовласник Харк. держ. унів-т харч. та торг. – № u 2010 14541 ; заявл. 06.12.10 , опубл. 11.07.11, Бюл. № 13.

■ 8. ТЕХНОЛОГІЇ ЇСТІВНОЇ ПЛІВКИ ДЛЯ КОНДИТЕРСЬКИХ ТА ХЛІБОБУЛОЧНИХ ВИРОБІВ

8.1 Історія розвитку їстівних пакувальних матеріалів і тари

Більшість дослідників вважає, що тонкий шар, нанесений безпосередньо на продукт, треба називати їстівним покриттям, а попередньо отриманий матеріал, у який потім упаковують продукт, – їстівною плівкою [1]. Їстівні плівки можна визначити як первинне пакування, виготовлене з їстівних компонентів, яке може бути спожите разом із їжею [2]. Провідні фахівці вважають, що їстівні покриття/плівки є пакуванням майбутнього [3], оскільки те, що їх можна споживати разом з продуктом, дає можливість надавати їм функціональних властивостей.

Плівка іноді відрізняється від покриття тим, що вона є автономним обгортковим матеріалом, тоді як покриття наноситься і формується безпосередньо на поверхні харчового продукту. Не так давно, у 70-х роках ХХ ст., їстівні плівки мали зовсім незначне комерційне використання і були обмежені переважно восковим шаром на фруктах та сирі. Упродовж декількох років вагома частина бізнесу виросла із цієї концепції (наприклад, у 1986 році було не більше 10 компаній, що пропонували продукцію з їстівною плівкою та покриттям, а до 1996 року їхня кількість зросла до 600 компаній). Нині споживання їстівної плівки швидко зростає для збереження якості різноманітних харчових продуктів, загальний річний прибуток якого перевищує 100 млн доларів [2].

Не чекаючи настання ери біодеградабельних полімерів, у квітні 2015 р. Європейський парламент затвердив Директиву 94/62/ЕС [4] про скорочення використання легких (товщина < 50 мкм) і надлегких (< 15 мкм) пластикових пакетів, які нині з низки економічних і технологічних причин піддаються рециклінгу в дуже обмеженій кількості. У ній, зокрема, йдеться про те, що до 31 грудня 2019 р.

щорічне споживання легких пакетів на душу населення не має перевищувати 90 шт. і 40 шт. до 31 грудня 2025 р. Враховуючи активну спрямованість України до європейської спільноти, необхідно вже зараз задуматися та активно впроваджувати запропоновані підходи в цьому питанні в життя країни.

До головних переваг їстівних пакувальних покриттів належать: простота технологічних рішень застосування; можливість підвищення харчової цінності харчового продукту; екологічна чистота пакування; дешевизна та доступність їстівних покриттів; зниження втрат продукту.

Недоліки: підвищена вологість плівкоутворювального розчину; висока проникність щодо вологи; труднощі нанесення покриттів на продукти і нерівномірність по товщині сформованих покриттів; нижчі механічні, захисні і бар'єрні показники, ніж у традиційних пакувальних матеріалів.

8.2 Характеристика основної та додаткової сировини для створення їстівних плівок і покриттів

8.2.1 Основна сировина, що використовується для виготовлення їстівних плівок

Класифікація плівкоутворюючих речовин здійснюється за: наявністю дозволу до використання речовини як харчової добавки; природною спорідненістю; ступенем кристалічності; розчинністю у воді або органічному харчовому розчину; сумісництвом з іншими плівкоутворювачами і допоміжними речовинами; здатністю адсорбційно утримувати вологу; здатністю зберігати властивості під час зміни температурно-вологісних режимів зберігання.

8.2.1.1 Плівкоутворюючі матеріали

Їстівні плівки і покриття на основі полісахаридів

Нині основними плівкоутворювачами їстівних плівок і покриттів є: полісахариди (крохмаль, ефіри целюлози, хітозан, пуллан, декстрини, альгінат, карагенан, пектин, камеді тощо), білки (колаген, желатин, зеїн, глютен, соєві ізоляти, казеїн тощо), ліпіди (воски: бджолиний, карнаубський тощо; ацетогліцеріди, гліцеріди тощо) або їхні комбінації.

Крохмаль – найпоширеніший полісахарид як у природі, так і в харчовій промисловості. У виробництві їстівних плівок та покриттів використовують як нативний, так і модифікований крохмаль (E 1400-1405, E 1410-1414, E 1420 тощо), різний за походженням: картопляний, кукурудзяний, саговий, касави, вівсяний, гороховий, рисовий або нанокристали рисового крохмалю, солодкої картоплі, бананів, окенії та манго тощо.

Хітозан – полісахарид, що має фунгіцидні та бактерицидні властивості, біологічно розкладається, має підвищені сорбційні властивості, а також необхідні реологічні характеристики для виготовлення плівок і використання розчинів як покриттів [5]. Основним недоліком хітозану як плівкоутворювача є його погана розчинність у нейтральних розчинах і невисока стійкість до проходження вологи. Необхідний ступінь деацетилювання, щоб отримати розчинний продукт, має бути 80...85 % і вище, що обмежує його використання для виготовлення покриттів.

Целюлоза та її похідні. Тільки чотири форми похідних целюлози використовуються для харчових покриттів чи плівок: гідроксипропілцелюлоза (E463), гідроксипропілметилцелюлоза (E464), карбоксиметилцелюлоза (E466) або метилцелюлоза (E461). Похідні целюлози проявляють термогелеутворення – коли суспензія нагрівається, вони утворюють гель, тоді як під час охолодження повертаються до початкового стану. Плівки з похідних целюлози мають невисокі бар'єрні властивості до водяної пари через гідрофільну природу полісахаридів і характеризуються невисокими механічними властивостями. Плівки на основі гідроксипропіл-метилцелюлози мають перспективи щодо застосування в харчовій промисловості через їхню екологічну привабливість, низьку вартість, гнучкість та прозорість [6]. Наноцелюлоза є новим класом похідних целюлози і характеризується здатністю до розкладання під дією мікроорганізмів [7].

Альгінат (E400-E404) – може бути розглянутий як джерело харчових волокон. Їстівні плівки, отримані з альгінату, прозорі, мають гарний зовнішній вигляд, високі механічні характеристики, що дозволяє використовувати їх для машинного формування ковбасних виробів [8, 9]. Плівки на основі альгінату мають низький опір до води через їхню гідрофільну природу. Особливістю

розчинів з альгінатів є їхня здатність до драглеутворення в присутності кальцію, що обмежує їхнє використання.

Камеді використовуються в приготуванні їстівних покриттів як структуроутворювачі. У приготуванні їстівних покриттів гуарова камедь (E412) використовується як емульгатор, стабілізатор і для підвищення в'язкості. Гуміарабік (E414) унаслідок його розчинності в гарячій або холодній воді є найменш в'язким гідроколоїдом серед камедей. Ксантанова камедь (E415) легко розчиняється у воді, тому можна швидко отримати високу консистенцію в її гарячих і холодних розчинах. Суміші гуарової камеді, гуміарабіку і ксантанової камеді утворюють однорідні покриття. Недоліком використання камедей є їхня висока вартість.

Агар (E406). Відомо [10], що плівка на основі агару утворює кращій бар'єр до впливу вологи, ніж плівки з тапіокового крохмалю. Незважаючи на здатність до біорозкладання і високу силу драглеутворення, агар мало використовувався у складі їстівних плівок через його схильність до старіння.

Карагінан (E407) – водорозчинний лінійно-сульфітований полімер. Застосування карагінана у складі їстівних плівок і покриттів уже охоплює різні сфери харчової промисловості: свіже та заморожене м'ясо, птиця та риба для запобігання зневоднення поверхні, ковбасні оболонки, олія та ін. [11]. Карагінан є дорожчою і менш доступною сировиною.

Пектин (E440) належить до класу поліпшувачів консистенції: стабілізаторів, загусників і драглеутворювачів. Ступінь етерифікації пектинів впливає на їхні властивості (розчинність, гелеутворення, комплексоутворення). Пектин добре поєднується з іншими плівкоутворювачами, наприклад, з хітозаном. Відомо також, що використання їстівних плівок, до складу яких входить пектин, запобігає старінню дієтичного бісквіту [12]. Пектин є перспективною сировиною для використання у складі їстівних плівок через його доступність.

Кефіран – екзополісахарид, який отримують з кефірних грибків, запропоновано [13] для створення біодеградабельної їстівної плівки, як пластифікатор використовували гліцерин, плівки отримували з розчину за рахунок випаровування розчинника. Збільшення концентрації гліцерину від 15 до 35 % зменшило міцність на розрив та збільшило паропроникність.

Їстівні плівки і покриття на основі білків

Під час створення сучасних їстівних пакувальних матеріалів особливу увагу приділяють білкам рослинного і тваринного походження, розчинним у воді, спирті або харчових оліях і жирах: желатину, зеїну, альбуміну, казеїну та ін. Головними недоліками білкових плівок і покриттів є їхня гігроскопічність і низькі механічні властивості.

Желатин найбільш доступний білковий матеріал для виробництва біодеградабельних плівок. Желатин має необхідні фізичні властивості та термостабільність. Використання тваринного желатину у складі їстівної плівки або покриття переважно у фармацевтичній сфері вивчено до 60-х років минулого століття.

Сироваткові білки. Ізолят сироваткового білка утворює повністю водорозчинні покриття, але денатуровані розчини ізоляту сироваткового білка утворюють покриття, у яких білок є нерозчинним [14]. Із сироваткових білків отримують прозорі, гнучкі, безбарвні, без запаху плівки з низьким бар'єром до вологи. Проте плівки на основі білка мають гарний аромобар'єр [15]. Паропроникність може бути поліпшена введенням до складу плівки гідрофобних матеріалів, таких як ліпіди. Установлено покращення механічних та оптичних властивостей харчових плівок із сироватковим білком, що містять бджолиний віск, сорбіт і сорбат калію [16]. Сироваткові білки не перспективні для використання у складі їстівних плівок через їхню вартість і відносну недоступність.

Соевий білок. Для зниження крихкості плівок із соєвого білка їх занурюють у розчин ацетату натрію, промивають солоною водою і додають пластифікатор (гліцерин або пропандіол). Киснепроникність у соєвих плівок досить мала, однак паропроникність досить велика, що обмежує можливість їхнього використання. Обсяги виробництва соєвих білкових плівок можна збільшити за рахунок оптимізації умов сушіння.

Кератин. Кератинові плівки, що пластифіковані поліетиленгліколем, запропоновано до використання [17]. Автори пропонують отримувати кератин з курячого пір'я. Крім того, наполягають на використанні поліетиленгліколю як гідрофобного пластифікатора замість гліцерину та сорбіту.

Білки плазми, виділені зі свинячої крові разом з полісахаридами (пектин, карбоксиметилцелюлоза та карагенан), запропоновано використовувати для виготовлення плівок [18].

Казеїн козячого молока, білки сироватки козячого молока і нативні білки козячого молока також є сировиною для виробництва плівок [19].

Їстівні плівки і покриття на основі ліпідів

Плівки з крохмалю, білка і хітозану крихкі та мають незначну гідрофобність. Поліпшити ці властивості можна за рахунок додавання ліпідів, зокрема, олеїнової кислоти, стеаринової та пальмітинової кислот, пальмової олії, воску. Олію з *Zataria multiflora* Boiss або *Mentha pulegium* дослідники [20] пропонують вводити до складу плівки з метою поліпшення механічних властивостей (збільшується подовження на розрив) та зниження паропроникності плівок з 7,79 до 3,37 мг/(м·год·кПа). Найбільш вагому роль ліпіди відіграють як гідрофобна складова плівок на основі полісахаридів та білків. Серед вітчизняних олій перевагу варто віддавати тим, які містять більше вітаміну Е та F.

8.2.1.2 Пластифікатори для виготовлення їстівних покриттів та плівок

Додавання пластифікатора підвищує пластичність плівки, зменшує крихкість і дає змогу уникнути усадки під час оброблення і зберігання. У низці досліджень, однак, повідомляється про несприятливий вплив пластифікаторів на їстівні характеристики плівки. Більшість з них зазначає підвищення газо-, водо- і паропроникності та зменшення когезії, що переважно позитивно впливає на механічні властивості [21]. Сумісність пластифікатора і полімеру має важливе значення для ефективної пластифікації і залежить від полярності, утворення водневих зв'язків, діелектричної проникності та властивостей розчинності цих речовин. Вода є головним розчинником у технології природних полімерів.

Найчастіше як пластифікатори використовують багатоатомні спирти, моно-, ди-, олігосахариди та багатоатомний спирт. Останнім часом багато досліджень зосереджено на використанні як пластифікаторів у їстівних плівках поліолів, таких як гліцерин, етиленгліколь, сорбіт, манітол і ксиліт; а також жирних кислот;

моносахаридів (глюкоза, маноза, фруктоза); етаноламіну; сечовини (карбаміду); триетаноламіну; олії; лецитину; восків; амінокислот; поверхнево-активних речовин.

8.2.2 Додаткова сировина для виготовлення їстівних покриттів та плівок

Функціональні складові

Їстівне покриття може покращити харчову цінність продуктів за рахунок переносу основних поживних речовин та/або харчових добавок з матриці покриття. Також можна додавати ароматизатори і пігменти, що покращить органолептичні показники загалом.

Антибактеріальні добавки

Бензойна та пропіонова кислоти, бензоат натрію, сорбінова кислота і сорбат калію, можуть бути внесені в їстівні плівки та покриття для інгібування росту як бактеріальних, так і грибкових клітин. Проте через проблеми зі здоров'ям споживачів, пов'язані з хімічними консервантами, попит на натуральне харчування стимулювало пошук природних біоконсерватів. Саме тому їстівні плівки на основі хітозану викликають особливий інтерес через їхні протигрибкові та антибактеріальні властивості.

Антиоксидантні добавки

Додавання антиоксидантів у їстівні плівки збільшує строк придатності продукту, захищаючи його від окиснення, дегідратації і зміни кольору. Природні антиоксиданти, такі як фенольні сполуки, вітаміни E і C, широко використовуються в їстівних плівках.

Ефірні олії мають широкий спектр біологічних ефектів на основі антиоксидантних та антимікробних властивостей [22].

Борошно з насіння бразильської сосни (*Araucaria angustifolia*) та порошку з його лушпиння запропоновано до використання для їстівних плівок. Борошно з насіння буде матрицю плівки, порошок лушпиння наповнює плівку волокнами і поліфенолами, які мають антиоксидантну активність.

Запропоновано використовувати соняшникові білкові концентрати, які отримують з відходів олійної промисловості і містять фенольні сполуки, переважно хлорогенні та кофеїнові.

Біологічно активні добавки

Їстівні покриття можуть бути використані як носії поживних речовин та/або біологічно активних добавок внесенням цих речовин до складу плівкоутворюючого розчину. Розроблено [9] їстівні плівки на основі альгінату і геллану для свіжих яблук і папаї, що містять пробіотичні бактерії. Використання покриттів на основі фруктоолігосахаридів показали зростання стимуляції корисних біфідобактерій у травному тракті [23].

Нутрицевтичні речовини, такі як кальцій, цинк або вітамін Е, внесені в матрицю з хітозаном, забезпечують альтернативні способи подовження строку зберігання свіжих фруктів та овочів [24].

Ароматизатори та пігменти також можуть бути додані до їстівних покриттів для поліпшення органолептичних властивостей продуктів з покриттям [25].

8.3 Технологічні схеми виготовлення їстівних плівок та покриттів

Їстівне покриття наноситься з формувального розчину. Цей розчин можна наносити вручну (пензлем), розпиленням, зануренням або за допомогою глазурування. Ручний спосіб та метод занурення доцільно застосовувати на невеликих підприємствах чи закладах масового харчування. Метод розпилення не варто застосовувати для досліджених складів покриттів, оскільки вони мають досить високу в'язкість. На заготівельних фабриках доцільно застосовувати метод глазурування. Перевагою запропонованого способу нанесення їстівного покриття – використання існуючого технологічного обладнання для глазурування. На кондитерських підприємствах, як правило, уже є подібне обладнання, що не потребує додаткових капіталовкладень. У разі якщо на підприємстві відсутнє подібне обладнання, можна запропонувати встановити глазурувальну лінію L-250 чи глазурувальну машину МАГ-250 або будь-яке інше, що призначене для глазурування шоколадною або кондитерською глазур'ю. Проте для заготівельних фабрик або кафе-пекарень також можна запропонувати обладнання для глазурування – Choko-Line R400, Imprex EM-300 з охолоджувальним транспортером Imprex CT-400.4, робоча зона якого становить лише 4 м.

Усе залежить від виробничих площ та потужності заготівельної фабрики. Їстівне покриття, аналогічне до шоколадної глазури, потребує підтримання температури на рівні 35...37 °С під час нанесення на поверхню виробів. Обладнання для виготовлення їстівного покриття (дозатори, варильні ємності, міксер), як правило, уже є на заготівельній фабриці і може бути використано для виробництва їстівного покриття.

Технологічна схема виготовлення та нанесення їстівного покриття на кондитерські та хлібобулочні вироби наведена на рис. 8.1.

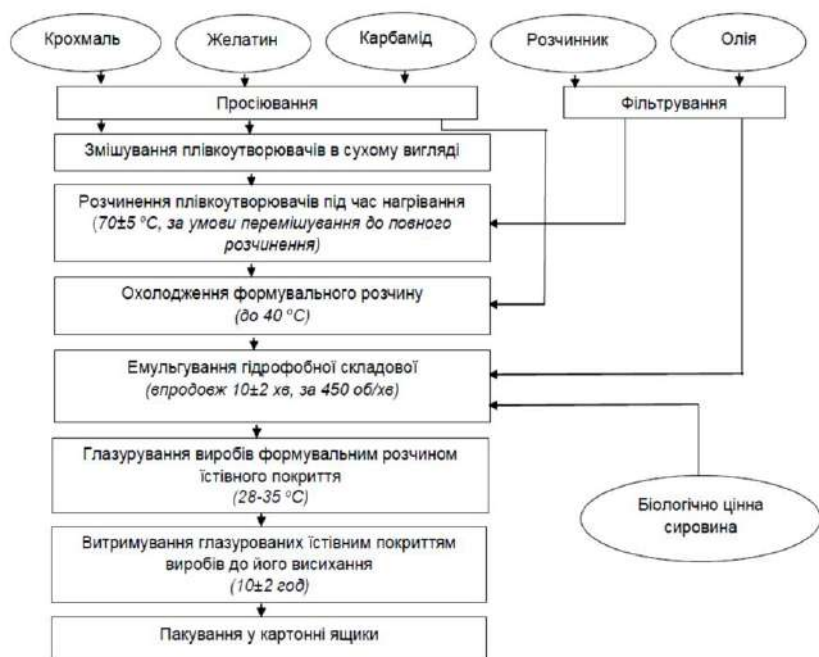


Рисунок 8.1 – Принципова технологічна схема виготовлення і нанесення їстівного покриття на кондитерські та хлібобулочні вироби

Відповідно до запропонованої технологічної схеми плівкоутворювачі (крохмаль та желатин) після їхньої підготовки

до виробництва відповідно із затвердженою технологічною інструкцією дозуються згідно із затвердженою рецептурою. Далі додають розраховану кількість розчинника (воду, молоко чи сироватку) і нагрівають (70 ± 5 °C) за умови перемішування до розчинення желатину та клейстеризації крохмалю. Після чого додають підготовлену кількість карбаміду і перемішують до повного розчинення, що контролюють органолептично. Далі розчин охолоджують до 40 ± 2 °C, дозують олію та емульгують упродовж 10 ± 2 хв, за 450 хв⁻¹. Біологічно цінну сировину (фруктові та овочеві порошки, вітамін С тощо) додають після емульгування. Далі здійснюється глазурування виробів.

Оскільки до складу формувального розчину входять нетермостабільні нутрієнти, температура формувального розчину, як і поверхні виробів, не має перебільшувати 40 °C. Після фіксування структури їстівного покриття на поверхні виробів (впродовж 15 ± 2 хв) вироби переміщують на вагонетки і залишають у приміщенні цеху до повного висихання їстівного покриття (тривалість 10 ± 2 год).

Експериментально встановлено, що за умови підвищеної температури погіршуються органолептичні властивості як їстівного покриття, так і виробів. Це можна пояснити тим, що за умови збільшення температури волога з їстівного покриття більш інтенсивно виділяється не лише в навколишнє середовище, а й глибше проникає в товщу виробу. Крім того, з'являється липкість поверхні їстівного покриття. Збільшення швидкості руху повітря, з метою інтенсифікації сушіння за рахунок конвенції, суттєво на тривалість сушіння не впливає, проте вимагає використання додаткового обладнання, що потребуватиме від заготівельної фабрики додаткових капіталовкладень. Товщина їстівного покриття обумовлюється в'язкістю формувального розчину.

У разі виробництва плівки отриманий формувальний розчин відливається на поверхню, і після висихання їстівна плівка придатна для пакування харчових продуктів.

8.4 Методи визначення властивостей, якості та безпечності їстівних плівок і покриттів

Органолептичні властивості. Критерії оцінювання наведено в табл. 8.1, балову шкалу – у табл. 8.2.

На основі отриманих даних розраховувався комплексний показник якості (КПЯ).

Таблиця 8.1 – Органолептичні показники якості їстівних плівок/покриттів та їхня характеристика

Назва показника	Характеристика
Смак	Нейтральний, без стороннього присмаку
Запах	Нейтральний, властивий запаху використовуваної сировини, без стороннього запаху
Поверхня	Гладка, глянцева чи матова
Колір	Безбарвний або блідо-жовтий
Прозорість	Прозора

Примітки. 1. Допускається кислуватий присмак у разі використання фруктових чи овочевих порошоків та вітаміну С у складі плівки/покриття. 2. Допускається зміна кольору в разі додавання фруктових чи овочевих порошоків залежно від виду доданого порошку. 3. Допускається зникнення прозорості за умови використання водонерозчинної сировини.

Таблиця 8.2 – Балова оцінка якості їстівних плівок/покриттів без функціональних добавок (вимоги)

Назва показника	Характеристика залежно від кількості балів				
	5	4	3	2	1
1	2	3	4	5	6
Смак	Нейтральний		Помітний сторонній присмак, поява гіркуватого, солодкуватого присмаку	Стійкий сторонній смак	Не характерний смак
	без стороннього присмаку	має ледь помітний сторонній присмак			

Закінчення таблиці 8.2

1	2	3	4	5	6
Запах	Властивий запах використовуваної сировини		Стійкий помітний сторонній запах	Неприємний сторонній запах	Яскраво виражений неприємний запах
	без стороннього запаху	з ледь помітним стороннім запахом			
Поверхня	Гладка. Глянцева або матова	Гладка. Незначна матовість			
Колір	Безбарвний або блідо-жовтий	Безбарвний або з жовтуватим відтінком	Жовтий, сірий	Темно-жовтий, сірий	Темно-жовтий, сірий
Прозорість	Прозора	Прозора з ледь помітними слідами замутнення	Прозора з невеликим помутнінням	Мутна	Мутна зі слідами нерозчиненої сировини

Фізико-механічні властивості їстівних плівок визначали на універсальній випробувальній машині TIRAtest-2151 відповідно до чинної нормативної документації.

ІЧ-спектрометричні дослідження виконували на приладі Nexus-475 фірми Nicolet, у таблетках з KBr.

Паропроникність їстівної плівки визначали за BS EN 12086:1997. Паропроникність чисельно дорівнює кількості водяної пари в міліграмах, що проходить за 1 год через шар матеріалу площею 1 м² і товщиною 1 м за умови, що температура повітря протилежних сторін однакова, а різниця парціальних тисків водяної пари дорівнює 1 Па відповідно до ASTM E96/E96M-16.

Перетравлюваність in vitro досліджували за методикою О. О. Покровського та І. Д. Єртанова, кількість вільних кислот,

накопичених під час ферментативного гідролізу плівки пепсином і трипсином, – методом формольного титрування.

Активність води визначали на приладі HugroLab 3.

Температуру застигання формувального розчину їстівного покриття чи плівки визначали відповідно до чинної нормативної документації.

В'язкість формувального розчину їстівного покриття/плівки вимірювали відповідно до чинної нормативної документації.

Збереження вітаміну С у складі покриття/плівки можна визначити за індофенольним методом, а вітаміну F – за зміною йодного числа як показника ненасиченості жиру (методом Війса) та хроматографії.

У разі використання пробіотичної закваски у складі їстівного покриття чи плівки *кількість молочнокислих бактерій* на поверхні хлібобулочних виробів визначали глибинним посівом на щільне середовище MRS. Дослідження проводили через 3 год після випікання і через 48, 86 год зберігання. Життєздатність молочнокислих бактерій (%) визначали відносно внесеної початкової кількості мікроорганізмів у їстівному покритті (4×10^5 КУО/г).

Визначення антагоністичних властивостей біодеградабельного їстівного покриття чи плівки з нанодисперсним порошком TiO_2 проводили методом агарових дисків. У стерильних умовах накладали вирізані диски плівки з TiO_2 на середовище з культурою (під час визначення бактерій – МПА, грибів та дріжджів – Сабуро). Переносили в термостат (30 °C) і через 24 год вимірювали діаметр зони затримки росту мікроорганізмів [2].

Провокаційне тестування на виявлення антагоністичної дії TiO_2 на *B. subtilis* здійснено так. Хліб білий пшеничний нарізали шматочками товщиною 2 см. Доводили густину 17-год бульйонної культури *B. subtilis* до величини 0,5 за стандартом мутності Мак-Фарленда. Контрольні зразки готували так: суспензію *B. subtilis* у кількості 0,1 см³ рівномірно розподіляли на поверхні шматочків хліба площею 10 см².

Дослідні зразки готували так: суспензію *B. subtilis* у кількості 0,1 см³ рівномірно розподіляли на поверхні шматочків хліба

площею 10 см². Потім поверхню шматочка хліба покривали їстівним покриттям.

Усі зразки поміщали до термостату та витримували за температури 25 °С. Досліджували зразки на вміст *B. subtilis* одразу, через 24 год, 48 год.

8.5 Дослідження властивостей їстівних плівок та покриттів

Результати органолептичної оцінки якості їстівних плівок на основі різних видів крохмалю та декстринів за 5-бальною шкалою наведено у вигляді профілограми на рис. 8.2.

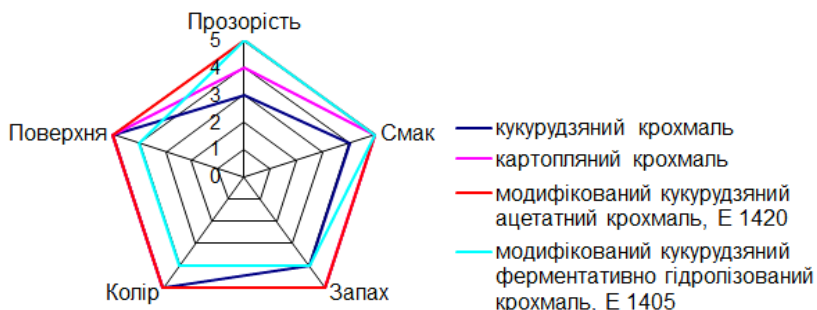


Рисунок 8.2 – Профілограми їстівних плівок на основі різних плівкоутворювачів

Відповідно до рис. 8.2 найбільшу площу мають профілограми плівок з плівкоутворювачем – модифікований кукурудзяний ацетатний крохмаль (E 1420) та амілопектиновий картопляний крохмаль.

За КПА відповідно до наведеної оцінки на рис. 8.3 та коефіцієнтів вагомості отримано такі результати (див. рис. 8.3).

Відповідно до отриманих даних найбільший КПА – 1,0 бал мали плівки на основі модифікованого кукурудзяного крохмалю (E 1420) та амілопектинового картопляного крохмалю. Деяко менші значення отримали плівки на основі картопляного крохмалю – 0,98 та ацетильованого дикрохмалофосфату картопляного

(E 1414) – 0,96. Найменше значення (0,7 бала) отримали плівки на основі модифікованого кукурудзяного крохмалю (E 1401), оскільки відчувався сторонній присмак та запах. Проміжні значення отримали плівки на основі інших видів крохмалю, оскільки не всі досліджені плівкоутворювачі дають прозорі плівки.

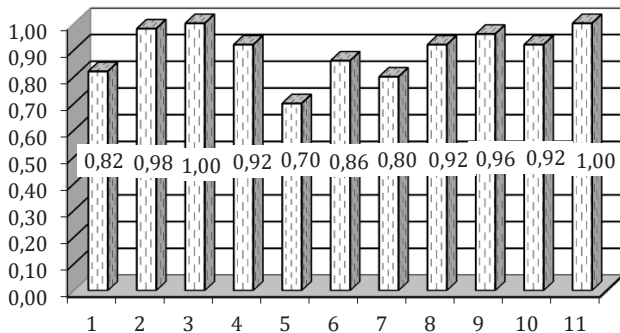


Рисунок 8.3 – КПА їстівних плівок залежно від виду крохмалю
 1 – кукурудзяний крохмаль; 2 – картопляний крохмаль; 3 – модифікований кукурудзяний ацетатний крохмаль, E 1420; 4 – модифікований кукурудзяний ферментативно гідролізований крохмаль, E 1405; 5 – модифікований кукурудзяний оброблений кислотою крохмаль, E 1401; 6 – декстрин з тапіокового крохмалю жовтий, E 1400; 7 – модифікований кукурудзяний оброблений лугом крохмаль, E 1402; 8 – декстрин з тапіокового крохмалю білий, E 1400; 9 – ацетильований дикрохмалофосфат картопляний E 1414; 10 – гідроксипропілований дикрохмалефосфат картопляний, E 1442; 11 – амілопектиновий картопляний крохмаль

Крім того, також у деяких зразках з’являвся сторонній присмак та запах, що вплинуло на кількість балів за окремими показниками і, як наслідок, призвело до наведених значень КПА (див. рис. 8.2).

Паропроникність – показник, який значною мірою визначає здатність плівки та покриття утримувати вологу і зберігати свіжість виробів, що вкрай важливо для хлібобулочних та кондитерських виробів, строк зберігання яких визначається швидкістю десорбційних процесів – мармелад, пряникові вироби та помадні цукерки.

Результати визначення паропроникності наведено в табл. 8.3.

Склад півки був знайдений емпіричним способом та підтверджений за допомогою оптимізації методом ротатбельного планування другого порядку.

Таблиця 8.3 – Паропроникність істівних півок залежно від виду крохмалю (n = 5, p ≤ 0,05)

Зразок півки	Вид крохмалю у складі півки	Паропроникність, мг/(м·год·кПа)
1	кукурудзяний крохмаль	5,8 ± 0,3
2	картопляний крохмаль	4,7 ± 0,1
3	модифікований кукурудзяний ацетатний крохмаль, E 1420	6,3 ± 0,3
4	модифікований кукурудзяний ферментативно гідролізований крохмаль, E 1405	6,8 ± 0,3
5	модифікований кукурудзяний оброблений кислотою крохмаль, E 1401	7,4 ± 0,3
6	декстрин з тапіокового крохмалю жовтий, E 1400	9,3 ± 0,5
7	модифікований кукурудзяний оброблений лугом крохмаль, E 1402	6,5 ± 0,3
8	декстрин з тапіокового крохмалю білий, E 1400	8,7 ± 0,1
9	ацетильований дикрохмалефосфат картопляний, E 1414	3,8 ± 0,1
10	гідроксипропільований дикрохмалефосфат картопляний, E 1442	4,4 ± 0,2
11	амілопектиновий картопляний крохмаль	3,4 ± 0,1

Примітка. Склад півки: крохмаль – 5%; желатин – 15%; лляна олія – 5%; карбамід – 3%; вода – 72%

Отримані результати показують, що лише модифікація зшиванням (зразки 9, 10, табл. 8.3) та збільшення фракції амілопектину у складі крохмалю (зразок 11, табл. 8.3) зумовлює зменшення паропроникності, оскільки структура полімеру ущільнюється. Інші види

модифікації зумовлюють різний ступінь гідролізу та зміну розчинності крохмалю, що призводить до збільшення паропроникності, оскільки матрицю плівки утворюють окремі сегменти молекул крохмалю. Отже, для їстівних плівок необхідно використовувати амілопектиновий крохмаль, зшиті крохмалі – дикрохмалефосфати (Е 1414, Е 1442) або інші види зшитих крохмалів – ацетильований дикрохмаладипат (Е 1422), дикрохмалегліцерин (Е 1411).

Паропроникність плівок обумовлюється наявністю в них пор. Залежно від розміру пори класифікуються на макропори (більше 50 нм), мезопори (2...50 нм), мікропори (менше 2 нм). Експериментально визначено, що найбільше в плівці міститься мікропор радіусом 0,156...1,668 нм. У меншій кількості містяться мезопори радіусом 2,110 та 4,432 нм.

Фізико-механічні властивості плівок з різними плівкоутворювачами наведено на рис. 8.4.

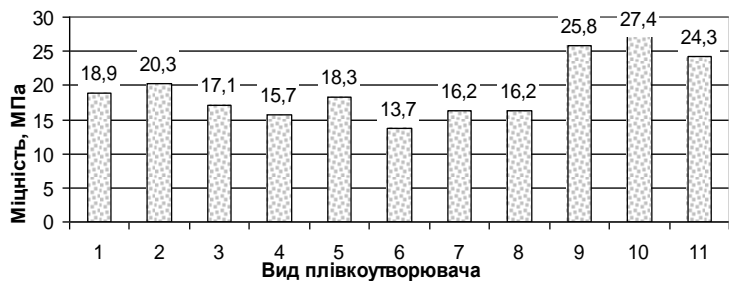
Склад плівок, які підлягали дослідженню, обумовлений тим, що властивості крохмалю можна прослідкувати на мінімальній кількості складових плівки, оскільки додавання гідрофобної складової та пластифікатора змінять і властивості крохмалю, тому склад плівки такий: крохмаль – 5 %, желатин – 15 %, вода – 80 %.

З діаграми (див. рис. 8.4) видно, що найбільшу міцність мають плівки з плівкоутворювачами: ацетильований дикрохмалофосфат картопляний (Е 1414), гідроксипропілований дикрохмалофосфат картопляний (Е 1442), амілопектиновий картопляний крохмаль. Деяко менші значення міцності плівок з плівкоутворювачами: кукурудзяний та картопляний крохмаль. Наведені результати можна пояснити тим, що у нативні види крохмалю (зразок 1, 2) входить амілопектин (75...85 %), до складу амілопектинового крохмалю (зразок 11) входить 95 % амілопектину, а дикрохмалефосфати (зразок 9, 10) – це зшиті види крохмалю, які за рахунок модифікації набувають структури, подібної до структури амілопектину, проте більш щільної.

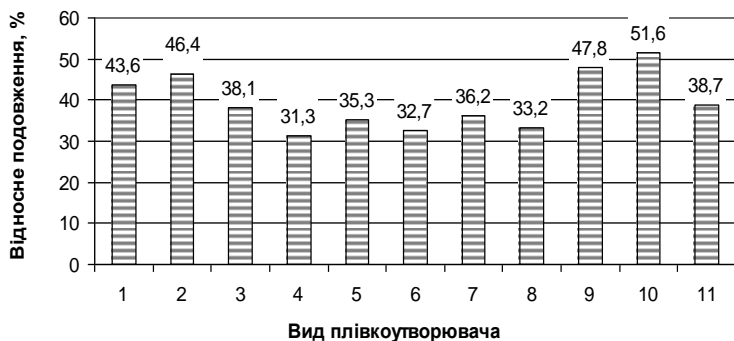
Амілопектин у воді не розчиняється, проте набухає, а після висихання утворює матрицю плівки, тому амілопектин як складова крохмалю відіграє важливу роль в утворенні плівкових матеріалів.

Необхідно зазначити, що їстівне покриття щільно прилягає до продукту (хлібобулочного чи кондитерського), споживається разом

з ним і не зазнаватиме механічного навантаження, а виконуватиме роль, подібну до шоколадної чи кондитерської глазури, тому фізико-механічні властивості не будуть визначальними.



а)



б)

(n = 5, p ≤ 0,05)

Рисунок 8.4 – Міцність та відносне подовження плівки залежно від плівкоутворювача:

- 1 – кукурудзяний крохмаль; 2 – картопляний крохмаль; 3 – модифікований кукурудзяний ацетатний крохмаль, E 1420; 4 – модифікований кукурудзяний ферментативно гідролізований крохмаль, E 1405;
- 5 – модифікований кукурудзяний оброблений кислотою крохмаль, E 1401; 6 – декстрин з тапіокового крохмалю жовтий, E 1400;
- 7 – модифікований кукурудзяний оброблений лугом крохмаль, E 1402; 8 – декстрин з тапіокового крохмалю білий, E 1400;
- 9 – ацетильований дикрохмалофосфат картопляний E 1414;
- 10 – гідроксипропільований дикрохмалефосфат картопляний, E 1442;
- 11 – амілопектиновий картопляний крохмаль

Желатин являє собою водорозчинний полімер, який впливає на в'язкість формувального їстівного покриття/плівки. Результати дослідження динамічної в'язкості наведено на графіку (рис. 8.5).

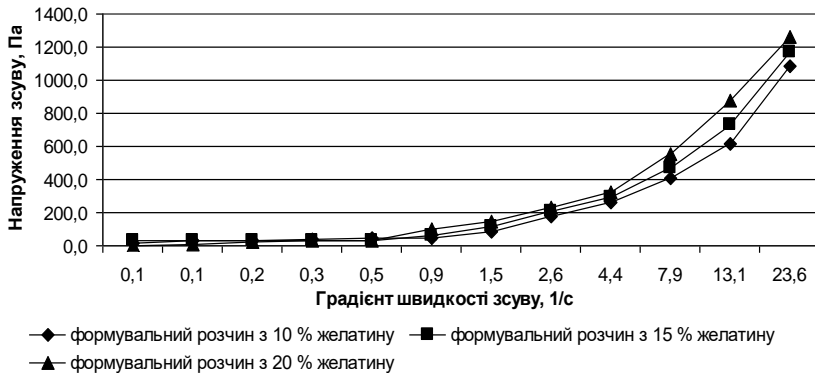


Рисунок 8.5 – Криві течії формувальних розчинів плівки/ покриття з різним вмістом желатину ($n = 3, p \leq 0,05$)

Графік показує, що за умови збільшення частки желатину у складі плівки динамічна в'язкість її формувального розчину збільшується. Наведену закономірність необхідно враховувати під час підбору обладнання для нанесення їстівного покриття на вироби. Відомо, що в'язкість залежить від температури, і за умови більшої в'язкості формувального розчину його консистенція буде більш густою за більш високих температур, тому доцільним є встановлення температури застигання цих розчинів.

Температура застигання формувального розчину є важливою технологічною характеристикою розчину їстівного покриття, адже визначає умови, за яких необхідно наносити його на поверхню виробів. Желатин здатний після нагрівання знову переходити у рідкий стан, проте формувальний розчин є емульсією, а емульсії під час нагрівання здатні до розшаровування, тому для уникнення такої ймовірності варто працювати з формувальним розчином у діапазоні температур, уникаючи його застигання.

Відповідно до встановленої методики була визначена температура застигання формувального розчину. Результати наведені в табл. 8.4.

Таблиця 8.4 – Температура застигання формувальних розчинів плівки з різним вмістом желатину ($n = 5, p \leq 0,05$)

Вміст желатину у формувальному розчині їстівного покриття/плівки, %	Температура застигання формувального розчину, °C
10	23,5 ± 0,1
15	25,0 ± 0,1
20	25,5 ± 0,07

Результати табл. 8.4 показують, що за умови збільшення концентрації желатину у складі плівки температура застигання підвищується, що є закономірним, оскільки відомо, що желатин утворює драглі за умови зниження температури, і тому чим більше желатину у складі плівки, тим більша температура застигання формувального розчину. Отже, температурний діапазон під час роботи з формувальним розчином має бути не нижче 26...28 °C залежно від концентрації желатину у складі біодеградабельного їстівного покриття або плівки. Для підтримання наведеної температури доцільним є застосування темперувального обладнання, як, наприклад, для темперування шоколадної маси, а з метою швидкої фіксації їстівного покриття після нанесення доцільне переміщення виробів у їстівній плівці до охолоджувального транспортеру. Нанесення їстівного покриття не вимагатиме спеціального обладнання, а отже, не потребуватиме додаткових капіталовкладень на спеціальне обладнання.

Показник «активність води» був введений Скоттом в 1952 р. Нині встановлено, що рівень активності води впливає на інтенсивність процесів, що відбуваються у продукті, – реакції окиснення ліпідів, меланоїдиноутворення, ферментативних, мікробіологічних та інших процесів. Так, для більшості патогенних мікроорганізмів визначені мінімальні рівні активності води, нижче яких вони не можуть розвиватися, що дуже важливо під час прогнозування безпеки харчових продуктів.

Результати дослідження показника активності води наведено на рис. 8.6.

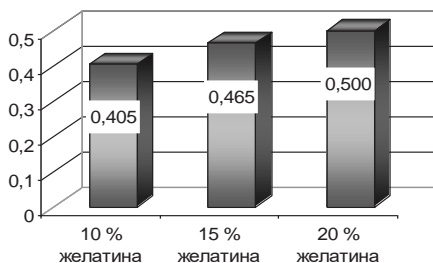


Рисунок 8.6 – Активність води залежно від вмісту желатину у складі формувального розчину плівки ($n = 3, p \leq 0,05$)

З рис. 8.6 видно, що значення показника активності води більше для плівки з більшим вмістом желатину, що і впливає на ступінь ретроградації крохмалю в плівці. Наведені значення активності води істивних плівок відносять їх до продуктів з низькою вологістю, а отже, тривалого зберігання, тому асортимент продуктів, для яких доцільно застосовувати запропоновані істивні плівки і покриття, може бути розширений за рахунок продуктів тривалого зберігання.

Перетравлюваність білкової складової біодеградабельної істивної плівки досліджено за методикою О. О. Покровського та І. Д. Єртанова *in vitro*. Отримані результати дослідження накопичення продуктів гідролізу залежно від вмісту желатину у складі плівки представлено на рис. 8.7.

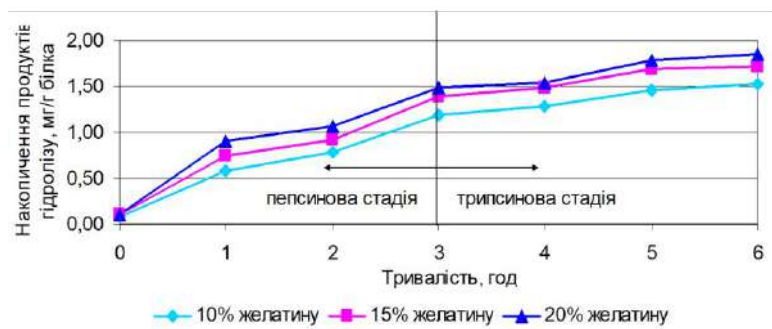


Рисунок 8.7 – Накопичення продуктів гідролізу біодеградабельної істивної плівки залежно від вмісту желатину ($n = 3, p \leq 0,05$)

Відповідно до отриманих результатів дослідження накопичення продуктів гідролізу відбувається більш інтенсивно за наявності більшого вмісту желатину, що є цілком логічно, оскільки за умови більшої кількості субстрату ферменти накопичують більшу кількість продуктів гідролізу.

Швидкість накопичення відповідно до вигляду кривих відбувається на одному рівні, оскільки склади досліджуваних їстівних плівок відрізняються тільки вмістом желатину і немає жодних інгібіторів перетравлення желатину.

З метою встановлення хімічних перетворень, які відбуваються під час виготовлення їстівного покриття чи плівки, необхідними є ІЧ-дослідження. Так, наприклад, ІЧ-спектр карбаміду містить подвійний пік (рис. 8.8б), що знаходиться при 3340,52; 3436,95 cm^{-1} і є характерним для первинної аміногрупи.

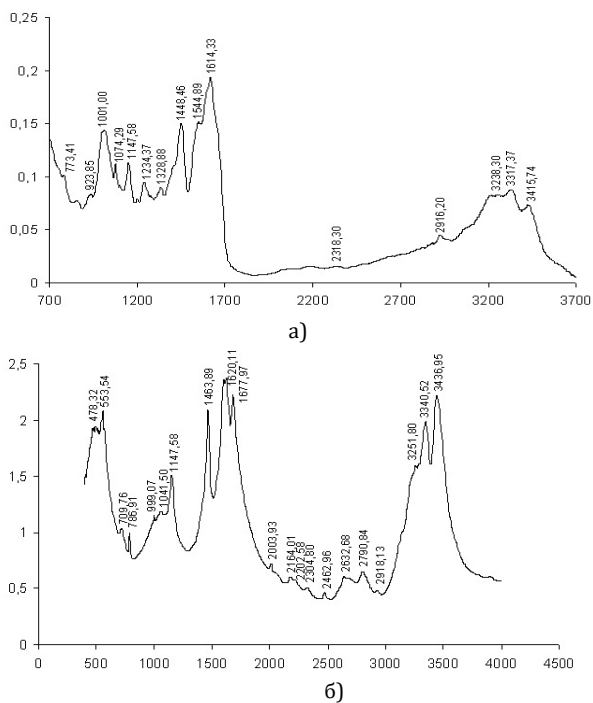


Рисунок 8.8 – ІЧ-спектри плівки та карбаміду

а – плівка на модифікованому крохмалі E 1420; б – карбамід (n = 3, p ≤ 0,05)

У спектрі плівки, що складається з крохмалю, желатину і карбаміду, зазначеного яскраво вираженого подвійного піку немає, залишилися лише його сліди з малою інтенсивністю при $3317,37 \text{ см}^{-1}$; $3415,74 \text{ см}^{-1}$ (рис. 8.8a), що підтверджує хімічну взаємодію карбаміду з карбоксильними групами желатину. Як наслідок, відносне подовження такої плівки збільшується до 171 %, що підтверджено експериментальними дослідженнями.

Отже, підбираючи хімічно активні речовини, що вступатимуть у взаємодію з плівкоутворювачами, можна регулювати фізико-хімічні властивості плівок.

Установлено, що введення до складу формувального розчину істивного покриття TiO_2 у кількості 1 % дозволяє надавати розробленому матеріалу антибактеріальних властивостей, оскільки пригнічується життєдіяльність деяких мікроорганізмів. Результати дослідження за методом агарових дисків наведено в табл. 8.5.

Результати табл. 8.5 показують, що TiO_2 у складі плівки справді пригнічує розвиток бактерій *E. coli IEM-1*, *B. subtilis BT-2*, оскільки спостерігається затримка росту їхніх колоній.

Таблиця 8.5 – Зона затримки росту мікроорганізмів (n = 3, p ≤ 0,05)

Тест-культури	КМАФам без використання плівки, КУО/г	Зона затримки росту, мм		
		Істивна плівка, % TiO_2		
		0	0,5	1,0
<i>E. coli IEM-1</i>	$(3,5 \pm 0,02) \times 10^3$	0	9 ± 1	15 ± 2
<i>B. subtilis BT-2</i>	$(2,7 \pm 0,02) \times 10^3$	0	6 ± 1	7 ± 1
<i>C. albicans Д-6</i>	$(1,4 \pm 0,01) \times 10^3$	0	0	0
<i>A. niger P-3</i>	$(1,3 \pm 0,06) \times 10^3$	0	0	0

Більш інтенсивна затримка росту відбувається за умови вмісту TiO_2 1 % у складі формувального розчину плівки. Найімовірніше, діоксид титану у складі плівки сприяє руйнуванню клітинної мембрани бактерій та їхньої загибелі. На життєдіяльність *C. albicans Д-6* та *A. niger P-3* TiO_2 не впливає, можливо, TiO_2 не чинить дії на поверхневі структури еукаріотичних клітин [26].

Результати провокаційного тестування наведено в табл. 8.6.

Відповідно до отриманих результатів провокаційного тестування (див. табл. 8.6) істівне покриття із вмістом 1 % TiO_2 здійснює пригнічувальну дію на *B. subtilis*, оскільки збільшення кількості мікроорганізмів відбувається менш інтенсивно порівняно зі зразком без істівного покриття з TiO_2 .

Таблиця 8.6 – Провокаційне тестування шматочків пшеничного хліба ($n = 3, p \leq 0,05$)

Термін, год	Вміст <i>B. subtilis</i> , КУО/г	
	Контроль	Дослід
0	$(9,7 \pm 0,01) \times 10^4$	$(1,0 \pm 0,01) \times 10^5$
24	$(7,9 \pm 0,02) \times 10^5$	$(1,5 \pm 0,01) \times 10^5$
48	$(5,1 \pm 0,02) \times 10^6$	$(2,9 \pm 0,02) \times 10^5$

Примітки.

1. Контроль – шматок пшеничного хліба товщиною 20 мм запакований у поліетиленову стрейч-плівку товщиною 20 мкм і попередньо був заражений *B. subtilis*.

2. Дослід – шматок пшеничного хліба товщиною 20 мм, на поверхню якого нанесено істівне покриття з 1 % TiO_2 і який попередньо був заражений *B. subtilis*.

Отже, результати дослідження дають можливість рекомендувати TiO_2 як дієвий засіб для боротьби з картопляною хворобою.

Приклади кондитерських і хлібобулочних виробів з істівним покриттям наведено на рис. 8.9.



Рисунок 8.9 – Приклади кондитерських і хлібобулочних виробів з істівним покриттям

Істівне покриття є засобом фортифікації зазначених виробів, що дозволяє, за умови додавання до складу покриття лляної олії у кількості 5 %, збагатити 100 г: помадних цукерок на

466 мг вітаміном F; мармеладу на 423 мг; пряників на 949 мг та 277 г хліба на 305 мг. Установлено на основі хроматографічного аналізу та йодного числа жиру, що завдяки їстівному покриттю втрати поліненасичених жирних кислот лляної олії як джерела антихолестеринового вітаміну у складі готового продукту становлять лише 13 % після одного року зберігання. Додавання вітаміну С у кількості 0,5 % до складу покриття забезпечить за умови споживання 100 г: помадних цукерок на 45 % добової потреби, мармеладу на 100 %, пряникових виробів на 100 % та 227 г хліба на 70 % [27].

Перелік джерел посилання до розділу 8

1. Чорна А. І. Їстівні плівки – перспективний напрям пакування харчових продуктів / А. І. Чорна, Л. Ю. Арсеньєва, О. С. Шульга // Вісник Львівської комерційної академії, 2016. – Вип. 16. – С. 81–85.

2. Ferreira A. R. V. Polysaccharide-based membranes in food packaging applications / A. R. V. Ferreira, V. D. Alves, I. M. Coelho // Membranes. – 2016. – Vol. 6 (2). – P. 22.

3. Potato protein isolate-based biopolymers / Y. Du [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132. – № . 44. – Access mode: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.42723>

4. Vartiainen J. Biopolymer films and coatings in packaging applications – a review of recent developments / J. Vartiainen, M. Vähä-Nissi, A. Harlin // Materials Sciences and applications. – 2014. – Vol. 5. – № 10. – P. 708.

5. Степаненко А. Б. Биоразлагаемые полимерные материалы – основа производства современных упаковочных материалов / Степаненко А. Б., Литвяк В. В., Москва В. В. // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2011. – № 3. – С. 49–57.

6. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles / C. Bilbao-Sáinz [et al.] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2010. – Vol. 58. – № 6. – P. 3753–3760.

7. Атаханов А. А. Нанокompозитные материалы на основе наноцеллюлозы / А. А. Атаханов // Сборник докладов, материалы Второй Всероссийской научно-практической интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе». Петрозаводск, 2016. – С. 105–108.

8. Кудрякова Г. Х. Съедобная упаковка: состояние и перспективы / Г. Х. Кудрякова, Л. С. Кузнецова, М. Н. Нагула, Н. В. Михеева, Е. В. Казакова // Пищевая промышленность. – 2007. – № 6. – С. 24–25.

9. Borchard W. Phase diagram of the system sodium alginate/water: a model for biofilms / W. Borchard, A. Kenning, A. Kapp, C. Mayer // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2005. – Vol. 35(5). – P. 247–256.

10. Karbowski T. Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion-based edible films / T. Karbowski, F. Debeaufort, A. Voilley // *Food Hydrocolloid.* – 2007. – V. 21(5). – P. 879–888.

11. Baeva M. Investigation of the retaining effect of a pectin-containing edible film upon the crumb ageing of diabetic sucrose-free sponge cake / M. Baeva, I. Panchev // *Food Chem.* – 2005. – V. 92. – P. 343–348.

12. Development and characterisation of a new biodegradable edible film made from kefir, an exopolysaccharide obtained from kefir grains / M. Ghasemlou [et al.] // *Food Chemistry.* – 2011. – Vol. 127 (4). – P. 1496–1502.

13. Ledward, D. A., In *Handbook of hydrocolloids* / Phillips G., Williams P. Ed. CRC Press, Cambridge, England, 2000. –P. 67–86.

14. Fairley P. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate / P. Fairley, F. J. Monahan, J. B. German, J. M. Krochta // *J. Agr. Food Chem.* – 1996. – V. 44. – P. 438–443.

15. Hong S.-I. Oxygen barrier properties of whey protein isolate coatings on polypropylene films / S.-I. Hong, J. M. Krochta // *J. Food Sci.* – 2003. – Vol. 68 (1). – P. 224–228.

16. Кудрякова Г. Х. Съедобная упаковка: состояние и перспективы / Г. Х. Кудрякова, Л. С. Кузнецова, М. Н. Нагула, Н. В. Михеева, Е. В. Казакова // Пищевая промышленность. – 2007. – № 6. – С. 24–25.

17. Plackett D. (ed.) [Text]. *Biopolymers: New Materials for Sustainable Films and Coatings* / D. Plackett. – John Wiley & Sons, 2011. – 354 p.

18. Saadi J. S. Effect of heat and transglutaminase on solubility of goat milk protein-based films / J. S. Saadi, K. A. Shaker, Z. Ustunol // *International journal of dairy technology.* – 2014. – Vol. 67. – № 3. – P. 420–426.

19. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils / M. Ghasemlou [et al.] // *Carbohydrate polymers.* – 2013. – Vol. 98 (1). – P. 1117–1126.

20. Bordes P. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems / P. Bordes, E. Pollet, L. Averous // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34(2). – P. 125–155.

21. Cha D. S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review / D. S. Cha, M. S. Chinnan // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2004. – Vol. 44. – № 4. – P. 223–237.

22. Exploration of the antioxidant and antimicrobial capacity of two sunflower protein concentrate films with naturally present phenolic compounds / P. R. Salgado [et al.] // *Food hydrocolloids*. – 2012. – Vol. 29. – № 2. – P. 374–381.

23. Ramesh M. N., Siddalingaiya G. P. Edible films and coatings based on fructooligosaccharides with probiotic properties. Patent Wipo WO/2006/103698, 2006.

24. Park S. I. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into-chitosan-based films / S. I. Park, Y. J. Zhao // *Agr. Food Chem.* – 2004. – Vol. 52. – P. 1933–1939.

25. Edible Coatings to Improve Storability and Enhance Nutritional Value of Fresh and Frozen Strawberries (*Fragaria × ananassa*) and Raspberries (*Rubus ideaus*) / Han C. [et al.] // *Postharvest Biology and Technology*. – 2004. – Vol. 33. – P. 67–78.

26. Чорна А. І. Формування споживних властивостей полімерних пакувальних матеріалів для хлібобулочних виробів : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.15 / Чорна Анастасія Іванівна. – Львів, 2017. – 167 с.

27. Шульга О. С. Наукове обґрунтування та розроблення технології біодеградабельного їстівного покриття для кондитерських і хлібобулочних виробів : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.16 / Шульга Оксана Сергіївна. – К., 2019. – 313 с.

■ НОТАТКИ

Навчальне видання

СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ХАРЧОВОЇ НАУКИ

Навчальний посібник

для студентів і аспірантів спеціальності 181 «Харчові технології»

У 2 частинах

Частина 2

За загальною редакцією Ладика В. І.

Дизайн обкладинки В. Савельєва
Технічне редагування Т. Шутова
Верстка Ю. Семенченко



Підписано до друку 05.01.2022 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Цифровий друк. Гарнітура Cambria.
Ум. друк. арк. 20,46.
Наклад 300. Замовлення № 1221-426.

Видавництво та друк: Олді+
73034, Україна, м. Херсон, вул. Паровозна, 46а
Свідоцтво ДК № 7546 від 13.12.2021 р.

Тел.: +38 (098) 559-45-45,
+38 (095) 559-45-45, +38 (093) 559-45-45
Для листування: а/с 20, м. Херсон, Україна, 73021
E-mail: office@oldiplus.ua

