Ф. В. Перцевой, В. І. Ладика,
С. Б. Омельченко, О. С. Шульга, П. В. Гурський

ТЕХНОЛОГІЯ ЖЕЛЕЙНОЇ ПРОДУКЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ СТРУКТУРОУТВОРЮВАЧІВ РІЗНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Монографія

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський національний аграрний університет
Державний біотехнологічний університет
Національний університет харчових технологій

**Ф. В. ПЕРЦЕВОЙ, В. І. ЛАДИКА, С. Б. ОМЕЛЬЧЕНКО,
О. С. ШУЛЬГА, П. В. ГУРСЬКИЙ**

ТЕХНОЛОГІЯ ЖЕЛЕЙНОЇ ПРОДУКЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ СТРУКТУРОУТВОРЮВАЧІВ РІЗНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Монографія

Суми-Харків-Київ
«Діса плюс»
2021

УДК 664:544.022.822
Т38

Рецензенти:

М. Ф. Кравченко, доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології і організації ресторанного господарства КНТЕУ;

Н. Е. Фролова, доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології ресторанної і аюрведичної продукції НУХТ

Колектив авторів:

Перцевой Федір Всеволодович, д. т. н., професор, завідувач кафедри технології харчування Сумського національного аграрного університету; (1, 2)

Ладика Володимир Іванович, д. с.-г. н, професор, академік НААН, ректор Сумського національного аграрного університету; (2)

Омельченко Світлана Борисівна, к. т. н., доцент, доцент кафедри харчових технологій в ресторанній індустрії Державного біотехнологічного університету; (1.1, 1.2, 1.3, 1.4)

Шульга Оксана Сергіївна, д. т. н., професор, професор кафедри експертизи харчових продуктів Національного університету харчових технологій, академік УАН; (3.1, 3.2)

Гурський Петро Васильович, к. т. н., доцент, професор кафедри обладнання та інжинірингу переробних і харчових виробництв Державного біотехнологічного університету (4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5)

Перцевой Ф. В.

Т38 Технологія желейної продукції з використанням структуроутворювачів різних функціональних властивостей / Ф. В. Перцевой, В. І. Ладика, С. Б. Омельченко, О. С. Шульга, П. В. Гурський. – Харків: Діса плюс, 2021. – 132 с.

ISBN 978-617-7927-74-6

У монографії Обґрунтовано та розроблено технологію жельованої продукції на основі гелеутворювачів зі зміненими функціональними властивостями. Видання може бути корисним для широкого кола науковців і практиків, наукових працівників, аспірантів, студентів, які навчаються за спеціальністю «Харчові технології», а також для практичних працівників харчової промисловості та закладів ресторанного господарства.

УДК 664:544.022.822

© Перцевой Ф.В., Ладика В.І., Омельченко С.Б., Шульга О.С., Гурський П.В., 2021
© Сумський національний аграрний університет
© Державний біотехнологічний університет
© Національний університет харчових технологій

ISBN 978-617-7927-74-6

© Оформлення. Діса плюс, 2021

ЗМІСТ

1. Дослідження властивостей розчинів полімерів у присутності солей органічних (СОК), неорганічних (СНК) кислот та полі атомних спиртів (ПАС). 5
1.1 Дослідження кінетики вологопоглинання ксерогелів. 5
1.2 Вивчення поверхневих властивостей розчинів 16
1.3 Вивчення в'язкості розчинів 22
1.4 Дослідження надмолекулярної структури розчинів 24
1.5 Вивчення температур застигання і плавлення драглів 28
Перелік посилань 43

2. Вплив солей і спиртів на механічні властивості драглів полімерів.....46
2.1 Дослідження впливу СОК і ПАС на міцність драглів різноманітної природи. 46
2.2 Вплив солей багатоатомних спиртів на міцність драглів сульфітованих полісахаридів 62
2.3 Вивчення впливу натрій-карбоксиметилцелюлози (Na КМЦ) і хлорного заліза на міцність драглів червоних морських водоростей.....68
2.4 Дослідження структуро-механічних характеристик драглю 72
Перелік посилань 78

3. Дослідження фізико-хімічних властивостей драглів полімерів у присутності модифікуючих добавок 81
3.1 Вивчення впливу тривалості термостатування розчинів і величини температури на міцність драглів полісахаридів 81
3.2 Дослідження кінетики структуроутворення. 85
Перелік посилань 90

4. Технології на основі вивчених драглеутворювачів з модифікуючими добавками. 91
4.1 Обгрунтування технології желейних страв 91
4.2 Технологія кулінарних виробів на основі молочного білку.....99

4.3 Технологія кондитерських виробів. 104
4.4 Технологія оболонки капсульованого продукту 116
4.5 Технологія драглеутворюючої композиції. 125
Перелік посилань 129

РОЗДІЛ 1

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ОРГАНІЧНИХ (СОК), НЕОРГАНІЧНИХ (СНК) КИСЛОТ ТА ПОЛІ АТОМНИХ СПИРТІВ (ПАС)

1.1. Дослідження кінетики вологопоглинання ксерогелів

Технологічний процес виробництва желейної продукції однією з перших стадій включає вологопоглинання ксерогелів з метою отримання при нагріванні в'язких розчинів.

Процес проникнення вологи в внутрішні області біополімерів є дифузійним і описується рівнянням нестаціонарної дифузії. Окремим випадком його рішення є:

$$e^{-k\tau} = \frac{W_P - W_T}{W_P - W_H}, \qquad (1.1)$$

де W_T – поточне значення вологовмісту в тілі;

W_H, W_P – початковий та рівноважний вологовміст тіла;

k – константа швидкості процесу проникнення вологи у внутрішні області тіла, $с^{-1}$;

τ – час, с.

Перехід вологи із навколишнього середовища у внутрішні області частинки виникає під дією різниці вологопоглинання на межі фаз твердої та рідкої. В початковий момент часу рушійна сила процесу має максимальне значення, а з плином часу – зменшується і при рівноважному вологопоглинанні дорівнює нулю.

Максимальна кількість вологи, яка може бути прийнята пористими ізотропними частинками, складається з вологи, яка заповнює паровий простір (порожнечі) всередині частинок, і

вологи, яка поглинається високомолекулярними з'єднаннями твердого тіла.

Кінетичні криві, що розраховано за рівнянням (1.1) і отримано дослідним шляхом, представлено в таблиці 1.1 показують залежність кількості вологи, що поглинається від концентрації натрієвих солей (лактату і хлориду натрію), які містяться в середовищі.

Різниця між експериментальними і теоретичними даними незначна, а середньоквадратичне відхилення не перевищує 5%.

Аналіз показує, що в присутності солей харчових кислот кількість вологи, що поглинається агароїдом знижується порівняно з набуханням у воді. Так, перші 30…60 с замочування ксерогелю в воді вологовміст склав $9{,}67\times10^{-3}$кг, в присутності 0,036 М лактату натрію – $9{,}44\times10^{-3}$кг, в присутності 0,18 М – $7{,}81\times10^{-3}$кг, 0,18 М хлориду натрію – $7{,}83\times10^{-3}$кг, 0,108 М – $4{,}87\times10^{-3}$кг.

Найбільш інтенсивно процес набухання частинок агароїду, відбувається як у присутності добавок, так і без них, протікає протягом 40…60 с коли поглинається до 90% і більш загальної кількості вологи, яку може прийняти частинка.

Таблиця 1.1 – **Кінетика вологопоглинання агароїду в присутності натрієвих солей харчових кислот**

Добавки, молей	**Кількість вологи, 10^{-3}кг, яка поглинається агароїдом, що розраховано експериментально, при набуханні протягом τ×60, с**									
	10		**20**		**30**		**40**		**60**	
	W*$_E$	W**$_T$	W_E	W_T	W_E	W_T	W_E	W_T	W_E	W_T
Лактат Na										
0	5,58	5,74	8,42	8,44	9,67	9,75	10,5	10,4	10,9	10,8
0,036	5,31	5,69	8,30	8,30	9,44	9,52	10,2	10,1	10,5	10,5

Закінчення таблиці 1.1										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,09	4,83	5,60	7,41	7,96	9,03	9,00	9,69	9,45	9,78	9,77
0,18	4,73	5,04	7,18	7,18	7,18	8,01	8,21	8,52	8,79	8,79
0,36	3,92	4,00	5,54	5,69	6,29	6,43	6,75	6,75	6,99	6,98
Хлорид Na										
0	5,59	5,41	7,68	7,77	8,95	8,94	9,48	9,50	9,91	9,90
0,018	4,66	4,72	6,72	6,87	7,83	7,87	8,27	8,34	8,68	8,67
0,054	3,67	3,62	5,30	5,29	5,99	6,09	6,33	6,47	6,73	6,75
0,108	3,23	3,10	4,47	4,45	4,87	5,08	5,33	5,37	5,60	5,57
0,162	2,43	2,45	3,66	3,56	4,01	4,09	4,32	4,35	4,59	4,53

W^*_E - кількість вологи, що поглинув агароїд (експериментальне);
W^{**}_T – кількість вологи, що розраховано теоретично.

Залежність константи швидкості вологопоглинання і рівноважного вологовмісту зразків агароїду від концентрації солей, введених в середовище для волого поглинання представлено на рис.1.1. Із графіків видно, що в присутності лактату натрію в розчині відбувається збільшення константі швидкості процесу волого поглинання (рис. 1.1, крива I). Очевидно, аніони солей органічних кислот сприяє збільшенню коефіцієнта дифузії вологи у внутрішні області пористих ізотропних тіл, які представляють собою частинки фізколоїду [1].

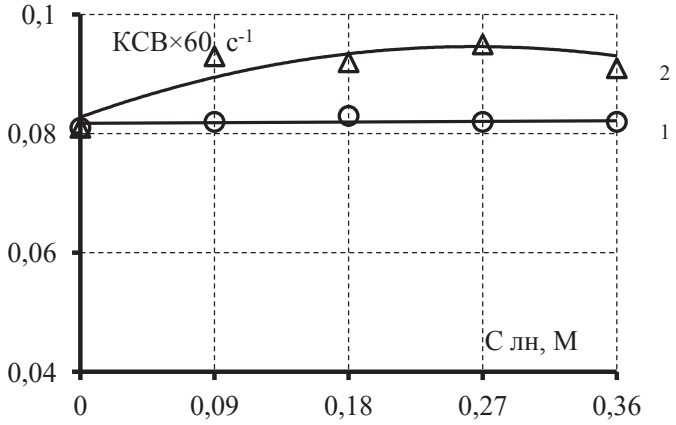

Рисунок 1.1 – Залежність константи швидкості вологопоглинання агароїдом від концентрації лактату натрію (1) та хлориду натрію (2)

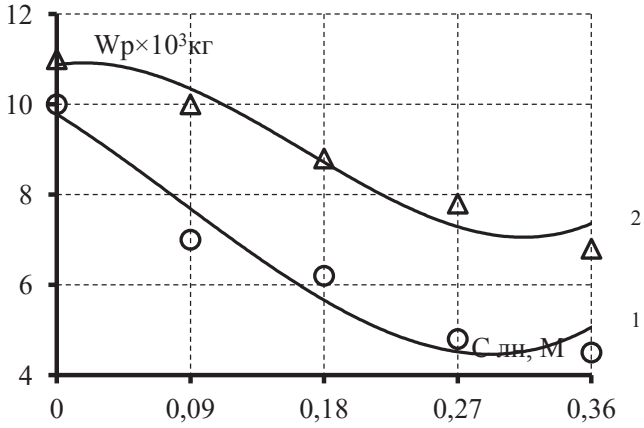

Рисунок 1.2 – Вплив лактату натрію (1) та хлориду натрію (2) на рівноважний вологовміст агароїду

Присутність хлористого натрію практично не змінює константу швидкості вологопоглинання (рис. 1.1, крива 2). Але обидві солі різко зменшують Wp (рис. 1.2).

Дослідження кінетики вологопоглинання желатину в присутності солей органічних кислот представлено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – **Кінетика вологопоглинання желатину в присутності натрієвих солей органічних кислот**

Концентрація добавок, молей		**Кількість вологи, 10^{-3} кг, що поглинається желатином при набуханні протягом τ×60 ,с**					
ЛН	**ЦН**	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**
0	0	2,92	3,78	4,28	4,71	4,81	5,34
0	0,01	3,21	3,89	4,45	5,12	5,51	5,42
0	0,02	3,17	3,95	4,70	5,28	5,79	5,54
0	0,04	3,19	4,08	4,32	5,18	3,26	5,32
0	0,06	3,80	3,97	4,18	5,07	2,71	5,01
0,02	0	3,00	3,83	4,22	5,09	3,08	5,05
0,05	0	2,95	4,00	4,08	5,14	2,72	5,08
0,07	0	3,41	4,32	4,47	5,22	5,97	5,81
0,09	0	3,40	4,38	4,48	5,03	5,79	5,75

Аналіз отриманих даних показує, що у присутності лактату або цитрату натрію кількість вологи, що поглинається підвищується порівняно з волого поглинанням у воді. Так, в перші 30…60 с замочування драгле утворювача волого поглинання складає $4{,}28\times10^{-3}$ кг, в присутності 0,01 М цитрату натрію $4{,}45\times10^{-3}$ кг, 0,02 М – $4{,}7\times10^{-3}$ кг, 0,07 М лактату натрію – $4{,}47\times10^{-3}$ кг, 0,09 М – $4{,}32\times10^{-3}$ кг.

Лактат і цитрат натрію, які вносяться змінюють волого поглинання желатину в залежності від їх концентрації (табл. 1.2). Із отриманих даних видно, що збільшення волого поглинання драгле утворювача виникає при концентрації 0,01…0,02 М цитрату натрію і 0,07…0,09 М лактату натрію.

У присутності спирту константа швидкості волого поглинання агароїду зменшується зі збільшенням його концентрації (рис. 1.3, крива 1), а також зі збільшенням концентрації солі і спирту при їх спільному введенні (рис. 1.3, крива 2). Це пояснюється тим, що додавання гліцерину збільшує в'язкість рідкої фази, а відповідно, ускладнює дифузію такого розчину у внутрішні області частинок [2]. При спільному введенні солі органічної кислоти і поліатомного спирту спостерігається зниження вологовмісту в зразках агароїду (рис. 1.4).

Зниження вологовмісту ксерогелю в присутності солей і спиртів визвано, ймовірно, зниженням осмосу, а отже і дифузією зв'язаної води через зовнішню оболонку частинок структуроутворювача.

З метою з'ясування взаємного впливу концентрації солей органічних кислот і полі атомних спиртів на волого поглинання желатину проведено дослідження (рис. 1.5).

Аналіз отриманих даних показує, що в області концентрацій, які вивчаються волого поглинання желатину не залежить від кількості спирту, що вводиться. Солі органічних кислот селективно впливають на зміни величини волого поглинання. Так, у присутності цитрату натрію при концентрації 0,01…0,02 М підвищується до $5{,}7\times10^{-3}$кг, екстремум для лактату натрію знаходиться у області 0,07…0,09 М, а величина рівноважного вологовмісту при цьому збільшиться до $6{,}3\times10^{-3}$кг. При спільному введенні спирту і солей рівень вологопоглинання збільшується до $6{,}3\times10^{-3}$кг, що відповідає набряканню желатину у присутності тільки лактату натрію.

Значним фактором, що впливає на процес волого поглинання, є температура середовища.

Кількість вологи, що поглинається агароїдом, збільшується з підвищенням температури середовища (табл. 1.4). При цьому спостерігається також зростання інтенсивності цього процесу.

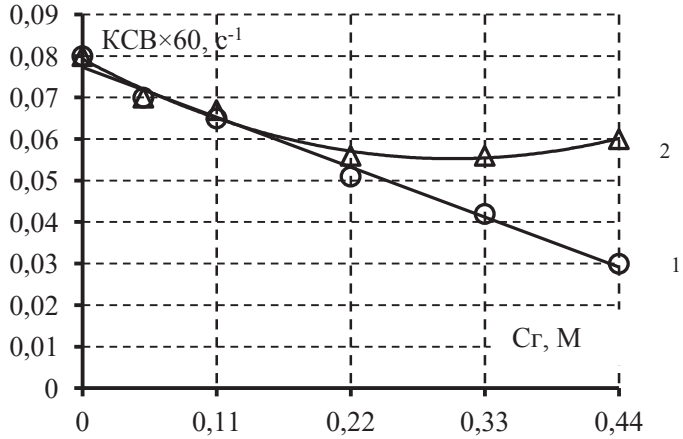

Рисунок 1.3 – Залежність константи швидкості вологопоглинання агароїдом від концентрації гліцерину (1), лактату натрію спільно з гліцерином (2)

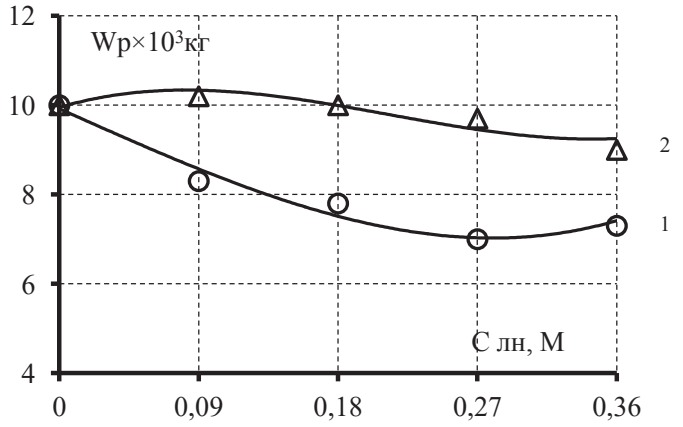

Рисунок 1.4 – Залежність рівноважного вологовмісту агароїду від концентрації гліцерину (1), лактату натрію спільно з гліцерином (2)

Таблиця 1.3 – **Кінетика вологопоглинання агароїду в присутності лактату натрію і гліцерину**

Концентрація добавок, молей		**Кількість вологи, 10^{-3} кг, що поглинається агароїдом і розраховано теоретично, при набуханні протягом τ×60 ,с**									
лактат натрію	**гліце-рин**	**10**		**20**		**30**		**40**		**60**	
		W_E	**W_T**	**W_E**	**W_T**	**W_E**	**W_T**	**W_E**	**W_T**	**W_E**	**W_T**
0	0	5,59	5,41	7,68	7,77	8,95	8,94	9,48	9,50	9,91	9,99
0	0,044	5,26	5,22	7,66	7,74	8,89	9,00	9,68	9,63	10,1	10,0
0	0,11	4,78	4,84	7,23	7,33	8,75	8,65	9,40	9,36	10,1	9,9
0	0,22	4,49	4,31	6,67	6,70	7,98	8,08	8,79	8,87	9,93	9,8
0	0,44	4,00	4,11	6,29	6,37	7,47	7,57	7,92	8,06	8,97	9,1
0,036	0,044	4,25	4,45	6,87	6,67	7,46	7,80	8,36	8,39	9,01	8,9
0,09	0,11	3,86	3,86	5,89	5,86	6,83	6,92	7,61	7,54	8,24	8,1
0,18	0,22	3,37	3,58	5,06	5,23	5,93	6,02	6,56	6,40	6,75	6,6
0,36	0,44	2,21	2,10	3,51	3,55	4,76	4,64	5,52	5,46	6,60	6,5

Таблиця 1.4 – **Залежність вологовмісту агароїду від температури середовища**

Час набухання, τ, 60	Кількість вологи, 10^{-3} кг, що поглинається агароїдом при набуханні за температури							
	10°C		12°C		15°C		20°C	
	W_E	W_T	W_E	W_T	W_E	W_T	W_E	W_T
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	5,39	5,31	5,58	5,74	6,65	6,73	6,83	7,00

Закінчення таблиці 1.4								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	7,83	7,77	8,42	8,44	9,38	9,48	9,25	9,50
30	8,85	8,94	9,67	9,75	10,62	10,64	10,38	10,41
40	9,38	9,5	10,5	10,3	11,37	11,12	10,84	10,73
50	9,93	9,7	10	10	11,4	11,3	10,8	10,8
60	10,0	9,9	10	10	11,4	11,4	10,9	10,9

Так, за температури 10°С найбільш інтенсивне поглинання виникає протягом перших (40…50)×60 с, а за температури 15°С – протягом 30×60 с (рис. 1.6).

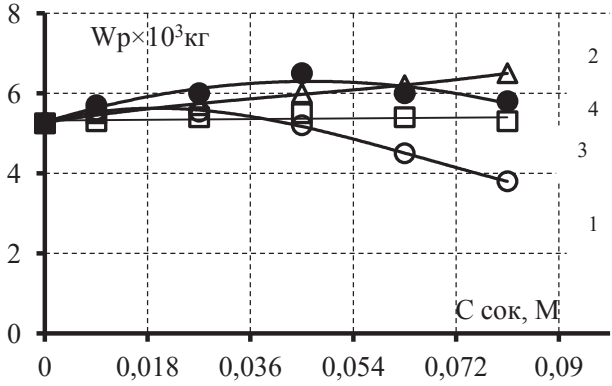

Рисунок 1.5 – Залежність рівноважного вологовмісту желатину від концентрації цитрату натрію (1), лактату натрію (2), гліцерину (3), цитрату і лактату натрію спільно з гліцерином (4)

З рисунку 1.6 видно, що підвищення температури відповідно супроводжується збільшенням константи швидкості волого поглинання, тобто процес йде швидше, що пов’язано, можливо, зі збільшенням інтенсивності руху молекул.

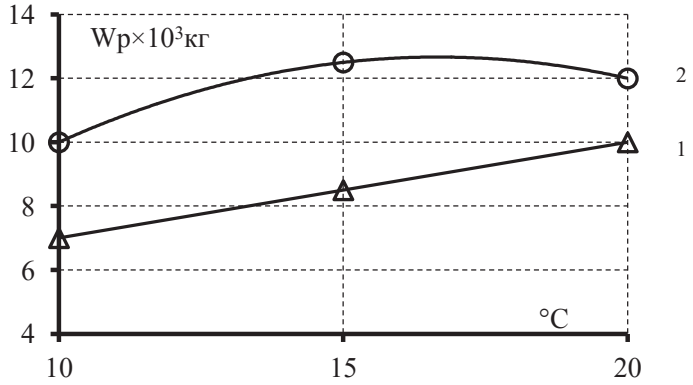

Рисунок 1.6 – Залежність швидкості (1) і ступеню (2) вологопоглинання

Константа швидкості волого поглинання залежить від температури і ця залежність описується рівнянням Арреніуса:

$$\ln k = B - \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \qquad (1.2)$$

де В – константа, яка залежить від природи біополімеру і розчинника;

Е – енергія активації процесу.

Утворення еластичного поверхневого шару на зразку або частинках зразка поглинаючого полімеру викликає явище осмосу, під дією якого накопичується велика кількість розчинника. Тому друга стадія волого поглинання приводить до значного збільшення об'єму. Добавки низькомолекулярних речовин до розчинника можуть впливати на швидкість протікання будь-якої із стадій волого поглинання.

Отримана величина енергії активації агароїду (21,8 кДж/моль) приблизно вдвічі вище енергії теплового руху молекул.

Це свідчить про те, що процес волого поглинання – не просто фізичне явище переміщення розчинника в пори зразку за рахунок дифузії, але і складна колоїдно-хімічна взаємодія двох систем полімер-розчинник.

Значне зниження Wp в залежності від концентрації лактату і хлориду натрію і слабка зміна константи швидкості волого поглинання доводить зниження осмосу за рахунок зміни концентрації розчинника (її зменшення) при збереженні його природи. Гліцерин також помітно знижує швидкість волого поглинання. Однак в присутності спирту змінюється природа розчинника. Крім того, входження гліцерину в поверхневий шар полімеру може істотно змінити фізико-хімічні явища осмотичного процесу в сторону зниження його інтенсивності.

Підводячи підсумок досліджень кінетики волого поглинання зразків агароїду в присутності різноманітних домішок, слід відмітити, що в якості математичної моделі цього процесу було використано рівняння (1.1), як приватний випадок рівняння дифузії (1.3).

$$\frac{dw}{d\tau} = Dw\left(\frac{d^2w}{dx^2} + \frac{dw}{d\tau} + \frac{d^2w}{dя^2} + \right) + \left(V_x \frac{dw}{dx} + Vy\frac{dw}{dy} + Vz\frac{dw}{dz}\right) \qquad (1.3)$$

де W – вологовміст;

dw – коефіцієнт дифузії;

x, y, z – координати тіла;

Vx, Vy, Vz – складові швидкості рідини, яка омиває тверді частинки полімеру.

Розглянуті модифікуючи інгредієнти по різному впливають на кінетику вологопоглинання, однак, при цьому процес описується вибраною математичною моделлю.

Зниження волого поглинання сульфітованих полісахаридів в присутності солей і полі атомних спиртів можна пояснити погіршенням розчинника з термодинамічної точки зору, зниженням сили відштовхування між макромолекулами за рахунок утворення нестійких комплексів з низькомолекулярними добавками, зниженням осмотичного тиску в процесі вологопоглинання, пов'язаного зі зменшенням концентрації води.

По іншому уявляється процес з білком. Солі органічних кислот, як і pH розчину, впливають на електричний баланс емфіону желатину, змінюючи конфірмаційний стан макромолекули і її спорідненість до води.

Замочування полісахаридів доцільно проводити протягом 60×60 с, а желатину – 40×60 с. оптимальна температура середовища волого поглинання знаходиться в межах 16…18°С, добавки вводяться після промивання полімерів, або в останні 20×60 с процесу волого поглинання.

1.2 Вивчення поверхневих властивостей розчинів

Вивченню поверхневих властивостей розчинів і драглів полімерів сприяє розумінню механізму можливих міжмолекулярних взаємодій між драгле утворювачами і добавками, які підвищують їх драгле утворюючу здатність.

Для вивчення впливу низькомолекулярних речовин на поверхневі властивості розчинів агароїду в якості стандартного обрано розчин з концентрацією агароїду 0,1%. При більшій його кількості драгле утворення розчину вносить значну похибку в вимірювання поверхневого натягу (б).

З рисунку 1.7 видно, що агароїд представляє собою ПАР, завдяки своїм полярним функціональним групам, помітно знижує поверхневий натяг розчинів зі збільшенням концентрації до 0,2% - го розчину. При концентрації >0,2% помітну роль відіграє структурування розчину і поверхневий натяг починає

збільшуватися. Такі солі харчових кислот, як лактат і цитрат натрію ще сильніше знижують поверхневий натяг розчинів агароїду.

Багатоатомні спирти, практично не є ПАВ, в присутності агароїду і солей органічних кислот вони знижують поверхневий натяг розчину і тим сильніше, чим більше гідроксильних груп містить молекула спирту. Причому спостерігається не адитивне зниження б, що може свідчити про виникнення якихось більш поверхнево-активних утворень між розчинними речовинами, за рахунок молекулярних сил, завдяки яким низькомолекулярні добавки впливають і на структурування драглів (рис. 1.8).

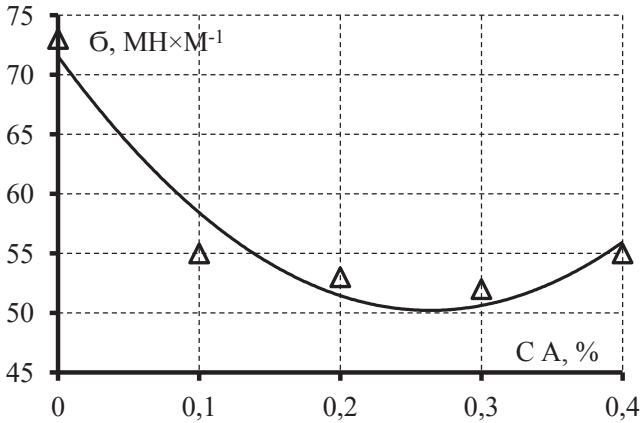

Рисунок 1.7 – Залежність поверхневого натягу від концентрації розчинів агароїду

Додавання хлористого натрію (ХН) і хлористого заліза (ХЗ), речовин, які не є поверхнево-активними, приводить до підвищення б розчинів агароїду (табл. 1.5).

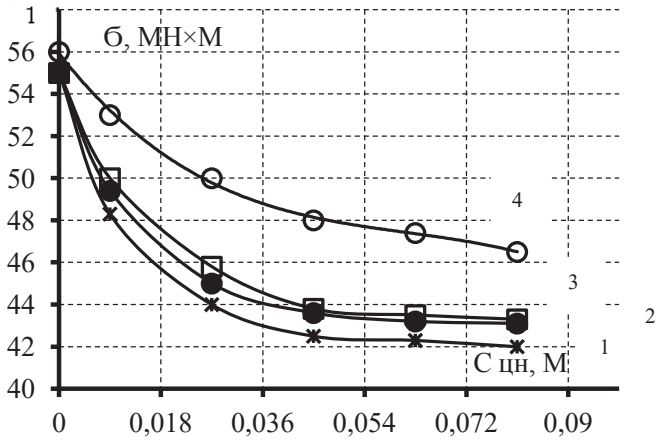

Рисунок 1.8 – Залежність поверхневого натягу 0,1%-них розчинів агароїду від концентрації цитрату натрію в присутності 0,054 М спирту: І – без спирту; 2 – гліцерину; 3 – ксиліту; 4 – сорбіту

Таблиця 1.5 – **Змінювання поверхневого натягу розчинів агароїду в присутності спиртів і солей неорганічних кислот**

Добавки	**Поверхневий натяг 0,1%-них розчинів агароїду при додаванні спиртів концентрацією**			
	0,11 М	**0,22 М**	**0,33 М**	**0,44 М**
1	2	3	4	5
Гліцерин (ГЛ)	50,0	50,2	50,6	50,5
Ксиліт (КС)	49,0	49,0	49,2	49,4
Сорбіт (СР)	48,8	48,8	48,9	49,0
ГЛ+0,054 М ХН	55,1	56,4	57,1	57,8
КС+0,054 М ХН	53,9	54,1	55,1	56,4
СР+0,054 М ХН	52,7	53,0	54,1	55,6

Закінчення таблиці 1.5				
1	2	3	4	5
ГЛ+0,02% ХН	54,8	55,5	56,3	56,6
КС+0,02% ХН	53,2	53.7	54,5	55,5
СР+0,02% ХН	52,1	52,6	53,4	54,1

Поверхнева активність білків визначається їх просторовою структурою і наявністю гідрофільно-ліпофільних ділянок молекул. Нативні білки мають унікальну, енергетично-ідеально збалансовану просторову структуру, побудовану за принципом ієрархії структур. Амінокислотна послідовність пептидних ланцюгів обумовила можливість оптимального використання водневих зв'язків, дисперсійних сил і гідрофобних взаємодій для стабілізації просторової структури білків [3, 4]. Від особливості структури і топографії залежить їх дифільність, а, отже, і поверхнева активність [5]. Ізотерма поверхневого натягу водневих розчинів желатину показана на рис. 1.9. Вплив добавок на поверхневий натяг проводився на 3% -ному розчині желатину, так як це основна рецептурна концентрація желейних виробів.

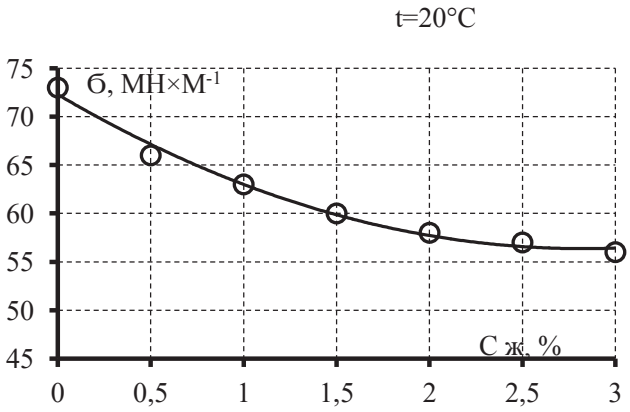

Рисунок 1.9 – Ізотерма поверхневого натягу розчинів желатину

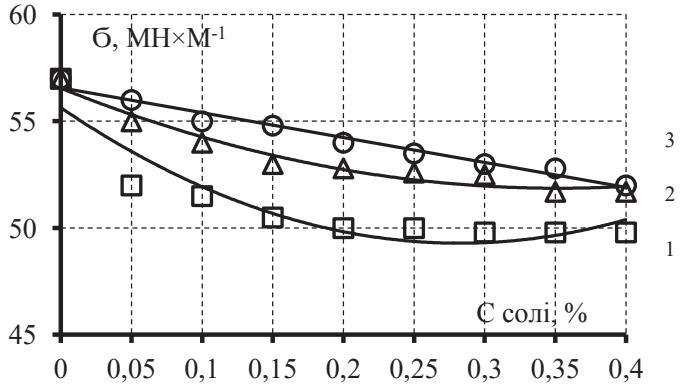

Рисунок 1.10 – Вплив солей органічних кислот на поверхневий натяг 3%-них розчинів желатину: І-лактату натрію; 2 – ацетату натрію; 3 – цитрату натрію

Використана здатність желатину до молекулярної взаємодії з низькомолекулярними речовинами для покращення його функціональних властивостей як драгле утворювача. С цією метою виміряні б розчинів желатину в присутності солей органічних кислот і полі атомних спиртів.

Поверхневий натяг розчинів желатину знижується зі збільшенням концентрації СОК (рис. 1.10). Аніони солей з точки зору понижуючого ефекту можна розмістити в послідовності:

лактат > ацетат > цитрат

Зі збільшенням концентрації спирту виникає також зниження величини поверхневого натягу (рис. 1.11). Причому зі збільшенням кількості гідроксильних груп в молекулі спирту величина поверхневого натягу розчину желатину помітно знижується. Так, поверхневий натяг3%-них розчинів желатину при концентрації гліцерину 0,2; 0,4 та 0,8 М складає 52,5; 61.6 та 50,6 МН×М$^{-1}$ і, відповідно, сорбіту – 51,0; 49,9 та 49,1 МН×М$^{-1}$.

Зіставлення даних поверхневого натягу розчинів желатину в присутності солей органічних кислот і багатоатомних спиртів (табл. 1.6) показує, що зростання міцності драглів зв'язано зі зменшенням величини поверхневого натягу розчинів.

Проведені експерименти показали, що не тільки катіоноактивні ПАР впливають на поверхневі властивості розчинів драгле утворювачів, але і аніони органічних і неорганічних кислот, а також полі атомні спирти. Ефект їх дії залежить від гідроксильних груп.

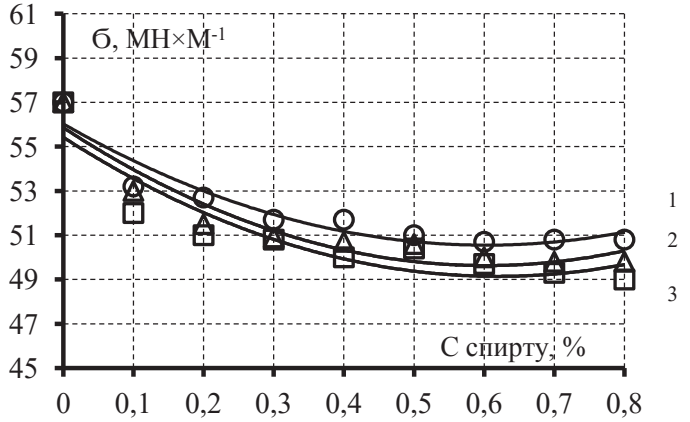

Рисунок 1.11 – Вплив багатоатомних спиртів на поверхневий натяг 3%-них розчинів желатину: І-гліцерину; 2 – ксиліту; 3 – сорбіту

Таблиця 1.6 – **Змінювання поверхневого натягу розчинів желатину в присутності солей органічних кислот і багатоатомних спиртів**

Добавки	**Поверхневий натяг 3 %-них розчинів желатину при додаванні спиртів концентрацією**			
	0,11	**0,22**	**0,33**	**0,44**
1	2	3	4	5

Закінчення таблиці 1.6				
1	2	3	4	5
Гліцерин (ГЛ)	56,4	56,7	56,9	57,1
ГЛ+0,08 М ЛН	56,7	56,9	57,2	57,7
ГЛ+0,013 М ЛН	53,9	54,4	54,9	55,6
Сорбіт	54,7	54,9	55,7	56,6
СР+0,8 М ЛН	56,5	56,6	57,6	58,2
СР+0,013 М ЦН	57,7	55,3	53,8	56,7
ГЛ+0,08% М ЛН+0,013 М ЦН	53,3	53,7	54,1	55,3
СР+0,08% М ЛН+0,013 М ЦН	53,2	53,7	53,3	55,0

1.3 Вивчення в'язкості розчинів

Важливою технологічною властивістю розчинів драглеутворювачів є їх в'язкість, яка визначає поведінку системи на стадії розливання жельованих страв і виробів у форми. Ця властивість обумовлена силами зчеплення між молекулами і представляє собою опірність рідини її руху під дією зовнішніх сил.

При будь-якій швидкості деформації виникає одночасно два процеси: руйнування і відновлення структури. Підсумковою характеристикою, яка описує стан рівноважності між цими процесами у сталому потоці, є в'язкість. На рис. 1.12 показано зміни динамічної в'язкості розчинів агароїду в залежності від концентрації СОК та ПАС. Підвищення вмісту в розчині лактату натрію приводить до зменшення в'язкості (рис. 1.12, крива 1), що узгоджується з даними в роботі [5] і пояснюється збільшенням заряду макромолекул і покращенням їх розчинності. Ідентичні зміни в'язкості розчину желатину спостерігається при додаванні до нього солей органічних кислот (рис. 1.13, крива 1 і 2). Це обумовлено змінами форми молекул в розчині желатину, в

результаті взаємодії солей органічних кислот з амінокислотами білка. Крім того, цей процес може бути викликаний зменшенням електростатичних сил відштовхування солей. Цим підтверджується констатація результатів про зниження в'язкості розчинів желатину з додаванням солей [6], з підвищенням їх концентрації в системі, в результаті придушення електростатичних сил відштовхування.

Присутність в розчинах полі атомного спирту або спирту з солями органічних кислот сприяє збільшенню в'язкості, у другому випадку – в більшому ступеню (рис. 1.12, крива 2,3 та рис. 1.13, криві 3, 4).

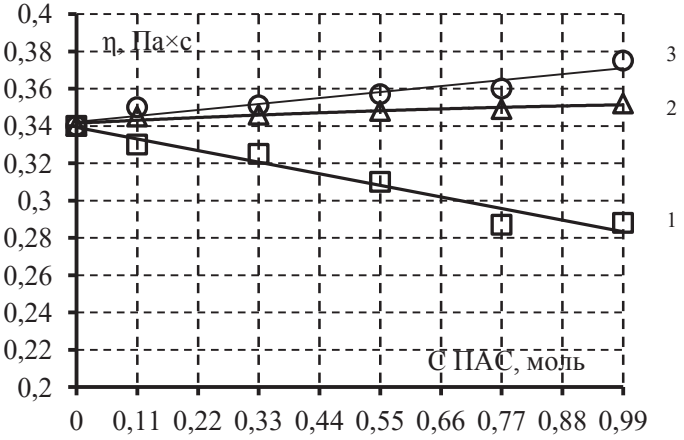

Рисунок 1.12 – Залежність в'язкості 4%-них розчинів агароїду від концентрації добавок: І- лактат натрію; 2 – гліцерину; 3 – лактат натрію і гліцерин

Подібна тенденція підтверджує відомості про те, що введення ПАС в розчини желатину може збільшити число водневих зв'язків [7], які здатні утворювати спіральну структуру молекули, що і приводить до зростання в'язкості порівняно з желатиновим розчином.

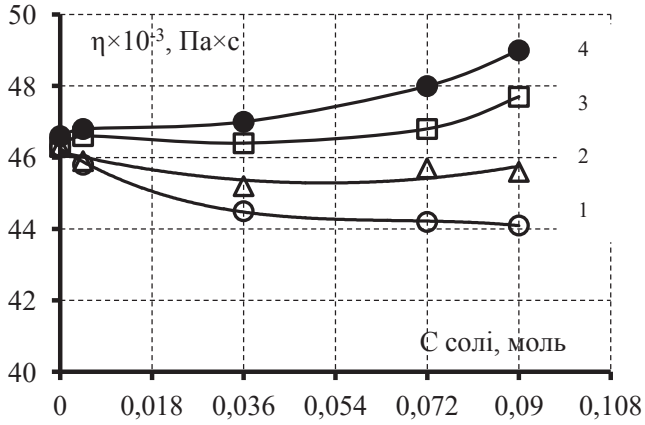

Рисунок 1.13 – Залежність в'язкості 3%-них розчинів желатину від концентрації добавок: І- лактат натрію; 2 – цитрат натрію; 3 – гліцерину; 4 – гліцерину, лактат натрію і цитрат натрію

1.4 Дослідження надмолекулярної структури розчинів

В водних розчинах драгле утворювачів спіралі і біспіралі макромолекул утворюють агрегати або надмолекулярні частини (НМЦ). Дослідження надмолекулярної структури цих розчинів, залежності розміру і концентрації НМЧ від умов приготування і складу розчину важливо, тому що НМЧ як і окремі макромолекули представляють собою фрагменти драглю [8, 9] і визначають його фізико-хімічні властивості. Енергія одиничних вузлів зв'язків між НМЧ і драглю приблизно на порядок вище енергії між макромолекулами, тому міцність драглю визначається не тільки природою і концентрацією драглеутворювача, але й концентрацією НМЧ і їх режимами.

Сучасна теорія [10] зв'язує структуроутворення з взаємодією не тільки між вільними макромолекулами, але і з

наявністю в розчинах високомолекулярних з'єднань надмолекулярної структури, тобто частинок або блоків, які утворилися із макромолекул. Надмолекулярні частинки (НМЧ) можуть взаємодіяти один з одним або з окремими молекулами. Всі ці види взаємодій і приймають участь в утворенні структури.

Досліджена надмолекулярна структура розчинів агару, агароїду, желатину і вплив на неї добавок багатоатомних спиртів і солей органічних кислот. Встановлено, що незалежно від природи драглеутворювача збільшення вагової концентрації приводить до зростання концентрації НМЧ. Кількість НМЧ в одиниці об'єму помітно збільшується з часом при даній концентрації і температурі, а також визначається технологією приготування розчинів, часом його витримування і швидкістю охолодження розчину.

На рисунку 1.14 приведено залежність концентрації і розміру НМЧ від концентрації драгле утворювача. З графіка видно, що для желатину у відмінності від агару і агароїду концентрація НМЧ досягає межі, але при цьому починає зростати розмір частинок. Для агару і агароїду розмір частинок незначно залежить від концентрації драгле утворювача.

Для полісахаридів, як високомолекулярних полі аніонів, ймовірно, енергетично більш вигідний процес зародження нових частинок, чим їх зростання. Електростатичне відштовхування між макромолекулами і надмолекулярними частинками може слугувати тим фактором, який уповільнює зростання НМЧ.

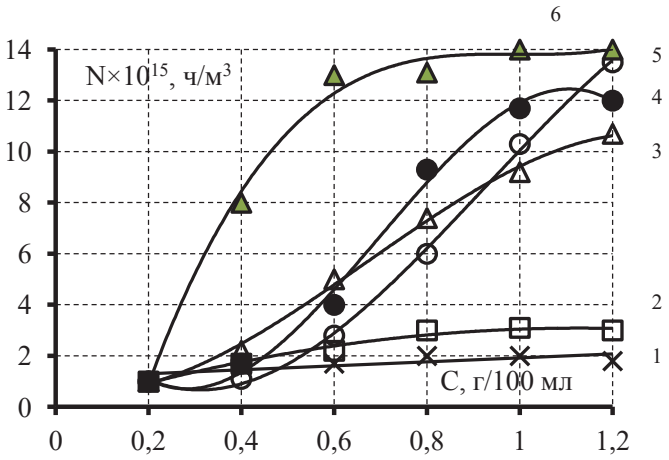

Рисунок 1.14 – Залежність концентрації І- агару; 2 – агароїду; 3 – желатину і розміру НМЧ; 4 – агару; 5 – агароїду, 6 – желатину від концентрації драглеутворювачу

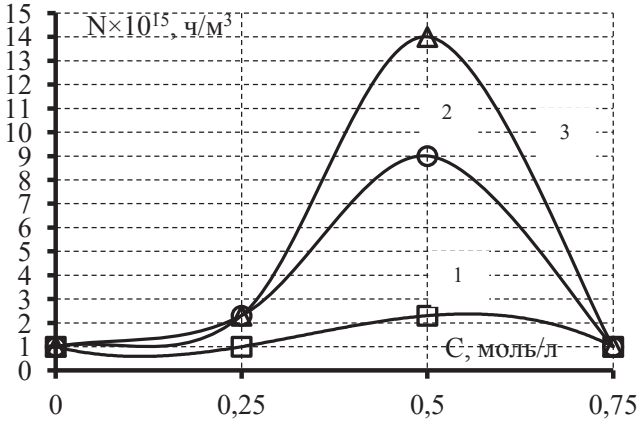

Рисунок 1.15 – Вплив концентрації добавок на концентрацію НМЧ в розчині агру 0.2 г/100 мл: І- гліцерину; 2 – лактату натрію; 3 – суміші гліцерину і лактату натрію

Зміцнення зв'язків між НМЧ в каркасі драглю з часом стискає частинки, зменшує їх довжину, тобто реальний розмір. Так можна пояснити зменшення розміру частинок з часом. Зростання концентрації агару в розчині приводить до утворення більш де гідратованих НМЧ, тобто з меншим ефективним розміром.

Для желатину по іншому. Амфотерна природа іонів макромолекули створює відмінні від полісахаридів умови росту розміру і концентрації НМЧ, тому і хід відповідних кривих інший.

Вплив досліджених добавок драгле утворювачів на концентрацію і розмір надмолекулярних частинок драгле утворювачів залежить від природи драглеутворювачу, його концентрації, природи і концентрації добавки і не має вираженої закономірності.

Однак, при визначених концентраціях добавок і драглеутворювачу розмір і концентрація НМЧ можуть досягнути максимальної для даних умов величини, при цьому міцність драглю помітно зросте.

В якості прикладу на рис. 1.15 приведено залежність концентрації ПМЧ від концентрації добавок для 0,2 г/100 мл розчину агару. Установлено, що для агару спільну дію багатоатомних спиртів і солей органічних кислот помітно перевищує вплив кожної окремо і складає більш 15×10^{15} м^3.

За твердженням в утворенні структури приймають участь або полярні групи, або заряджені групування, або гідрофобні сили. Виходячи з цих уявлень пояснюються отримані результати. Спирти здійснюють головним чином дегідратуючу і солюбілізуючу дію. Міцність драглю в їх присутності зростає за рахунок дегідратуючого впливу на структуроутворювач, а розмір частинок за рахунок солюбілізації. Якщо припустити, що зв'язок між макромолекулами в НМЧ здійснюється за рахунок гідрофобних сил, то молекули спирту, проникаючи в частинку, збільшують розмір. При цьому ефект тим більше, чим гідрофобніше спирт. Для багатоатомних спиртів ефект солюбілізації менш помітний, із-за стеричного фактору. Аніони органічних кислот можуть взаємодіяти

з позитивними групами желатину, зв'язуючи тим самим гідрофобізуючу дію на желатин. При спільній дії спиртів і солей органічних кислот створюються сприятливі умови для зародження і росту НМЧ за рахунок зниження діелектричної проникності водного розчину і степеню дисоціації солей і полярних груп макромолекул. Гідрофобізація желатину у присутності розглянутих добавок приводить до визначеного конформаційного перетворення макромолекул, внаслідок чого групи виштовхуються на периферію НМЧ.

Таким чином, для всіх драглеутворювачів спільна дія багатоатомних спиртів і солей органічних кислот помітно перевищує вплив кожного окремо, а також добавки, що вводяться здатні збільшити розмір і концентрацію надмолекулярних частинок, що узгоджується зі зміцненням структури драглів.

1.5 Вивчення температур застигання і плавлення драглів

Визначним етапом технології приготування солодких жельованих страв є структурування желеподібної системи. Параметром, що характеризує цей процес і впливає на якість готових виробів, слугує температура драгле утворення рецептурної композиції.

При вивченні в'язкості виявлено, що її збільшення в присутності добавок виникає при температурах, близьких до температур драглеутворення. Оскільки модифіковані добавки, що вводяться впливають на температуру утворення драглів і температуру їх плавлення, тому практичний і науковий інтерес представляє вивчення температур переходу розчин-драглі в присутності солей органічних кислот і багатоатомних спиртів.

Утворення драглю і його плавлення має різноманітний кінетичний механізм. Утворення драглю – це сума фізико-хімічних процесів, що залежать від концентрації драглеутворювача і включають обертання частинок макромолекул навколо специфічних зв'язків, безладні зіштовхування груп, упорядкування

і стабілізацію індивідуальних ланцюгових і надмолекулярних частинок. Плавлення драглю має всі ознаки сумарного переходу, який вимагає одночасного розриву декількох слабких ланцюгів з наступним швидким розупорядкуванням ланцюгових сегментів [11].

Багатоатомні спирти і солі харчових кислот, здійснюють помітну дію на різні властивості і структуру структуроутворювачів. В присутності цих домішок погіршується якість розчинника, що впливає на первинну міжсегментну взаємодію в макромолекулі желатину і утворення подвійних спіралей в молекулах полісахаридів. Все це позначається на процесі утворення і плавлення драглів.

В табл. 1.7…1.9 представлено експериментальні дані зміни температури застигання розчинів агароїду, агару і фурцеларану і температури плавлення утворених ними драглів в присутності різних добавок.

Аналіз експериментальних даних показує, що температури драгле утворення і плавлення зростають зі збільшенням концентрації добавок. Починаючи з концентрації 0,044 М спирту і 0,036 М лактату натрію, температурні значення зростають лінійно і досягають максимальних значень при спільному введенні солей і спирту.

Таблиця 1.7 – **Змінювання температури застигання розчинів і температури плавлення драглів полісахаридів в присутності гліцерину і солей органічних і неорганічних кислот**

Найменування добавок	**Концентрація молей**		**4% агароїд**			**2% фурцелоран**		
	солі	**спирту**	**t заст.**	**t пл.**	**t з.-t пл.**	**t пл.**	**t заст.**	**tз.-t пл.**
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Продовження таблиці 1.7								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Лактат натрію	0,036	0	21,0	52,9	31,9	30,5	55,3	24,8
	0,09	0	23,0	52,5	29,5	31,5	55,2	23,7
	0,18	0	24,5	52,7	28,2	32,5	55,2	22,7
	0,27	0	26,5	52,2	25,7	35,0	55,8	20,8
	0,36	0	28,5	53,1	24,6	35,5	56,3	20,8
Гліцерин	0	0,044	21,0	53,5	32,5	27,5	54,1	26,6
	0	0,11	21,5	53,9	32,4	28,0	53,9	25,9
	0	0,22	22,0	53,4	31,4	28,5	53,6	25,1
	0	0,33	22,0	53,8	31,8	29,0	54,2	25,2
	0	0,44	23,0	53,6	30,6	29,5	53,5	24,0
Гліцерин лактат натрію	0,036	0,044	22,0	52,8	30,8	30,0	56,3	26,3
	0,09	0,11	23,0	52,9	29,9	30,5	55,6	26,0
	0,18	0,22	25,5	53,6	28,1	34,5	56,7	22,2
	0,27	0,33	27,5	54,0	26,5	35,5	57,6	22,1
	0,36	0,44	29,0	54,0	25,5	36,5	57,2	20,7

Закінчення таблиці 1.7								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гліцерин лактат натрію 0,054 М хлорид натрію	0,036	0,044	25,0	53,6	28,6	33,0	57,6	24,6
	0,09	0,11	26,5	53,7	27,5	34,5	57,7	23,5
	0,18	0,22	29,0	53,0	24,0	38,0	57,0	19,0
	0,27	0,33	31,5	55,6	24,1	39,0	59,6	20,6
	0,36	0,44	34,0	56,5	22,5	40,0	60,5	20,5
Без добавок	0	0	19,5	52,0	32,0	20,0	53,5	33,5

Таблиця 1.8 – **Змінювання температури застигання розчинів і температури плавлення драглів полісахаридів у присутності ксиліту і солей органічних і неорганічних кислот**

Найменування добавок	**Концентрація молей**		**4% агароїд**			**2% фурцелоран**		
	солі	**спирту**	**t заст.**	**t пл.**	**t з.-t пл.**	**t пл.**	**t заст.**	**tз.-t пл.**
Ксиліт	0	0,044	21,0	53,6	32,6	28,5	55,6	27,1
	0	0,11	21,0	53,9	32,9	29,0	54,3	25,3
	0	0,22	21,5	55,2	33,7	30,0	55,0	25,0
	0	0,33	22,0	55,2	33,2	30,5	55,6	25,1
	0	0,44	22,5	55,8	33,3	30,5	55,3	24,8

Закінчення таблиці 1.8								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ксиліт лактат натрію	0,036	0,044	22,5	54,2	31,7	31,0	55,0	24,0
	0,09	0,11	23,5	54,5	31,0	33,0	55,5	25,5
	0,18	0,22	25,5	55,1	29,6	35,0	55,6	20,7
	0,27	0,33	28,0	55,5	27,5	37,0	56,2	19,2
	0,36	0,44	29,5	56,7	27,2	38,0	56,5	18,5
Ксиліт лактат натрію 0,54 М хлорид натрію	0,036	0,044	25,0	53,1	28,1	33,5	60,1	26,6
	0,09	0,11	26,5	54,1	27,6	36,0	61,1	25,1
	0,18	0,22	29,0	53,7	24,7	37,5	60,7	23,2
	0,27	0,33	32,0	54,7	22,7	38,5	61,7	23,2
	0,36	0,44	34,0	55,2	21,5	39,8	62,2	22,7

Таблиця 1.9 – **Змінювання температури застигання розчинів і температури плавлення драглів полісахаридів у присутності сорбіту і солей органічних і неорганічних кислот**

Найменування добавок	**Концентрація молей**		**4% агароїд**			**2% фурцелоран**		
	солі	**спирту**	**t заст.**	**t пл.**	**t з.-t пл.**	**t пл.**	**t заст.**	**tз.-t пл.**
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Закінчення таблиці 1.9								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сорбіт	0	0,044	21,0	53,3	32,3	25,5	55,1	29,6
	0	0,11	21,5	53,3	31,8	27,5	55,2	27,7
	0	0,22	22,0	53,3	31,3	28,5	56,2	27,7
	0	0,33	22,5	53,4	30,9	29,0	56,2	27,2
	0	0,44	22,5	53,9	31,4	29,0	56,5	27,5
Сорбіт лактат натрію	0,036	0,044	22,5	53,6	31,1	30,5	56,9	26,4
	0,09	0,11	23,5	53,6	30,1	33,0	58,0	25,0
	0,18	0,22	26,5	54,3	27,8	35,0	57,6	22,6
	0,27	0,33	28,5	55,9	27,4	37,0	57,3	20,3
	0,36	0,44	30,0	55,8	25,8	39,0	58,0	19,0
Сорбіт лактат натрію 0,054 М хлорид натрію	0,036	0,044	25,0	54,2	29,2	33,5	61,2	27,7
	0,09	0,11	25,0	54,2	29,2	33,5	61,2	27,7
	0,18	0,22	26,5	54,6	28,1	35,5	61,6	26,1
	0,27	0,33	31,0	55,0	4,0	39,0	62,0	23,0
	0,36	0,44	33,0	55,8	22,8	40,0	62,8	22,8

Так, температура застигання 4% -ного АГ (20°С) при додаванні гліцерину в кількості 0,11 М (1%) дорівнює 21,5°С, в присутності лактату натрію 0,09 М (1%) - 23°С, а введення 0,054 М хлористого натрію підвищує це значення до 27°С.

Слід відмітити, що в залежності від виду добавок, що вводяться змінюється темп росту температури застигання розчинів драгле утворювачів. Так, в присутності поліатомного спирту темп зміни температури в середньому складає 0,5°С на 0,11 моль/л спиту, а в системах «спирт-лактат натрію» і «спирт-лактат натрію-хлорид натрію» - 2°С на 0,11 моль/л спирту. Таким чином, темп росту температури застигання розчинів полісахаридів, що містять спирти і солі в 4 рази вище темпу росту температури застигання у зразків, які містять в якості добавки тільки полі атомний спирт.

Додавання лактату натрію істотно змінює температури плавлення драглів агароїду. Поліатомні спирти сприяють підвищенню температури плавлення. Однак, чіткої залежності між кількістю гідроксильних груп в молекулі спирту і зміною темпу росту температури не спостерігалось. Одночасне введення солі органічної кислоти і полі атомного спирту (в присутності хлориду натрію і без нього) також сприяє збільшенню температури плавлення гелів. Всі перелічені добавки підвищують температуру плавлення за рахунок підвищеної їх концентрації.

Аналіз даних таблиць 1.7…1.9 показує, що по мірі збільшення концентрації поліатомного спирту температура плавлення і застигання підвищується, а різниця $\Delta t = t_{пл} - t_з$ зменшується. Це свідчить, ймовірно, про близькість структури вузлів сітки драглю в момент його утворення і плавлення [12].

Відомо, що гліцерин здатний знижувати енергетичний ефект утворення надмолекулярних структур. Очевидно, зниження Δt пояснюється переважанням в системах, які містять спирт, подвійних молекулярних спіралей в якості основних вузлів сітки драглю, тобто переважанням в таких системах надмолекулярних частинок в якості основних вузлів сітки драглю.

Підвищення температур плавлення і застигання, а також збільшення міцності драглів з додаванням СОК і ПАС можна віднести за рахунок зміни числа [13, 14] поперечних зв'язків, які утворюються, а саме – водневих.

Утворення драглю пов'язано з критичним значенням ступеню структуроутворення, тобто водневою зв'язаністю системи, нижче якого драглі не утворюються.

Факторами, які зміцнюють сітку водневих зв'язків, є зниження температури, добавки спиртів, інших структуроутворюючих речовин [15].

Для перевірки викладеної концепції проведено дослідження впливу ацетону на температуру застигання агароїду. Ацетон вибрано як добре вивчений агент, який підвищує міцність сітки водневих зв'язків [16].

Результати вимірювань представлено на рис. 3.16. В досліджуваному інтервалі концентрацій температура застигання зростає лінійно зі збільшенням концентрації ацетону. Темп збільшення температури складає 2°С на один мольний процент ацетону.

Отримані результати підтверджують думку про те, що істотна роль в механізмі драглеутворення систем, які містять солі органічних кислот і полі атомні спирти, належать сітці водневих зв'язків. Зміцнення драглю обумовлено в значній мірі підвищенням його водневої зв'язаності, тобто числа водневих зв'язків в присутності ПАС.

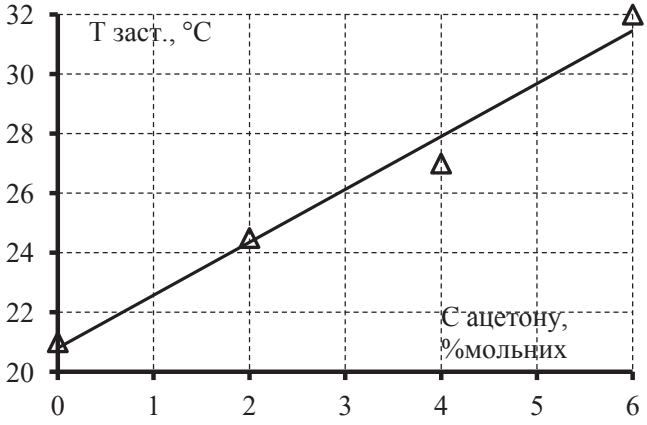

Рисунок 1.16 – Залежність температури застигання 4%-ного розчину агароїду від концентрації ацетону

Вивчено також вплив полі атомних спиртів в присутності іонів Fe (III) в кількості 0,02% на температуру плавлення драглів агароїду (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – **Залежність температури плавлення драглів агароїду від концентрації ПАС в присутності 0,02% Fe (III)**

Добавки	**Температура плавлення, °С, 4% -них драглів агароїду, які містять 0,02% Fe (III), при додаванні поліатомного спирту концентрацією**				
	0,044 М	0,11 М	0,22 М	0,33 М	0,44 М
Гліцерин	52,8	52,9	53,3	54,8	55,4
Ксиліт	53,2	55,3	55,8	56,4	56,3
Сорбіт	56,5	56,3	56,3	56,7	56,7

Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що у присутності іонів Fe (III) в системах «агароїд+спирт» значно перевищує температуру плавлення порівняно з цими значеннями зразків драглів, які містять тільки спирт, а також порівняно з драглями агароїду без домішок.

Слід припустити, що підвищення температури плавлення драглів з додаванням ПАС і іонів Fe (III) пов'язано як з підвищенням кількості водневих зв'язків в результаті введення спиртів, здатних зв'язувати воду, так і з виникненням нових зв'язків в драглевій сітці при додаванні іонів заліза (III) [17,18].

В останній час результати вивчення залежності температури плавлення драглів різних високомолекулярних речовин від їх концентрації використовуються для установлення природи зв'язків, які приймають участь в утворенні структури драглю [19, 20]. Ці дослідження дають можливість отримати інформацію про стан молекулярної і надмолекулярної структури 37 рагле утворювачу в розчині і механізмі міжмолекулярної взаємодії.

В табл. 1.11…1.13 приведені експериментальні дані залежності температури застигання розчину Тз і температури плавлення драглів Тпл агару, фурцелорану і агароїду в присутності добавок Na – КМЦ і $FeCl_3$ від концентрації структуроутворювача.

Таблиця 1.11 – **Зміни температури застигання розчинів і температури плавлення драглів агару від концентрації в присутності добавок Na – КМЦ і $FeCl_3$**

Концентрація агару, С, %	Найменування добавки							
	без добавок		Na – КМЦ		$FeCl_3$		Na – КМЦ + $FeCl_3$	
	t з, °С	t пл., °С	t з, °С	t пл., °С	t з, °С	t пл., °С	t з, °С	t пл., °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	20	60	16	64	26	67	23	68
0,50	28	70	25	72	32	73	30	74
0,75	31	73	28	74	35	75	34	77
1,00	33	76	30	77	37	78	36	79
1,50	38	80	35	81	43	82	42	83

Закінчення таблиці 1.11								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,00	42	82	40	83	46	84	45	85
2,50	47	84	45	85	50	86	49	87
3,00	52	86	50	87	54	88	53	88
3,50	56	88	55	88	58	89	57	89
4,00	60	89	60	89	61	90	61	90

Таблиця 1.12 – **Зміни температури застигання розчинів і температури плавлення драглів фурцелорану від концентрації в присутності добавок Na – КМЦ і $FeCl_3$**

Концентрація фурцелорану, С, %	**Найменування добавки**							
	без добавок		**Na – КМЦ**		**$FeCl_3$**		**Na – КМЦ + $FeCl_3$**	
	t з, °С	**t пл., °С**	**t з, °С**	**t пл., °С**	**t з, °С**	**t пл., °С**	**t з, °С**	**t пл., °С**
0,50	10	30	8	35	15	39	13	42
0,75	13	42	11	48	17	51	15	53
1,00	15	50	13	53	20	55	17	56
1,25	17	53	15	55	22	57	20	58
1,50	19	55	17	57	24	59	22	60
2,00	22	58	20	60	27	62	24	63
2,50	25	61	23	62	29	64	27	65
3,00	28	63	26	64	32	66	30	67
3,50	31	65	29	66	34	67	33	69
4,00	34	67	32	68	37	68	35	70
4,50	36	69	34	69	39	70	38	71
5,00	38	70	36	70	43	71	40	72

Таблиця 1.13 – **Зміни температури застигання розчинів і температури плавлення драглів агароїду від концентрації в присутності добавок Na – КМЦ і $FeCl_3$**

Концентрація агароїду, С, %	Найменування добавки							
	без добавок		Na – КМЦ		$FeCl_3$		Na – КМЦ + $FeCl_3$	
	t з, °С	t пл., °С	t з, °С	t пл., °С	t з, °С	t пл., °С	t з, °С	t пл., °С
1,00	8	22	6	26	14	32	12	35
1,25	10	31	8	34	15	40	13	43
1,50	12	38	10	40	16	43	14	44
2,00	15	42	13	43	18	45	15	47
2,50	17	44	15	46	20	47	18	49
3,00	19	46	18	48	22	49	20	51
3,50	21	48	19	49	23	51	22	52
4,00	22	50	21	51	24	52	23	53
4,50	23	52	22	52	26	53	25	54
5,00	24	53	23	53	28	54	27	55
5,50	25	54	24	54	29	55	28	56
6,00	26	55	25	55	30	56	29	57

Вплив добавок, які вводяться на температури застигання і плавлення аналогічно їх впливу на міцність драглів. Так, при введенні в розчини досліджуваних полісахаридів Na – КМЦ, температура застигання знижується, а температура плавлення зростає порівняно з контрольним зразком. Також збільшується величина середньої енергії одиничного вузла зв'язку ΔH, що говорить про утворення більш міцної структурної сітки драглю. Введення добавки хлорного заліза в розчини полісахаридів значно підвищує і температуру застигання розчинів і температуру плавлення гелів. Причому більшого ефекту можна спостерігати для полісахаридів з меншою драглеутворюючою здатністю. Добавка, що вводиться знижує концентрацію, при якій спостерігається

критична точка зламу, що характеризує перехід молекулярної структури в надмолекулярну. Тому перехід із молекулярної структури в надмолекулярну виникає при менших концентраціях драгле утворювача. Наряду з і зниженням критичної концентрації переходу молекулярної структури драглю в надмолекулярну при додаванні хлорного заліза підвищується середня енергія одиничного вузла зв'язку Δ Н (табл. 1.14), що говорить про утворення більш міцних зв'язків між молекулами драгле утворювача. Величина Δ Н, при введенні хлорного заліза зростає більшою мірою, ніж при введенні Na – КМЦ.

Таблиця 1.14 – **Критичні концентрації і середні енергії одиничного вузла зв'язку драглів агару, фурцелорану і агароїду**

Найменування драглеутворювачу і добавки	**Критична концентрація, $C_к$, %**	**Середня енергія одиничного вузла зв'язку Δ Н, кДж/моль**	
		Δ H_1	**Δ H_2**
Агар	0,5	67,8	113,0
Агар + Na – КМЦ	0,4	75,1	125,1
Агар + $FeCl_3$	0,3	84,1	128,2
Агар + Na – КМЦ+ $FeCl_3$	0,25	-	129,5
Фурцеларан	1,0	28,8	73,2
Фурцеларан + Na – КМЦ	0,9	29,3	88,0
Фурцеларан + $FeCl_3$	0,8	30,1	89,2
Фурцеларан + Na – КМЦ+ $FeCl_3$	0,75	31,2	94,9
Агароїд	1,5	19,2	69,5
Агароїд + Na – КМЦ	1,4	19,7	76,4
Агароїд + $FeCl_3$	1,3	22,0	85,4
Агароїд + Na – КМЦ+ $FeCl_3$	1,25	22,6	92,3

При спільному введенні Na – КМЦ та $FeCl_3$ в розчини полісахаридів відбувається збільшення температури застигання розчинів і плавлення драглів (табл. 1.11…1.13), підвищується величина середньої енергії одиничного вузла зв'язку драглевої сітки, зменшується величина критичної концентрації переходу молекулярної структури драглю в надмолекулярну.

Результати зміни температури застигання розчинів драглю желатину в присутності солей органічних кислот і багатоатомних спиртів представлено на рис. 1.17.

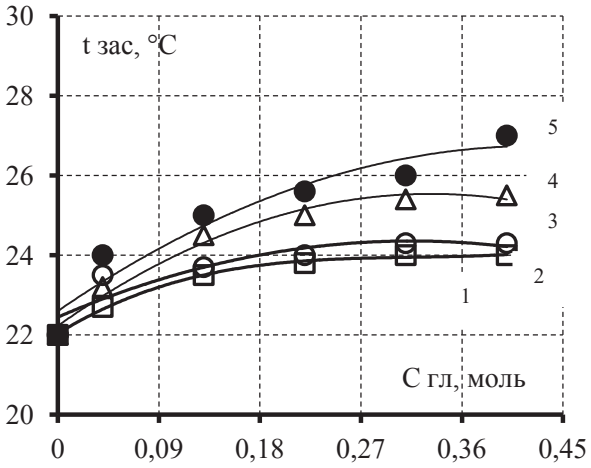

Рисунок 1.17 – Залежність температури застигання 3%-них розчинів желатину у присутності добавок: 1- лактату натрію; 2 – цитрату натрію; 3 – гліцерину; 4 – гліцерину, лактату і цитрату натрію

З графіку видно, що температура застигання зростає зі збільшенням концентрації добавок. Починаючи з концентрації 0,18 М спирту і 0,2 М лактату або цитрату натрію, температурні значення зростають. Максимального значення температура застигання досягає при спільному введенні спирту ф солей. Так, температура застигання 3%-ного розчину желатину складає 22°С,

при 0,044 М, гліцерину – 23,2°С в присутності солей і спирту, в області цієї концентрації – 24°С.

Додавання цитрату і лактату натрію не значно змінює температури плавлення гелю желатини. Присутність багатоатомного спирту, і особливо, спирту спільно з відміченими солями натрію сприяє збільшенню температури плавлення драглю (рис. 1.18).

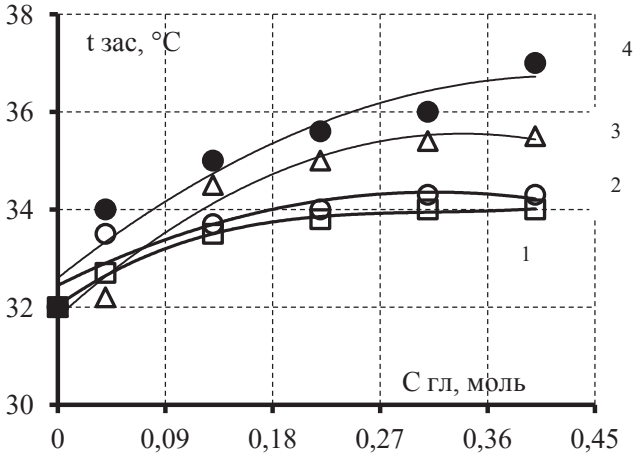

Рисунок 1.18 – Залежність температури плавлення 3%-них розчинів желатину у присутності добавок: 1- лактату натрію; 2 – цитрату натрію; 3 – гліцерину; 4 – гліцерину, лактату і цитрату натрію

Таким чином, чим вище концентрація перелічених добавок, тим більше температура плавлення. Так, температура плавлення драглю желатини підвищується в присутності цитрату і лактату натрію, а також гліцерину, при найбільш раціональних концентраціях від 32,5°С до 34,5°С.

Можна припустити, що зростання температури плавлення при постійній концентрації желатини може бути обумовлено або

зростанням середньої енергії одиничного вузла зв'язку, що пов'язано зі збільшенням відносного числі зв'язків, які приймають участь в кожній серії взаємодіючих ланцюгових сегментів, або з підвищенням кількості вузлів сітки.

Проведений комплекс досліджень дозволяє констатувати, що всі вивчені добавки збільшують температуру застигання розчинів і плавлення драглів. На прикладі добавок Na – КМЦ та $FeCl_3$ показано, що вони підвищують середню енергію одиничного вузла зв'язку драглевої сітки і зменшують величину критичної концентрації переходу молекулярної структури драглю в надмолекулярну.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Олехнович А. А., Ощенко А. П., Лоскутова І. М. Вивчення формування драглеподібної структури в системах вода-полісахарид //Вісник РАСХН. 2015. №3. – 62с.

2. Папков С. П. Драглеподібний стан полімерів. – К.: Красільніков, 2015. – 184с.

3. Юрченко Г . Р. Адсорбційні властивості функціоналізованих місткових полісілсесквіоксанових ксерогелів / Г.Р. Юрченко, О.К. Матковський, Н.В. Столярчук, Ю.Л. Зуб // Поверхня. − 2016.− Вип. 1(16).

4. Остапович Б. К. Інтеркаляційні процеси у ході синтезу композитів поліанілін–ксерогель оксиду ванадію (V) / Б.К. Остапович, М.М. Бужанська, А.М. Слотвінський // Вісник Львівського університету. Сер. : Хімічна.− 2015.− Вип. 54(2).− С. 304 – 311.

5. Luginbuhl W. Evaluation of designed calibration samples for casein calibration in Fourier transform infrared analysis of milk. Lebensmittel-Wissenschaft Und Technology / W. Luginbuhl // Food Science and Technology. – 2016. – № 35(6). – P. 554–558.

6. Mayer H. Milk species identification in cheese varieties using electrophoretic, chromatographic and PCR techniques / H. Mayer // Int. Dairy J., 2015, 15, 595–604.

7. Фатєєва Г. О. Гелеутворення в системах на основі альгінату натрію / Г. О. Фатєєва // Обладнання та технології харчових виробництв. - Львів: Львівська політехніка. - 2015. - № 12 (1)-С. 173-178.

8. Оболкіна В. І. Використання пектинів і продуктів, що містять пектин при виробництві кондитерських виробів з желейною структурою / В.І. Оболкина, І.А. Кропивницька, С.Г. Кияниця // Продукти & інгредієнти. - 2013. - №2 - С. 10 - 12.

9. Еркебаєв М. Ж. Основи реології харчових продуктів / М.Ж. Еркебаєв, Т.К. Кулажанов, Е.Б. Медведков: АТУ – Київ: Видавничий відділ АТУ, 2016. – 300 с.

10. Богомолова І. П. Економіка харчової промисловості : навчальний посібник / І.П. Богомолова, О.А. Лукінова, О.Г. Стукало, Н.М. Шатохіна. 3-е изд. – Київ: ВГТА, 2015. – 229с.

11. Боровий А. Н. Впровадження інноваційних технологій в виробництво. / А.Н. Боровий. – Вид.: Менеджер-еколог. – № 9. – 2010. – 8 –10с.

12. Барашков Г. К. Порівнювальна біохімія водоростей. – К.: Харчпром., 2016. – 336 с.

13. Евтушенко В. А., Антонова М. А. О химической природе агара и агароида// Журнал приклад. химия. – М.: Изд. АН ООП, 2015. – Т.40. №8. – с 1767–1774.

14. Усов А. И. Химическое исследование полисахаридов красных морских водорослей: дис… д-ра техн. наук.- К., 2015. – 346 с.

15. Баранов В. С. О пищевых студнях полисахаридов красных морских водорослей: дис…д-ра техн. наук – К., 2015. – 346 с.

16. Андрєєва Л. О. Фізико-хімічна характеристика агароїду // Фарм. журн. – Київ: Ліра 2015. № 3 – с. 53-58

17. Боунеру Ф. П. Исследование в области физикохимии агароида и его применение в кондитерской промышленности: дис…канд. хим. наук.- Кишинев, 2016 – 182 с.

18. Василенко З. В. О влиянии некоторых факторов на студнеобразующие свойства агароида и фурцелларана: дис… к.т.н. – К., 2015. – 193 с.

19. Скобельська я З. Г. Технологія виробництва цукристих кондитерських виробів: посібн. для нач. проф. освіти.- К.: ІРПО, ПрофОбВид. 202. – 416 с.

20. Парфенко В. В. Виробництво кондитерських виробів з використанням нетрадиційної сировини. – Київ: Іванченко 2014 – 208 с.

РОЗДІЛ 2

ВПЛИВ СОЛЕЙ І СПИРТІВ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДРАГЛІВ ПОЛІМЕРІВ

2.1 Дослідження впливу СОК і ПАС на міцність драглів різноманітної природи

Сучасний попит кондитерської і харчової промисловості в драглеутворювачах значно перевищує обсяги їх виробництва. Актуальною проблемою на сьогоднішній день є задоволення виробників желейної продукції в структуроутворювачах. Драглеутворюючу здатність полісахаридів червоних морських водоростей і желатину можна підвищити шляхом введення в рецептурну суміш різноманітних добавок.

Це дозволить зекономити деяку кількість желюючої сировини, не погіршуючи якість готового продукту.

Достатня міцність готових виробів в момент викладання їх із форм є одним із основних показників високої якості продукції. З органолептичною оцінкою зв'язані також інші структурно-механічні показники. Наприклад, за допомогою миттєвого модуля пружності можна об'єктивно охарактеризувати «колючість» або «жорсткість» готових виробів [1]. Оскільки при розжовуванні або порціонуванні продукт піддається кільком типам деформації і руйнуванню (стисканню, розтяганню, зрізанню), що діють окремо або в комбінації, то вивчення впливу передбачуваних модифікуючих добавок на такі реологічні характеристики, як пружність, пластичність, еластичність, в'язкість представляють практичний інтерес.

З іншої сторони, відомо, що міцність і структура драглів, що отримуються в значній мірі визначається природою зв'язків, що з'єднують макромолекули в драг леву сітку, а також можливим конформаційним перетворенням, що здатні надавати драглям більш виражені пружно-еластичні або пластично-в'язкі властивості.

В ході проведення досліджень необхідно було знайти оптимальні концентрації добавок і їх поєднання для підвищення драглеутворюючої здатності сульфітованих полісахаридів і желатину. За критерій було прийнято механічну міцність драглів, що визначали на приладі Валента, потім дослідити вплив добавок в установлених концентраціях, на реологічні характеристики драглів, а отже, на характер зв'язків, що утворилися і упорядкованість елементів просторової структури драглю.

Згідно прийнятої послідовності вивчення структурно-механічних властивостей драглів, першим етапом дослідження було вивчення міцності гелів полісахаридів і желатину в присутності поліатомних спиртів, солей органічних і неорганічних кислот, натрій-карбоксиметилцелюлози, а також їх комбінацій.

Питаннями впливу солей-модифікаторів на структурно-механічні властивості різних драгле утворювачів займалось багато авторів [2; 3; 4; 5-7]. Проводились дослідження по визначенню міцності і реологічних характеристик драглів з добавками солей з метою отримання даних, з якими можна порівняти аналогічні показники зразків, які містять полі атомні спирти (ПАС) спільно з солями органічних кислот (СОК).

Об'єктами досліджень служили солі органічних кислот: лактат, ацетат і дифосфат натрію, солі неорганічних кислот: хлористий натрій і хлорне залізо, спирти: етиловий, пропілів, бутиловий, гліцерин ксиліт, сорбіт і маніт, 4%-ні драглі агароїду, 2%-ні – фурцелорану, 1%-ні - агару і 3%-ні - желатину.

Зразки видержували не менше 3-х годин при температурі 18°С.

Видержування розчину при підвищеній температурі і повільне утворення гелю сприяє виникненню більш стійких поперечних зв'язків [8; 9]. Процес драглеутворення в водних драглях желатину при 20°С на 75…85% проходить через 24 години [10; 11]. Тому драгле утворення зразків проводили в однакових умовах за температури 18°С протягом 24 годин.

Експериментальні дані по вивченню впливу солей органічних кислот на міцність драглів агару, фурцелорану і агароїду представлені на рис. 2.1…2.3.

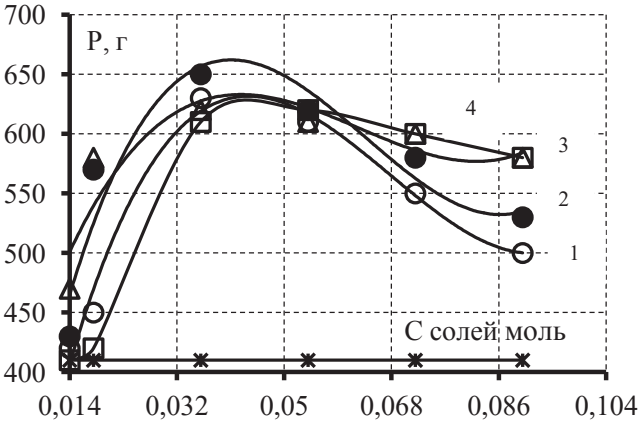

Рисунок 2.1 – Залежність міцності 4%-них драглів агароїду від концентрації добавок: 1- лактату натрію; 2 – ацетату натрію; 3 – цитрату натрію; 4 – дифосфату натрію; 5 – без добавок

З графіків видно, що дія солей на міцність драглів сульфітованих полісахаридів різна і залежить від функціональних властивостей драгле утворювача, концентрації солі, що додається, природи кислоти.

Структура зразків зміцнюється при введенні солей органічних кислот для драглів агароїду при концентрації 0,027…0,054М, для фурцелорану – 0,018…0,056М і для агару – 0,0045…0,013М.

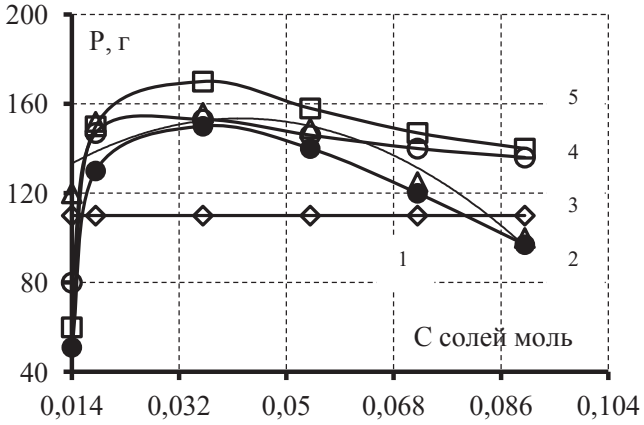

Рисунок 2.2 – Залежність міцності 2%-них драглів фурцелорану від концентрації добавок: 1- дифосфату натрію; 2 – ацетату натрію; 3 – цитрату натрію; 4 – лактату натрію; 5 – без добавок

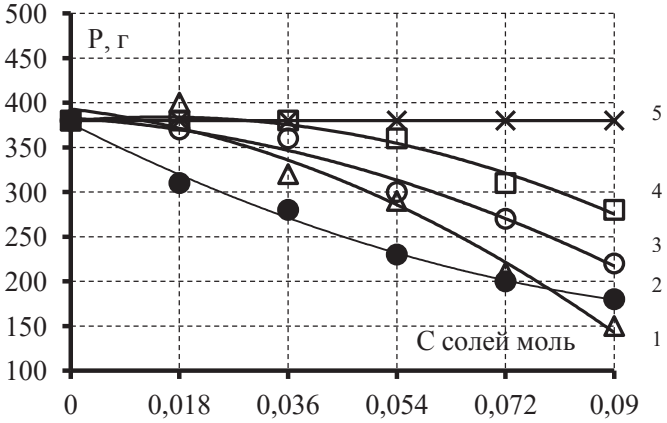

Рисунок 2.3 – Залежність міцності 1%-них драглів агару від концентрації добавок: 1- лактату натрію; 2 – цитрату натрію; 3 – ацетату натрію; 4 – дифосфату натрію; 5 – без добавок

Присутність цитрату і лактату натрію в більшій мірі зміцнює драглі желатини порівняно з ацетатом або дифосфатом натрію (рис. 2.4).

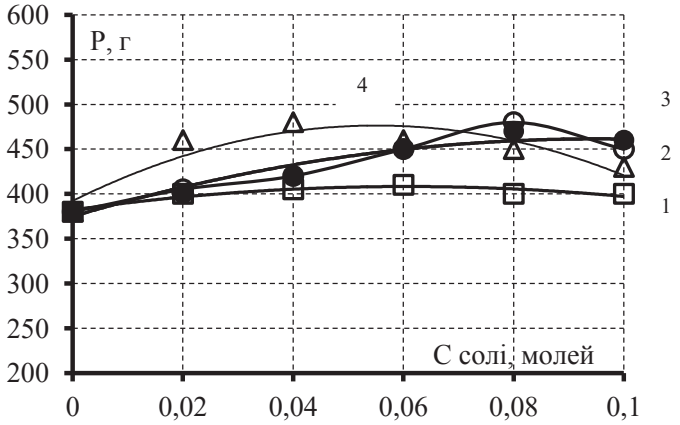

Рисунок 2.4 – Залежність міцності 3%-ного желатинового драглю від концентрації введених солей: 1- ацетату натрію; 2 – лактату натрію; 3 – цитрату натрію; 4 – дифосфату натрію

Подальше збільшення концентрації добавок приводить до зниження міцності, очевидно, внаслідок висолювання [12].

Так, драглі пр. концентрації 0,009…0,018М цитрату натрію досягає максимальної міцності, яка складає 509 г. Середнє збільшення міцності складає 30,5% (рис. 2.5).

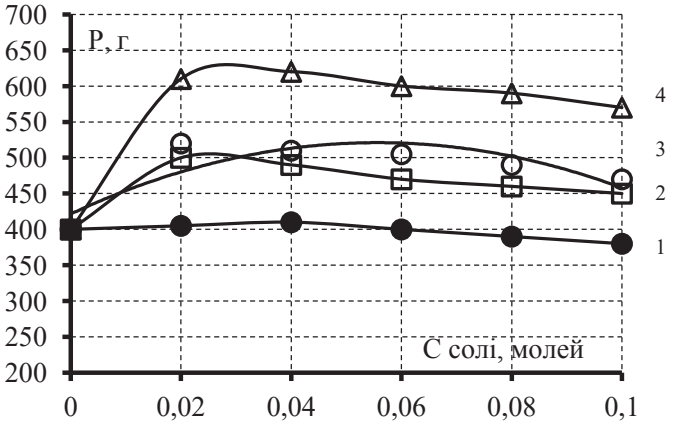

Рисунок 2.5 – Вплив концентрації гліцерину на міцність 3%-ного драглю желатину при різних добавках: 1- 0,03М; 2 – 0.08М лактату натрію; 3 – 0,013М цитрату натрію; 4 – 0,03М гліцерину, 0,08М лактату натрію, 0,013М цитрату натрію

Додавання лактату натрію до желатину сприяє поступовому росту міцності в інтервалі концентрацій, що досліджуються. Драглі, які містять молочнокислий натрій, слабше, порівняно з драглями з добавками лимоннокислого натрію. Екстремум міцності для відзначеного зразку знаходиться в області концентрації солі від 0,07 до 0,09М. міцність при цьому дорівнює 470 г, що відповідає 120,5% по відношенню до контрольного зразку.

Спільна присутність натрієвих солей лактату і цитрату істотно збільшують структуруючу дію желатину. Міцність досягає 589 г або 151% по відношенню до міцності драглю желатину без добавок (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – **Вплив спиртів і солей на міцність 3%-них драглів желатину**

Середнє значення раціональних концентрацій спиртів і солей, М						Міцність, г
етиловий	гліцерин	ксиліт	сорбіт	натрієві солі		
				лактат	цитрат	
0	0	0	0	0	0	390
0	0	0	0	0,08	0	470
0	0	0	0	0	0,013	509
0	0	0	0	0,08	0,013	589
0,03	0	0	0	0	0	429
0,03	0	0	0	0,08	0	515
0,03	0	0	0	0	0,013	545
0,03	0	0	0	0,08	0,013	632
0	0,03	0	0	0,08	0	509
0	0,03	0	0	0	0,013	548
0	0,03	0	0	0,08	0,013	628
0	0	0,03	0	0,08	0	521
0	0	0,03	0	0	0,013	540
0	0	0,03	0	0,08	0,013	541
0	0	0	0,03	0,08	0,013	500
0	0	0	0,03	0	0,013	557
0	0	0	0,03	0,08	0,013	630
0	0	0	0	0,08	0	489
0	0	0	0	0	0,013	550
0	0	0	0	0,08	0,013	629

Величина 589 г або 151% складає суму зміцнення, яку надає лактат натрію (470 г або 120,5%) і цитрат натрію (509 г або 130,5%) разом взяті.

В літературі є відомості про зміцнюючи дію спиртів на структуру драглів [13, 14]. Причому підвищення міцності структури спостерігається при значних концентраціях спиртів вище 10%. Значення таблиць 2.2…2.5 підтверджують ці дані. При цьому

досліджувались представники класу спиртів, які мають різну кількість гідроксильних груп і величину вуглеводневого радикалу.

Таблиця 2.2 – **Міцність драглів агароїду в присутності спиртів і лактату натрію**

Найменування спиртів	**Міцність 4%-них гелів агароїду, г, при введенні спирту концентрацією, М/лактату натрію концентрацією 0,040 М**								
	0	**0,0054**	**0,011**	**0,0165**	**0,022**	**0,033**	**0,044**	**0,054**	**0,066**
етиловий	430/625	430/631	432/640	435/638	440/643	452/680	450/675	454/684	451/681
пропіловий	430/618	428/634	431/635	437/650	439/642	450/682	447/681	449/673	454/669
бутиловий	430/619	434/638	430/640	436/641	435/649	454/676	451/684	450/671	453/677
гліцерин	430/629	433/637	434/639	439/640	447/647	453/684	451/680	452/681	449/673
ксиліт	430/630	430/641	431/640	434/639	437/649	457/678	450/674	449/675	439/679
сорбіт	430/617	431/640	433/632	432/641	458/647	452/675	459/680	447/681	451/677

Таблиця 2.3 – **Міцність драглів фурцелорану в присутності спиртів і лактату натрію**

Найменування спиртів	**Міцність 2%-них гелів фурцелорану, г, при введенні спирту концентрацією, М/лактату натрію концентрацією 0,027 М**								
	0	**0,0054**	**0,011**	**0,0165**	**0,022**	**0,033**	**0,044**	**0,054**	**0,066**
етиловий	115/154	114/155	117/159	120/162	127/176	126/174	120/160	117/161	114/157
пропіловий	115/158	115/151	116/161	119/159	126/170	129/175	121/154	119/163	115/152

Закінчення таблиці 2.3									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
бутиловий	115/154	113/156	116/161	121/172	128/176	122/175	119/167	118/165	114/154
гліцерин	115/155	116/153	117/162	120/163	124/171	127/170	122/166	117/165	116/153
ксиліт	115/151	118/157	119/160	121/164	127/177	125/174	118/163	116/166	113/155
сорбіт	115/157	116/154	114/162	118/160	121/174	122/175	120/164	118/162	119/155

Таблиця 2.4 – **Міцність драглів агару в присутності спиртів і лактату натрію**

Найменування спиртів	**Міцність 1%-них гелів агару, г, при введенні спирту концентрацією, М/лактату натрію концентрацією 0,009 М**								
	0	**0,0054**	**0,011**	**0,0165**	**0,022**	**0,033**	**0,044**	**0,054**	**0,066**
етиловий	375/405	387/405	442/427	454/461	463/490	487/517	738/471	403/439	382/420
пропіловий	375/402	384/403	440/418	453/449	462/487	483/512	442/465	402/440	383/418
бутиловий	375/404	371/407	333/429	452/461	467/497	484/519	442/451	404/440	390/415
гліцерин	375/409	388/404	434/430	456/455	463/489	480/515	448/472	403/439	382/412
ксиліт	375/407	387/408	449/440	451/470	460/496	481/518	442/488	398/454	380/421

Закінчення таблиці 2.4									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
сорбіт	375 /40 5	388/ 403	444 / 439	455/ 451	463 / 462	488 / 520	443 / 491	397 / 450	379 / 417

Як видно з таблиць, введення пропілового і бутилового спиртів однакової полярності і з різною величиною вуглеводневого радикалу не змінюють драглеутворюючі здатності структуроутворювачів порівняно з іншими спиртами. Міцність зразків також залишається не змінною при додаванні одно- двох- і багатоатомних спиртів.

Дослідження впливу спиртів на міцність драглів желатину (табл. 2.5) показало, що їх додавання до желатину не вносить особливих коректив в структуруючи дію. Міцність при цьому підвищується всього на 10%. Цей показник не залежить від кількості гідроксильних груп багатоатомних спиртів і отримані дані в присутності етилового спирту, гліцерину, ксиліту, сорбіту і маніту складають у середньому 429 г, а відхилення отриманих значень від середньої величини знаходиться в межах похибки досліду.

Таблиця 2.5 – **Вплив спиртів на міцність 3% гелів желатину**

Спирти, які вводяться, М				**Міцність, г**
етиловий	**гліцерин**	**ксиліт**	**сорбіт**	
1	2	3	4	5
0	0	0	0	390
0,01	0	0	0	396
0,02	0	0	0	425
0,04	0	0	0	436
0,06	0	0	0	491
0,08	0	0	0	384
0	0,01	0	0	398

Закінчення таблиці 2.5				
1	2	3	4	6
0	0,02	0	0	426
0	0,04	0	0	422
0	0,06	0	0	389
0	0,08	0	0	377
0	0	0,01	0	399
0	0	0,02	0	441
0	00	0,04	0	430
0	0	0,06	0	400
0	0	0,08	0	390
0	0	0	0,01	399
0	0	0	0,02	438
0	0	0	0,04	430
0	0	0	0,06	406
0	0	0	0,08	392
0	0	0	0	395
0	0	0	0	448
0	0	0	0	426
0	0	0	0	406
0	0	0	0	378

Найбільший інтерес представляють дослідження впливу солей органічних кислот і багатоатомних спиртів, застосування яких дозволено на харчових підприємствах, на характеристики міцності утворених драглів. Для отримання порівнювальних результатів в агароїд додавали СОК. Експериментальні дані приведено на рис. 2.5…2.13.

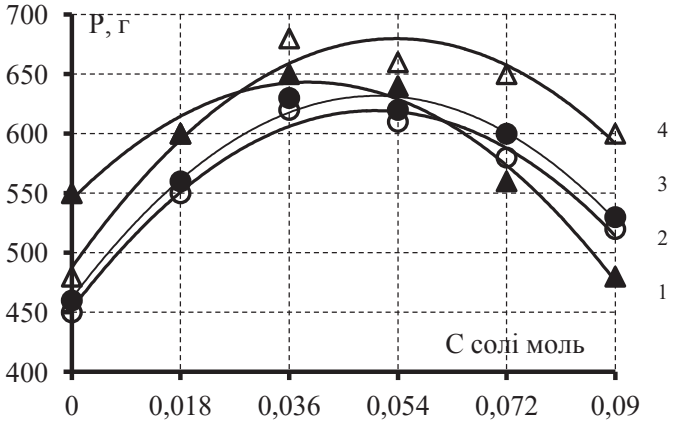

Рисунок 2.6 – Залежність міцності 4%-них драглів агароїду від кількості цитрату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,044М: 1- гліцерину; 2 – ксиліту; 3 – сорбіту; 4 – етанолу

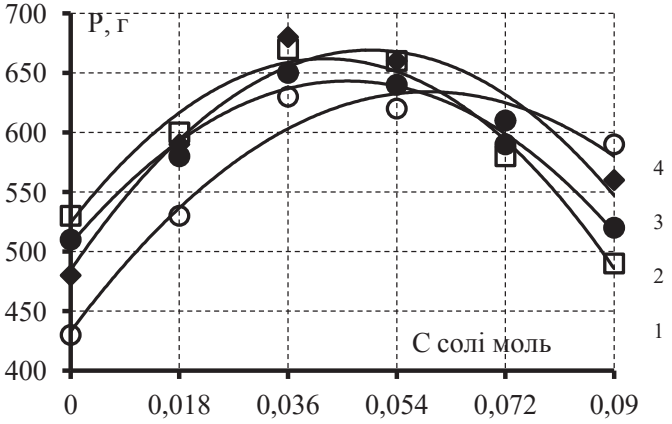

Рисунок 2.7 – Залежність міцності 4%-них драглів агароїду від кількості ацетату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,044М: 1- ксиліту; 3 – гліцерину; 4 – сорбіту, 5 - етанолу

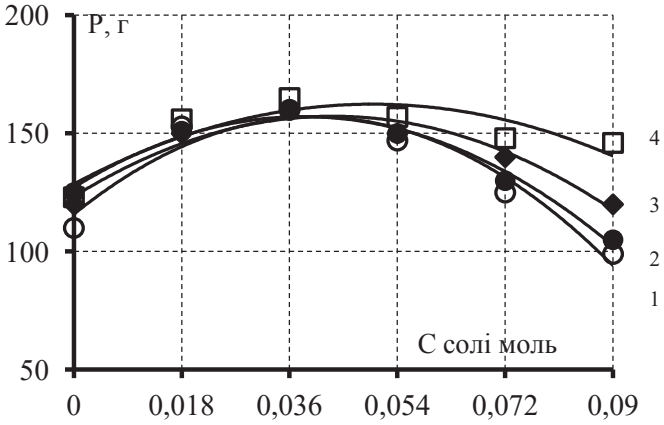

Рисунок 2.8 – Залежність міцності 2%-них драглів фурцелорану від кількості лактату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,044М: 1- гліцерину; 2 – сорбіту; 3 – ксиліту; 4 – етанолу

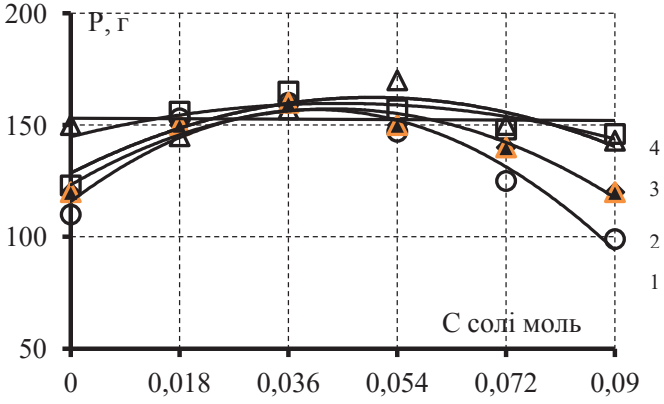

Рисунок 2.9 – Залежність міцності 2%-них драглів фурцелорану від кількості цитрату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,044М: 1- етанолу; 2 – гліцерину; 3 – сорбіту, 4 – ксиліту

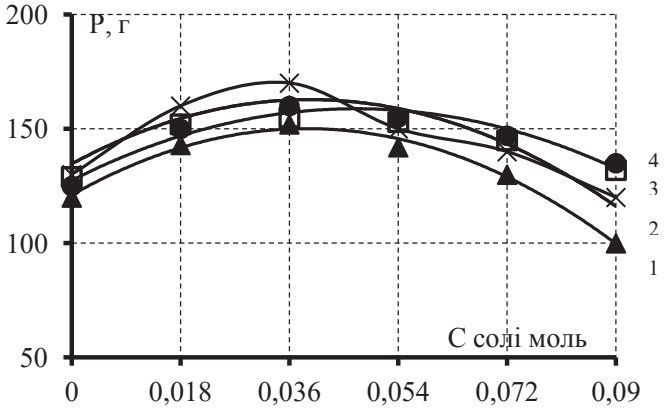

Рисунок 2.10 – Залежність міцності 2%-них драглів фурцелорану від кількості ацетату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,044М: 1- гліцерину; 2 – ксиліту; 3 – сорбіту; 4 – метанолу

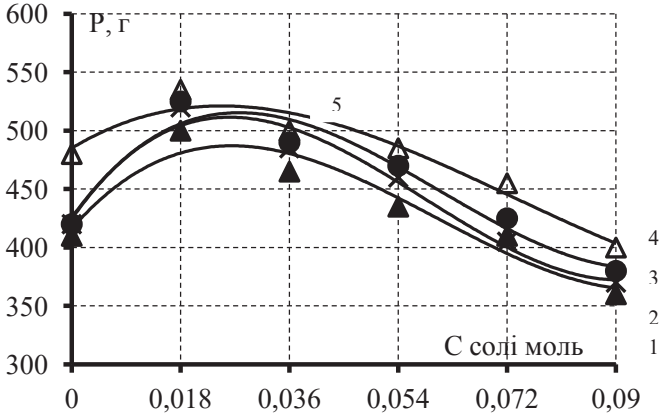

Рисунок 2.11 – Залежність міцності 1%-них драглів агару від кількості ацетату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,033М: 1 – гліцерину; 2– сорбіту; 3 – ксиліту, 4 - етанолу

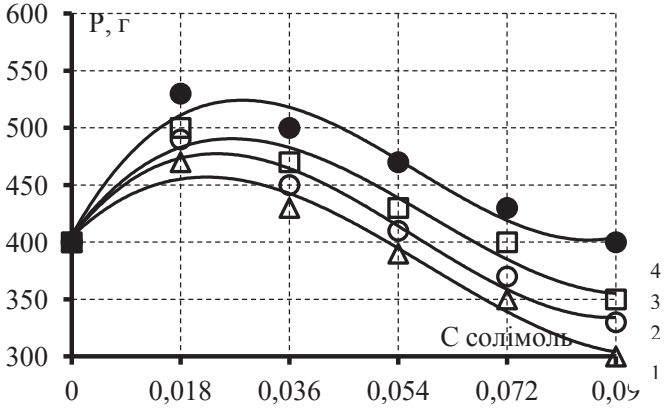

Рисунок 2.12 – Залежність міцності 1%-них драглів агару від кількості цитрату натрію в присутності спиртів концентрацією 0,033М: 1- ксиліту; 2 – гліцерину; 3 – сорбіту; 4 – етанолу

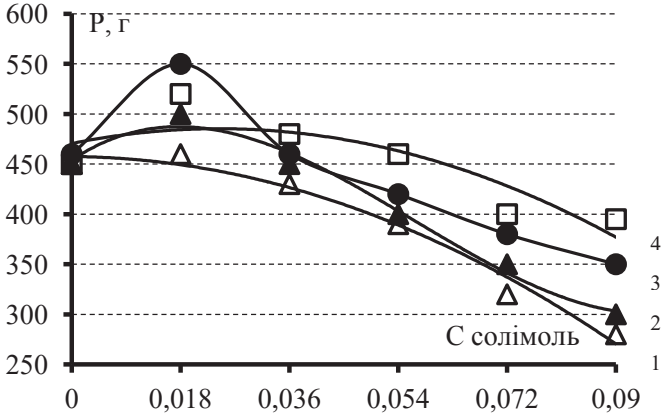

Рисунок 2.13 – Залежність міцності 1%-них драглів агару від кількості лактатуу натрію в присутності спиртів концентрацією 0,033М: 1- сорбіту; 2 – ксиліту; 3 – гліцерину; 4 – етанолу

Аналіз представлених графічних залежностей показує, що міцність драглю агароїду, фурцелорану і агару з додаванням солей і спиртів значно вище, ніж у зразків, які містять тільки СОК. Такий структуруючий ефект «спирто-сольової чуттєвості» зберігається незалежно від природи солі і спирту.

Драглі агароїду при додаванні СОК зміцнюється на 45%, фурцелорану - 35%, агару – 8%, а при введенні ПАС, відповідно, на 5, 12, 30%. Спільна присутність СОК і ПАС збільшує міцність в драглі агароїду на 58%, фурцелорану – 53%, агароїду – 38%. Причому ці 58% приросту міцності для драглю агароїду не відповідають загальній сумі величини. За рахунок додавання СОК драглеутворююча здатність зростає на 45%, за рахунок ПАС – 5% і 8% доводиться на спільну дію, а в структурі фурцелорану вона складає 6%, в драглі агару – 0%.

Найбільша міцність драглю желатину виникає при концентрації спирту 0,02…0,04, лактату натрію – 0.07…0,09 М і цитрату натрію – 0,009…0,018 М. Структуруючий ефект «спирто-сольової чуттєвості» желатину, як і сульфітованих полісахаридів, спостерігається тільки при додаванні солей органічних кислот спільно з полі атомними спиртами. Міцність складає 628 г або 161% порівняно з драглем желатину без модифікуючи добавок. Відзначене зміцнення структури дорівнює сумі приростів міцності драглю, який отримується в результаті введення кожног інгредієнту (табл. 2.1, рис. 2.3, 2.4).

Таким чином, для максимального зміцнення структури драглю агароїду необхідно додавати солі органічних кислот спільно з поліатомними спиртами в кількості 0,027…0.054 М і 0,033…0,066М, відповідно, фурцелорану – 0,018…0,036 М і 0,033…0,044М, агару – 0,0045…0,013М і 0,027…0,039М, желатину – 0,07…0,09М (0,8…1,0%) – лактату натрію і 0,009…0,018М (0,2…0,4%) – цитрату натрію, 0,02…0,04М – багатоатомного спирту.

2.2 Вплив солей і багатоатомних спиртів на міцність драглів сульфітованих полісахаридів

Крім натрієвих солей органічних кислот, в якості модифікуючи добавок на властивості міцності драглів агароїду, фурцелорану і агару досліджувався вплив іонів Fe (III) (у вигляді 50%-ного розчину шести водневого хлорного заліза). Трьохвалентні іони заліза вводили в охолоджене до 70°С розчини полісахаридів, так як при більш високих температурах спостерігається деструкція макромолекул [15] і міцність зразків різко знижується. Дані досліджень представлені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – **Вплив іонів Fe (III) на міцністні властивості гелів полісахаридів червоних морських водоростей**

Агароїд 4%-на концентрація					**Фурцелоран 2%-на концентрація**					**Агар 1%-на концентрація**				
концентрація добавок					**концентрація добавок**					**концентрація добавок**				
$FeCl_3 \times 6H_2O$ М %		**гліцерин М %**		**міцність, г**	**$FeCl_3 \times 6H_2O$ М %**		**гліцерин М %**		**міцність, г**	**$FeCl_3 \times 6H_2O$ М %**		**гліцерин М %**		**міцність, г**
1		2		3	4		5		6	7		8		9
0	0			430	0	0			115	0	0			375
0,0045	0,12			510	0,0045	0,12			128	0,045	0,012			380
0,007	0,18			574	0,007	0,18			136	0,007	0,18			382

Закінчення таблиці 2.6														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0,0009	0,23			623	0,0009	0,23			162	0,0009	0,23			376
0,018	0,46			651	0,018	0,46			153	0,018	0,46			358
0,027	0,69			622	0,027	0,69			142	0,027	0,69			312
0,36	0,92			267	0,036	0,92			121	0,036	0,92			218
0,018	0,46	0,0222	0,2	650	0,0009	0,23	0,0222	0,2	212	0,00015	0,12	0,0222	0,2	489
0,018	0,46	0,0444	0,4	884	0,0009	0,23	0,0444	0,4	182	0,00046	0,12	0,0444	0,4	396
0,018	0,46	0,0665	0,6	734	0,0009	0,23	0,0665	0,6	159	0,00045	0,12	0,65	0,6	378
0,018	0,48	0,0887	0,8	519	0,0009	0,23	0,0887	0,8	138	0,00045	0,12	0,87	0,8	375

З таблиці видно, що зі збільшенням концентрації $FeCl_3 \times 6H_2O$ в агароїді виникає зміцнення драглю і досягається

найбільшої величини (651 г) при концентрації добавки в межах 0,009…0,027 М, в фурцелорані – 0,007…0,018М і в агарі – 0,0045…0,0078М.

При сумісній присутності хлорного заліза і гліцерину виникає зміцнення драглю агароїду в більшій степені. При цьому Р=884 г, а концентрація спирту дорівнює 0,044…0,065 М, для фурцелорану – 0,022…0,044 М і агару – 0,022…0,039М.

Таким чином, для підвищення міцності драглів сульфітованих полісахаридів необхідно додавати хлорне залізо і полі атомний спирт. В цьому випадку витрати модифікуючи добавок для агароїду максимальний, а агарі – мінімальний.

Практичний і теоретичний інтерес представляє дослідження впливу поверхневого шару на механічну міцність драглю. Результати проведених експериментів по вивченню міцності драглю агароїду з природно сформованими (ПС) і зі зрізаним (ЗЗ) поверхневим шаром представлено в табл. 2.7. Зразки видержували 180×60 с при 18°С.

Таблиця 2.7 – **Вплив поверхневого шару на механічну міцність драглів агароїду**

Склад драглю	**Концентрація добавок, моль**	**Міцність 4%-них драглів агароїду, г**					
		ПС	**ЗЗ**	**ΔР**	**з добавкою 0,02% Fe**		
					ПС	**ЗЗ**	**ΔР**
агароїд (АГ)	-	440	340	23	500	400	20
АГ+ лактат натрію	0,09	475	365	23	760	720	5
АГ+гліцерин	0,11	270	215	20	760	685	10
АГ+ лактат натрію +гліцерин	0,09 0,11	740	590	20	740	735	1

де ΔР – відносне зниження міцності, %

Видалення природно сформованого поверхневого шару драглю агароїду з різноманітними добавками приводить до зниження міцності в межах 20…23%.

Присутність полівалентного іону Fe III (в вигляді хлорного заліза) в драглях агароїду вносить значні корективи. Маючи шість вільних орбіталей, залізо є акцептором неспаренних електронегативних атомів 0, S і інших, що входять в атомні групи макромолекул драгле утворювача. Утворюючи асоціати цих макромолекул, залізо знижує їх рухливість,уповільнює конфірмаційні перетворення, сприяє утворенню просторової структури по всьому об'єму і перешкоджає вільному накопиченню молекул на поверхні. Це підвищує міцність драглю і знижує поверхневий ефект [16].

Поверхневий натяг води в присутності агароїду і різних добавок з плином часу знижується. Стійку величину можна отримати тільки через декілька годин. Це свідчить про повільне конфірмаційне перетворення макромолекул в поверхневому шарі, які намагаються зайняти енергетично вигідне положення на межі розділу рідкої і газоподібної фаз. Чим вище температура (тобто рухливіше атомні групи) тим швидше буде відбуватися накопичення молекул в поверхневих шарах і конфірмаційні перетворення. Для 4%-них драглів агароїду цей інтервал складає від 40°С до температури драгле утворення. Таким чином, конфірмаційні перетворення в поверхневому шарі і вплив поверхні на міцність драглів повинні бути помітніші, якщо витримувати розчин гелеутворювача перед застиганням при відносно підвищеній температурі.

З цією метою проведено дослідження міцності драглів агароїду без і в присутності хлорного заліза, результати яких представлено в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – **Вплив режимів застигання розчинів агароїду на міцність гелів, що утворюються**

Склад драглю	Міцність, г		Відносні зміни міцності, Р %
	А	Б	
4% агароїд (АГ)	400	468	17
4% АГ+0,02% Fe	740	765	4

де А і Б – умови застигання:

А – 3 год. при t=19°С;

Б – 3 год. при t=35°С і 3 год. при t=19°

З таблиці видно, що розчин агароїду, який витримали при 35°С мав умови, більш вигідні для конфірмаційного перетворення макромолекул в поверхневому шарі. Драглі цього розчину утворили відносно велику міцність (Р=17%). Іон заліза ІІІ сприяючи значному зміцненню драглевої сітки гальмує перехід макромолекул в поверхневий шар, знижуючи тим самим ефект поверхневого впливу на міцність драглю [17].

Вивчалось також взаємний вплив двох солей в присутності полі атомних спиртів на міцності властивості фікоколоїдів. Концентрації солей вибрані із найбільш раціональним: в драглях агароїду – 0,027…0,054 М, фурцелорану – 0,016…0,036 М, агару – 0,0045…0,013 М. Дані досліджень приведено в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – **Міцність драглів у присутності гліцерину і в поєднанні з різними солями**

Найменування натрієвих солей	Міцність, % до контрольних зразків 4% агароїду, 2% фурцелорану і 1% агару з додаванням: двох солей/двох солей з гліцерином				
	лактат натрію	цитрат натрію	ацетат натрію	дифосфат натрію	хлорид натрію
Драглі агароїду					
лактат	130/182	256/276	197/217	201/206	215/223

Закінчення таблиці 2.9					
1	2	3	4	5	6
цитрат	256/276	185/203	294/313	323/324	293/307
ацетат	197/217	294/313	147/167	213/222	308/302
дифосфат	201/206	323/324	213/222	125/176	216/231
хлорид	215/223	293/307	308/302	216/232	218/241
Драглі фурцелорану					
лактат	136/148	184/202	196/207	121/118	224/282
цитрат	164/202	207/220	233/236	247/256	251/285
ацетат	196/207	233/236	169/183	152/156	211/278
дифосфат	121/118	247/256	152/156	94/99	92/144
хлорид	224/282	251/345	211/278	92/144	178/187
Драглі агару					
лактат	109/112	107/143	106/118	108/109	106/118
цитрат	110/116	110/147	111/121	114/117	107/122
ацетат	105/124	108/131	107/119	106/109	108/116
дифосфат	103/107	105/109	104/105	98/106	103/106
хлорид	97/115	99/111	95/108	94/113	93/126

Слід відмітити, що «спирто-сольова чуттєвість» залежить від вмісту сульфатів в полісахаридах і природи солей, що додаються.

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що зростання міцності драглів відповідає зменшенню величини поверхневого натягу розчинів. Введення хлорного заліза вносить значимі корективи в процес конфірмаційного перетворення макромолекул в поверхневому шарі, які намагаються зайняти енергетично більш вигідне положення на межі розділу рідкої і гаоподібної фаз в залежності від температури структуроутворення. Міцність драглів при сумісному введенні двох солей вище, ніж при додаванні кожної солі окремо. Виключення складає дифосфат натрію, який надає гальмуючу дію на зростання міцності драглів фурцелорану і агару з добавками солей натрію.

Присутність спирту в таких системах (з двома солями) має здатність подальшому підвищенню механічної міцності драглів.

Так, міцність 4%-ного драглю агароїду з додаванням хлориду і лактату натрію складає 215% по відношенню до контрольного зразку, а в присутності гліцерину цей показник збільшується до 223%.

Зміцнення драглів виникає в різноманітному ступені в залежності від виду солі, що додається. Найбільш вдалими є комбінації різних інгредієнтів. Особливо для драглів агароїду з цитратом натрію, а також з хлоридом натрію для фурцелорану - з лактатом, цитратом і хлоридом натрію, для агару – з цитратом і ацетатом натрію.

2.3 Вивчення впливу натрій-карбоксиметилцелюлози (Na КМЦ) і хлорного заліза на міцність драглів червоних морських водоростей

Натрій-карбоксиметилцелюлоза є хорошим загусником і стабілізатором харчових систем [18, 19]. Її присутність в харчових продуктах сприяє пластифікації і гомогенізації останніх. В літературних джерелах [20, 21] є відомості про зміцнюючи дію простих ефірів целюлози на структуру драглів. У зв'язку з цим, представляє інтерес вивчення впливу добавок Na КМЦ і $FeCl_3$ на механічну міцність драглів сульфітованих полісахаридів.

Досліджувався вплив добавок натрій-карбоксиметилцелюлози і $FeCl_3$ на міцність агару, фурцелорану і агароїду з концентраціями 1%, 2%, 4%.

Встановлено, що при введенні в незначних межах 0,2% натрій-карбоксиметилцелюлози відносна міцність драглів в перші (5…6)×60 с зменшується (рис. 2.14…2.16), а потім збільшується. Через 20…26 годин міцність структури з Na КМЦ перевершує міцність контрольного зразку без добавок.

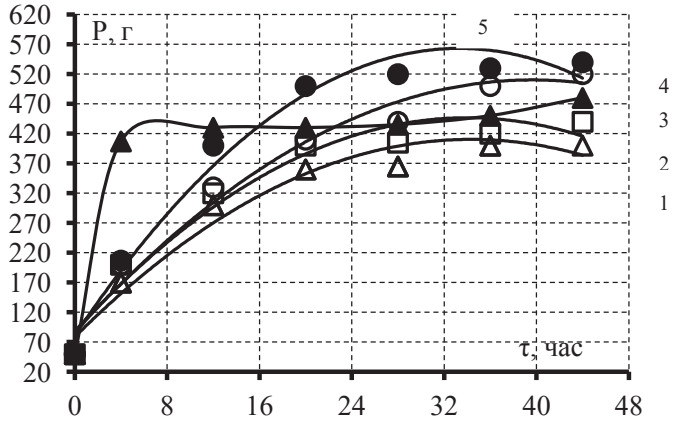

Рисунок 2.14 – Залежність міцності драглів 4%-ного агароїду від тривалості зберігання при концентрації Na КМЦ: 1- 0,20%; 2 – 0,15%; 3 – 0%; 4 – 0,05%, 5 – 0,10%

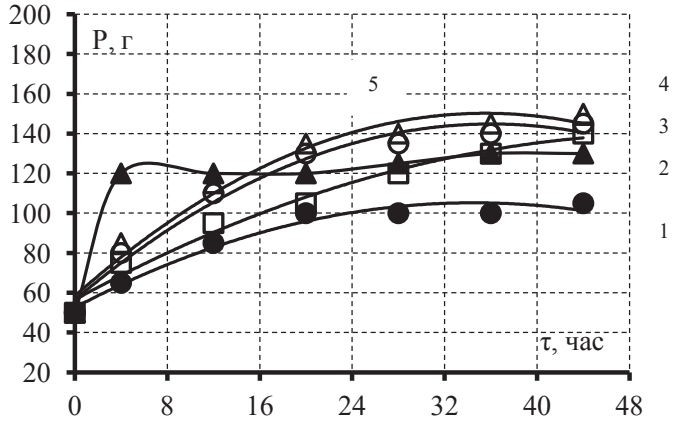

Рисунок 2.15 – Залежність міцності драглів 2%-ного фурцелорану від тривалості зберігання при концентрації Na КМЦ: 1- 0,20%; 2 – 0,15%; 3 – 0%; 4 – 0,05%, 5 – 0,10%

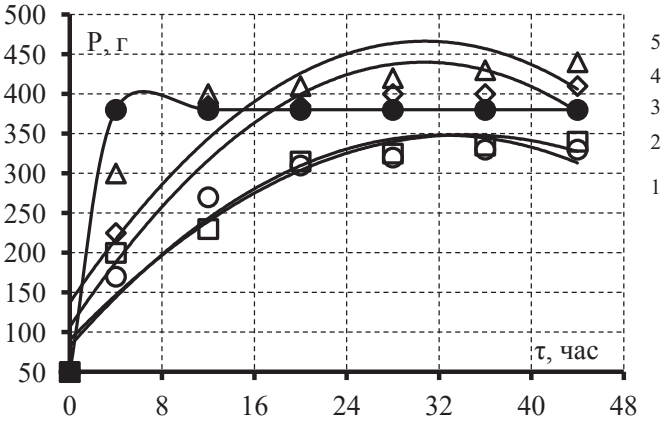

Рисунок 2.16 – Залежність міцності драглів 1%-ного агару від тривалості зберігання при концентрації Na КМЦ: 1- 0,20%; 2 – 0,15%; 3 – 0%; 4 – 0,05%, 5 – 0,10%

Найбільш раціональною концентрацією, при якій спостерігається максимальне зміцнення системи, є 0,05…0,15% Na КМЦ. при цьому міцність системи збільшується на 8% для агару, 13% для фурцелорану і 16% для агароїду порівняно з контрольним зразком.

На сьогоднішній день розрізняють три основних типи структур, які виникають в результаті драгле утворення двох високомолекулярних компонентів [22, 23]. Аналіз цих типів структур показав, що драглі, утворені сульфітованими полісахаридами спільно з натрій-карбоксиметилцелюлозою відносяться до типу систем, в яких сітки полімерів різних інгредієнтів не перемішуються [24]. Це приводить до накопичення молекул Na КМЦ в сітці структуроутворювача [25]. Наслідком цього може слугувати посилення молекулярної взаємодії драгле утворювача при визначних концентраціях другого компоненту з відповідним зростанням міцності драглю, що спостерігається в досліді.

Іони заліза вводили в вигляді 1%-ного розчину $FeCl_3$ в охолоджений до 70°С розчини полісахаридів. Отримані експериментальні дані (рис. 2.16) свідчать, що підвищення міцності драглів спостерігається при введенні незначної кількості $FeCl_3$. Так максимальна міцність спостерігається для 1% драглю агару при 0,03% $FeCl_3$, що відповідає 0,01% іонів Fe^{3+}, для гелів фурцелорану при 0,12% $FeCl_3$ (аюо 0,04% іонів Fe), для 4% драглів агароїду при 0,21% $FeCl_3$ (або 0,07% іонів Fe). Подальше збільшення концентрації хлорного заліза в системах приводить до зниження міцності драглів. Сіль при цьому викликає гідроліз або висолювання структуроутворювача.

Концентрація іонів заліза, при якій спостерігається максимальна міцність драглів, збільшується від агару до фурцелорану, а від нього до агару. Аналогічним чином змінюється вміст в полісахаридах сульфатних груп SO_3 M (M – іон металу): 3,6±0,8; 16,0±1,1; 20,6±1,3, які здатні дисоціювати в воді з утворенням високомолекулярного поліаніону. Іони заліза, додані до розчинів полісахаридів, ймовірно утворюють з сульфатними групами додаткові водні зв'язки, що приводить до утворення більш міцних драглів.

При введенні хлорного заліза концентрацією 0,02…0,04% (або 0,01% Fe^{3+}) в 1% розчин агару, 0,11…0,13% (або 0,03…0,05% Fe^{3+}) в 2% розчин фурцелорану, 0,14…0,16% (або 0,04…0,06% Fe^{3+}) в 4% розчин агароїду, міцність драглів цих полісахаридів збільшується на 18,32, 38%, відповідно. Добавки хлорного заліза, що вводяться найбільш ефективно діють на полісахариди, що мають меншу драгле утворюючу здатність.

Драглі полісахаридів, що розглядаються і що містять в якості добавки хлорне залізо мають велику міцність порівняно з драглями, що містять Na КМЦ [26, 27].

При спільному введенні в розчини полісахаридів натрій-карбоксиметилцелюлози і хлорного заліза міцність драглів значно вище, ніж міцність зразків, які мають тільки одну добавку. Так, міцність 1% -ного розчину агару в присутності найбільш

раціональних концентрацій модифікуючи добавок на 22% вище міцності контрольного зразку, 2%-ного розчину фурцелорану – на 35%, міцність 4%-ного розчину агароїду – на 40%.

З отриманих результатів видно, що хлорне залізо порівняно з натрій-карбоксиметилцелюлозою в да рази сильніше зміцнює структуру драглів червоних морських водоростей. Спільне введення Na КМЦ і $FeCl_3$ значно збільшується міцність драглю. Приріст міцності при цьому дорівнює сумі міцностей окремо взятої добавки. Концентрація введеної Na КМЦ для агару, фкрцелорану і агароїду залишається незмінною – 0,05…0,15% а хлорного заліза - залежить від кількості в них сульфатних груп. Максимальна величина $FeCl_3$ витрачається при введенні в агароїд, де є присутньою і найбільша кількість SO_3 М (М-іон металу) – 20,6±1,3%. Мінімальна - в агарі, де сульфатні групи знаходяться на рівні 3,6±0,8%. Ймовірно в агароїді $FeCl_3$ здатне утворювати з сульфатними групами і велику кількість додаткових водневих зв'язків, що і приводить до більш істотному зміцненню драглів агароїду порівняно з фурцелораном і, особливо, з агаром.

2.4 Дослідження структурно-механічних характеристик драглів

Драглі агароїду, фурцелорану, агару і желатину по властивим їм пружно-пластично-в'язким і міцностним параметрам займають проміжне положення між ідеально-пружними і ідеально-в'язкими тілами. Наявність внутрішньої структури надає їм визначені механічні властивості – пружність, еластичність, пластичність, в'язкість, міцність, які об'єктивно характеризують їх консистенцію і залежать від природи речовин, які входять в систему і сил взаємодії між ними.

Драглі, які розглядаються мають складну кристалізаційно-коагуляційну структуру. Кристалізаційна структура визначається подвійними молекулярними спіралями, і особливо їх агрегатами, в молекулярній сітці драглю, а коагуляцій на - взаємодією

неспіралізованих ділянок макромолекул полісахариду між подвійними молекулярними спіралями і їх агрегатами [28].

Драглі агароїду, фурцелорану, агару, які мають у своїй структурі значну кількість агрегатів молекулярних спіралей, в більшій мірі виявляє пружно-еластичні властивості. Пластично-в'язкі властивості розвинуті слабо, і при перевищенні максимальної напруги зсуву система, як правило, руйнується.

Присутність в системі натрієвої солі молочної кислоти сприяє нарощуванню пружних властивостей з одночасним зниженням пластичності і еластичності (табл. 2.10).

Таблиця 2.10 – **Реологічні характеристики драглів агароїду в присутності СОК і ПАС**

Концентрація добавок, М		**Деформація, 10^{-4}, М**			**Пластичність, %**	**Пружність, %**	**Еластичність, %**
ЛН	**ГЛ**	ε_0	$\varepsilon_т$	$\varepsilon_{ост}$			
0	0	2,59	4,43	1,49	33,7	58,5	41,5
0,036	0	2,94	3,74	1,22	32,6	78,5	21,5
0,09	0	2,87	3,30	0,60	18,1	86,8	13,2
0,36	0	2,61	2,94	0,53	17,9	89,0	10,9
0	0,044	2,09	4,31	1,66	38,5	48,5	44,7
0	0,11	2,11	5,30	2,16	40,7	39,8	60,2
0	0,44	2,43	6,06	2,87	47,3	40,2	59,8
0,036	0,044	1,97	4,54	2,02	44,5	43,4	56,5
0,09	0,011	2,39	4,61	2,02	47,8	51,7	48,3
0,36	0,44	2,91	4,66	2,26	48,5	62,5	37,6

Якщо структура драглю стабілізується, в основному, вузлами подвійних молекулярних спіралей, то проявляються пружно-пластично-в'язкі властивості. Оскільки гліцерин в системі підвищує пластичність системи, можна припустити, що спирт (як і цукор) здатен гальмувати агрегацію спіралей макромолекул [28, 29].

Порівняння структурно-механічних характеристик драглю агароїду при введенні гліцерину і лактату натрію з аналогічними показниками контрольного зразку показує, що добавки підвищують пластичні і еластичні властивості драглю, знижуючи його пружність. Структури з добавками характеризуються пластичністю, що дорівнює 44,5%, пружністю – 43,3% і еластичністю – 56,5%, а у контрольного зразку відзначені показники відповідно дорівнюють 33,7%, 59,5% і 41,5%.

Збільшення концентрації модифікуючи добавок до 4% кожної із них приводть до подальшого збільшення пластичності системи. Якщо у контрольного зразку П=33,7%, то в відзначеному зразку П=44,5%. Пружність зростає від 43,4% до 62,5%, що декілька вище, ніж у контрольного зразку – 58,5%. При цьому еластичність змінюється в зворотньому порядку – зменшується від 56,5% до 37,6%, тобто є нижче контролю – 41,2%.

Той факт, що структура драглів з добавками менш пухка і більш щільна порівняно з вихідним зразком, пояснює збільшення їх механічної міцності.

Введення хлорного заліза в розчини полісахаридів приводить до збільшення пружності і зниження еластичності їх драглів. Це, ймовірно, визвано тим, що іони заліза здатні утворювати міжмолекулярні зв'язки іонного типу, які зв'язують полімерні ланцюги [29]. Утворення таких зв'язків збільшує жорсткість полімерних ланцюгів, що виражається в зниженні еластичності і збільшенні пружності драглів. Пластичність системи знижується (табл. 2.11).

Таблиця 2.11 – **Реологічні характеристики драглів сульфітованих полісахаридів у присутності Na КМЦ і $FeCl_3$**

Найменування драгле-утворювачів і концентрації добавок, М	**Деформація, 10^{-4}, М**			**Пластич-ність, %**	**Пруж-ність, %**	**Еластич-ність, %**
	$Є_0$	**$Є_т$**	**$Є_{ост}$**			
1% агар	3,78	4,75	1,63	35,5	79,9	20,1
1% агар+0,1% Na КМЦ	3,82	5,02	3,11	62,0	76,1	23,9
1% агар+0,3% $FeCl_3$	3,90	4,33	1,47	33,9	90,0	10,0
1% агар+0,1% Na КМЦ+0,03% $FeCl_3$	3,86	4,49	2,26	50,3	86,0	14,0
2% фурцелоран	8,81	14,21	4,59	32,3	69,0	31,0
1% фурцелоран +0,1% Na КМЦ	10,01	15,40	7,77	50,5	65,0	35,0
1% фурцелоран +0,3% $FeCl_3$	10,28	12,95	3,90	30,1	79,4	20,6
1% фурцелоран +0,1% Na КМЦ+0,03% $FeCl_3$	9,90	30,20	5,31	40,2	75,0	25,0
4% агароїд	2,74	4,29	2,75	17,5	63,9	36,1
1% агароїд+0,1% Na КМЦ	2,81	4,70	1,90	40,4	59,8	40,2

Закінчення таблиці 2.11						
1	2	3	4	5	6	7
1% агароїд+0,3% $FeCl_3$	2,70	3,41	0,51	15,0	79,2	20,8
1% агароїд+ 0,1% Na КМЦ+0,03% $FeCl_3$	2,92	4,23	1,30	30,7	69,0	31,0

Добавка натрій-карбоксиметилцелюлози приводить до значного збільшення пластичності драглів.

Спільне введення Na КМЦ і $FeCl_3$ збільшує як пружність, так і пластичність системи, але при цьому знижується еластичність.

Пластичність 3%-ного желатинового драглю складає 40,0%, при додаванні 0,022М гліцерину – 41,3%, а 0,44 М – 42,9%. Присутність спирту в драглі сприяє збільшенню пластичності (табл. 2.12).

Таблиця 2.12 – **Структурно-механічні характеристики 3%-них драглів желатину в присутності модифікованих добавок**

Концентрація добавок, М			**Деформація, 10^{-4}, м**			**Пластич-ність, %**	**Пруж-ність, %**	**Еластич-ність, %**
ГЛ	**ЛН**	**ЦН**	**$Є_0$**	**$Є_т$**	**$Є_{ост}$**			
0	0	0	3,40	4,00	1,60	40,0	85,0	15,0
0,022	0	0	6,90	8,00	3,50	41,3	86,3	13,8
0,44	0	0	7,50	9,20	3,90	42,9	85,8	14,0
0	0,072	0	5,60	6,50	2,60	39,7	86,1	13,8
0	0,18	0	7,9	9,0	3,6	39,7	87,2	12,8

			0	6	0			
Закінчення таблиці 2.12								
1	2	3	4	5	6	7		
0	0	0,013	8,50	9,49	3,70	38,9	89,6	10,3
0	0	0,08	8,90	9,80	4,00	40,8	90,8	9,3
0,022	0,072	0,013	7,90	9,05	4,20	46,4	87,2	12,8

При цьому відхилення величини пружності і еластичності від рівня контрольного зразку знаходиться в межах похибки досліду.

Натрієві солі молочної кислоти незначно впливають на пластичність драглів желатину. Однак, як лактат, так і цитрат натрію сприяють збільшенню пружності і зменшенню еластичності. Зростання концентрації СОК в драглях змінює відхилення структурно-механічних характеристик в більшій мірі.

Модифікуючи добавки, що спільно присутні в драглях желатину, істотно змінюють структурно-механічні показники порівняно з контрольним зразком. Пружність драглю, який містить 0,022М гліцерину, 0,072М лактату натрію і 0,013М цитрату натрію, збільшується і складає 87,2%, пластичність також зростає до 46,4%, в той же час як еластичність зменшується до 12,8%.

Сітчаста структура розбавлених драглів визначає їх пружні властивості, а слабка взаємодія між ділянками ланцюгів – високу еластичність і відсутність релаксаційних явищ.

Зростання пружності сітки при малих концентраціях солей органічних кислот, ймовірно, свідчить про утворення додаткових зв'язків. Зниження еластичності підтверджує це припущення, і може бути обумовлено зменшенням величини вільних ділянок в результаті утворення додаткових зв'язків.

Таким чином, при введенні солей органічних кислот і полі атомних спиртів драглі полісахаридів наряду з пружно-

еластичними властивостями мають пластично-еластичні, а з добавками Na КМЦ і $FeCl_3$ – пластичними. В драглях желатину переважають пластично-пружні властивості.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Василенко З. В. О влиянии некоторых факторов на студнеобразующие свойства агароида и фурцелларана: дис… к.т.н. – К., 2014. – 193 с.
2. Реологічні методи дослідження сировини і харчових продуктів та автоматизація розрахунків реологічних характеристик : навчальний посібник / А. Б. Горальчук [та ін.]. – Харківський державний університет харчування та торгівлі. – Харків, 2006. – 63 с.
3. Леонтьєва Г. Ф. Оптимізація процесу виробництва мармеладу на агарі із фурцелярії: дис… к.т.н. – К., 2016. – 180 с.
4. Максимов Ю. О. Дослідження сульфітованих полісахаридів. – К., 2014. – 193 с.
5. Мельниченко Ю. Б. Технологія отримання драгле утворювача із суміші червоних водоростей фурцелярії. – Київ: ТоП, 2014 – 208 с.
6. Мороз А. С., Яворська Л. П., Луцевич Д. Д. та ін. Біофізична та колоїдна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2017. – 600 с.
7. Кабачний В. І., Осипенко Л. К., Грицан Л. Д. та ін. Фізична та колоїдна хімія – Х.: Прапор, В-во УкрФА, 2014. – 368 с.
8. Кабачний В. І., Осипенко Л. К., Грицан Л. Д. та ін. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач. – Х.: Золоті сторінки, 2015. – 207 с.
9. Вовокотруб Н. П., Смик С. Ю., Бойко Р. С. Практикум з фізичної та колоїдної хімії. Електронний навчальний посібник, 2017. – 257 с.
10. Мороз А. С., Ковальова А. Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 2014. – 280 с.

11. Матеріали сайту http://www.tdmu.edu.te.ua/

12. Безуглий П. О., Георгіянц В. А., Гриценко І .С. та ін. Фармацевтичний аналіз / За ред. В.А. Георгіянц. – Х., 2017. – 214 с.

13. Киреев В. А. Курс физической химии. – 3-е изд. – М.: Химия, 2014. – 774 с.

14. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Физика и химия полимеров. – М.: Химия, 2014. – 432 с.

15. Геллер Б. Э., Геллер А. А., Чиртулов В. Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. – 2-е изд. – М.: Химия, 2016. – 432 с.

16. Браун Д. Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – М.: Химия, 2014. – 256 с.

17. Бранцхин Е. А., Шульгина Э. С., Технология пластических масс. М., Химия, 2016. – 132 с.

18. Food polysaccharides and their applications. 2th edition. Edited by A.M. Stephen, G.O. Philips, P.A. Williams, 2016. — CRC Press: Boka Raton. – 752 p.

19. Food Stabilisers Thickeners and Gelling Agents. Edited by A. Imeson, 2015. – Wiley – Blackwell: Oxford. – 368 p.

20. Rinauldo, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials / / M. Rinauldo. – Polym. Internat. – 2017. – v. 57, – p. 397-430.

21. Draget K.I. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications / / K.I Draget, K. Taylor. — Food Hydrocoll. – 2017. – v. 25, – p. 251-256.

22. Venugopal V. Marine Polysaccharides: food applications. / V .Venugopal CRC Press: Boka Raton, 2012. – 372 p.

23. MacArtain P. Nutritional Value of Edible Seaweeds / / P. MacArtain, I.R. Christopher, M. Brooks et. al. – Nutr. Rev. – 2017. – v. 65, – p. 535-543.

24. Perez – Mateos M. Carrageenans and alginate effects on properties of combined pressure and temperature in fish mince gels /

/ M. Perez – Mateos, T. Solas, P. Montero. – Foods Hydrocoll. – 2014. – v. 16, – p. 225 – 233.

25. Handbook of dietary fiber. Edited by S.S. Cho and M.L. Dreher, 2014. – Marcel Dekker. N.Y. – 894 p.

26. Schaller – Povolny L.A. Viscosity and freezing point of a reduced fat ice cream mix as related to inulin content / / L.A. Schaller – Povolny, D.E. Smith. – Milchwissenschaft–Milk Sci. Int. – 2014. – v. 56, – p. 25–29.

27. Meyer D. Inulin as texture modifier in dairy products / / D. Meyer, S. Bayarri, S. Tarrega et. al. – Food Hydrocoll. – 2014. – v. 25, –p. 1881 – 1890.

28. Brewer M.S. Reducing the fat content in ground beef without sacrificing quality: a review / / M.S. Brewer – Meat Sc. – 2015. – v. 91, – p. 385–395.

29. Weilin, K. Textural and physicochemical properties of low – fat, precooked ground beef patties containing carrageenan and sodium alginate / / K. Weilin, J. T Keeton – J. Food Sci. – 2015. – v. 63, – p. 571–574.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДРАГЛІВ ПОЛІМЕРІВ В ПРИСУТНОСТІ ДОБАВОК

3.1 Вивчення впливу тривалості термостатування розчинів і величини температури на міцність драглів полісахаридів

Вивчення міцності драглів агару, фурцелорану і агароїду від величини температури і тривалості їх термостатування показало, що солі органічних кислот і багатоатомні спирти здійснюють значний вплив на зміни структури фікоколоїдів (табл. 3.1, 3.3).

Таблиця 3.1 – **Залежність міцності драглю агару від температури і тривалості термостатування розчину**

Склад драглю, %	**Значення Р, г, при t°С, протягом τ×60 с**					
	70°С		**80°С**		**90°С**	
	30	**60**	**30**	**60**	**30**	**60**
агар – 1,0	365	356	357	347	345	334
агар – 1,0 лактат натрію – 0,1	368	359	361	352	351	341
агар – 1,0 гліцерин – 0,3	371	363	367	356	356	344
агар – 1,0 лактат натрію – 0,1 гліцерин – 0,3	373	367	371	361	361	350
агар – 1,0 лактат натрію – 0,1 ксиліт – 0,5	370	365	370	358	361	347

Закінчення таблиці 3.1						
1	2	3	4	5	6	7
агар – 1,0 лактат натрію – 0,1 сорбіт – 0,6	374	367	370	358	361	346
агар – 1,0 лактат натрію – 0,1 маніт – 0,6	372	366	371	359	358	351
агар – 1,0 кислота лимонна – 1,0	359	309	293	260	291	221
агар – 1,0 лактат натрію – 0,1 гліцерин – 0,3 лимонна кислота – 1,0	366	361	365	656	352	344

Таблиця 3.2 – **Залежність міцності драглю фурцелорану від температури і тривалості термостатування розчину**

Склад драглю, %	**Значення Р, г, при t°С, протягом τ×60 с**					
	70°С		**80°С**		**90°С**	
	30	**60**	**30**	**60**	**30**	**60**
фурцелоран – 2,0	96	80	78	60	69	55
фурцелоран – 2,0 лактат натрію – 0,3	107	92	89	72	80	67
фурцелоран – 2,0 гліцерин – 0,35	112	98	96	79	86	78
фурцелоран – 2,0 лактат натрію – 0,3 гліцерин – 0,35	113	100	99	83	90	78
фурцелоран – 2,0 лактат натрію – 0,3	114	99	100	82	91	77

Закінчення таблиці 3.2						
1	2	3	4	5	6	7
фурцелоран – 2,0 лактат натрію – 0,3 сорбіт – 0,7	114	98	99	83	90	79
фурцелоран – 2,0 лактат натрію – 0,3 маніт – 0,7	113	100	98	86	88	81
фурцелоран – 2,0 кислота лимонна – 1,0	82	70	69	51	57	41
фурцелоран – 2,0 лактат натрію – 0,3 гліцерин – 0,35 лимонна кислота – 1,0	108	96	93	75	83	70

Таблиця 3.3 – **Залежність міцності драглю агароїду від температури і тривалості термостатування розчину**

Склад драглю, %	**Значення Р, г, при t°С, протягом τ×60 с**					
	70°С		**80°С**		**90°С**	
	30	**60**	**30**	**60**	**30**	**60**
агароїд – 4,0	320	197	240	187	197	157
агароїд – 4,0 лактат натрію – 0,4	349	222	261	209	218	179
агароїд – 4,0 гліцерин – 0,4	397	270	309	251	246	227
агароїд – 4,0 лактат натрію – 0,4 гліцерин – 0,4	407	306	331	274	269	241
агароїд – 4,0 лактат натрію – 0,4 ксиліт – 0,67	405	300	337	270	260	249

Закінчення таблиці 3.3						
1	2	3	4	5	6	7
агароїд – 4,0 лактат натрію – 0,4 сорбіт – 0,8	400	312	330	280	260	237
агароїд – 4,0 лактат натрію – 0,4	402	298	331	275	251	232
агароїд – 4,0 кислота лимонна – 1,0	105	76	101	69	62	37
агароїд – 4,0 лактат натрію – 0,4 гліцерин – 0,4 лимонна кислота – 1,0	375	251	280	230	231	199

Зі збільшенням тривалості нагріву міцність драглів зменшується, за рахунок цього збільшується температура зберігання. Введення лактату натрію сприяє зменшенню негативного впливу термообробки.

Солі органічних кислот в концентраціях вище 0,5% не покращують структуру драглів і не сприяють підвищенню опірності їх негативній дії кислоти при високих температурах.

Додавання гліцерину в структуроутворювачі також гальмує зменшення міцності драглів. Причому, присутність спиртів з різною кількістю гідроксильних груп не змінює загальної тенденції, що говорить про не впливу кількості гідроксильних груп на цей процес.

Внесення органічних кислот значно прискорює гідроліз драглеутворювачів при їх термообробці. Більшою мірою це стосується агароїду, меншою – агару. Зі збільшенням консистенції кислоти міцність драглів знижується більшою мірою. Причина

заключається в тому, що зниження механічної міцності драглів під впливом органічних кислот обумовлено не тільки кислотним гідролізом, але й взаємодією полярних груп структуроутворювача і полярних груп доданих кислот, яка приводить до послаблення зв'язків між молекулами драгле утворювача.

Спільне введення солей органічних кислот і поліатомних спиртів сприяє істотному гальмуванню процесу гідролізу драгле утворювачів. Виконуючи захисну дію спирти уповільнюють швидкість падіння структури, сприяють зменшенню витрат драгле утворювачів.

Отримані результати дозволяють констатувати, що багатоатомні спирти здійснюють значну захисну дію на структуроутворювачі при взаємодії на них органічних кислот і високої температури, особливо воно проявляється при спільній спирто-сольовій присутності в драглях.

3.2 Дослідження кінетики структуроутворення

Швидкість нарощування міцності драглю при формуванні структури залежить від концентрації структуроутворювача, його хімічного складу і температури застигання [1, 2].

Охолодження розчинів полісахаридів значно нижче температури застигання з різною швидкістю не впливає на міцність драглів, що уворилися. Вдержування драглів, що утворилися пр. температурі на 1…2°С нижче температури структуроутворення, перед наступним охолодженням до більш низьких температур, значно збільшує їх міцність. Зміцнення драглю також спостерігається, якщо розчини в процесі охолодження витримуються протягом деякого часу при постійних температурах на 10…15°С вище температури застигання системи. Подібні зміни при температурах нижче критичних в розчинах виникає додаткове впорядкування і орієнтація вступивши у зв'язок елементів структури, а також утворення нових зв'язків, що сприяє зміцненню драглів. Відсутність ефекту на міцність драглів різної швидкості

охолодження розчинів можливо пояснити тими самими обставинами, що при постійному зниженні температури розчинів у другорядних структурах йде безперервне утворення нових зв'язків, які перешкоджають їх впорядкування.

Збільшення міцності драглів агароїду в результаті їх видержування при температурах на 1…2°С нижче температур застигання, перед наступним охолодженням, пояснюється релаксаційними процесами розшарування напруги, яка виникла в драглях при їх утворені, додатковим упорядкуванням і орієнтацією елементів структури і утворенням зв'язків. Процес протікає легше в неохолоджених драглях при температурах близьких до температур застигання. При швидкому охолодженні драглів, зв'язки, які утворюються при цих температурах, перешкоджають відповідному упорядкуванню структури і частина зв'язків, які могли утворитися при більш низьких температурах, не утворюються. Драглі в цьому випадку мають знижену міцність.

Особливий інтерес вивчення процесу формування структури драглю в залежності від наявності модифікуючи добавок. Для характеристики динаміки цього процесу було вибрано вивчення міцності систем у часі при постійній температурі, яка дорівнює 20°С. Присутність модифікованих добавок істотно прискорює процес формування структури не залежно від природи драгле утворювачів (рис. 3.1…3.4).

В залежності від хімічного складу і природи структуроутворювача швидкість збільшення міцності драглю різноманітна. Так, після 30×60 с структуроутворююча міцність драглю 4%-ного розчину агароїду складає 130 г, в той час як структура 4% -ного драглю з добавками досягла 360 г. при цьому ΔР склала 230 г або 277%, для фурцелорану і агару, відповідно, 80 г або 260%, 250 г або 225% (рис. 3.1…3.3, крива 1 і 4).

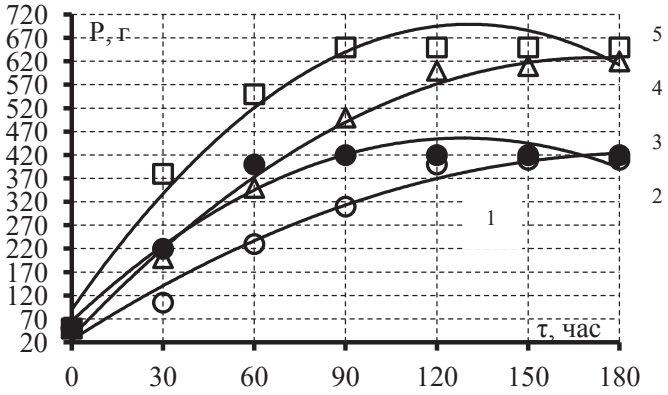

Рисунок 3.1 – Залежність міцності гелів агароїду від тривалості структуроутворення: 1- агароїд 4,0%; 2 – агароїд 4,0%, лактат натрію 0,4%; 3 – агароїд 4,0%, гліцерин 0,4%; 4 – агароїд 4.0%, лактат натрію 0,4%, гліцерин 0,4%

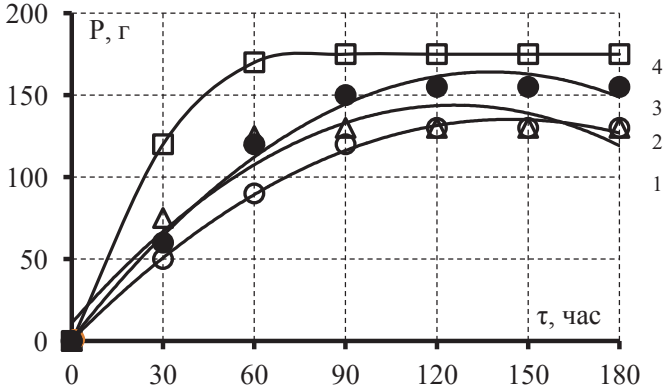

Рисунок 3.2 – Залежність міцності гелів фурцелорану від тривалості структуроутворення: 1- фуруцелоран 2,0%; 2 – фурцелоран 2,0%, лактат натрію 0,3%; 3 – фуруцелоран 2,0%, гліцерин 0,35%; 4 – фуруцелоран 2,0%, лактат натрію 0,3%, гліцерин 0,35%

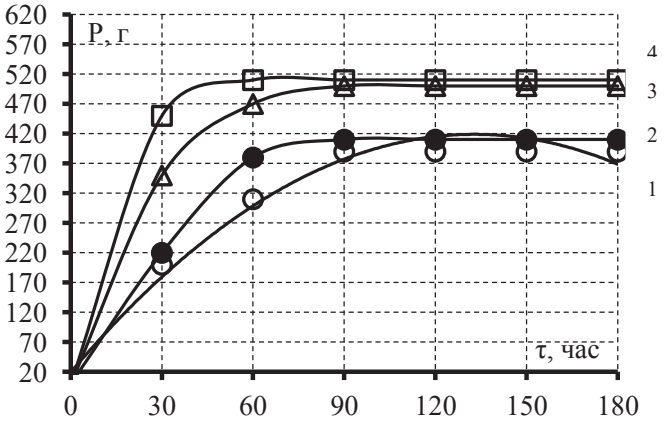

Рисунок 3.3 – Залежність міцності гелів агару від тривалості структуроутворення: 1- агар 1,0%; 2 – агар 1,0%, лактат натрію 0,1%; 3 – агар 1,0%, гліцерин 0,3%; 4 – агар 1,0%, лактат натрію 0,1%, гліцерин 0,3%

З графіку видно, що по закінченню відзначеного часу максимальний приріст міцності склав у драглю агароїду, а мінімальний – у агару. Подібна тенденція зміни міцності спостерігається і після повного драгле утворення систем. Це ще раз доводить про доцільність використання модифікуючи добавок для якісної зміни драглеутворюючої здатності структуроутворювачів.

При вивченні кінетики структуроутворення драглю желатину замість міцності визначали модуль пружності, що пов'язано зі значною тривалістю структуроутворення. Однак, навіть по закінченню 150×60 с чітко помітна різниця зміни величини модуля пружності в залежності від введених добавок (рис. 3.4, крива 1 і 3).

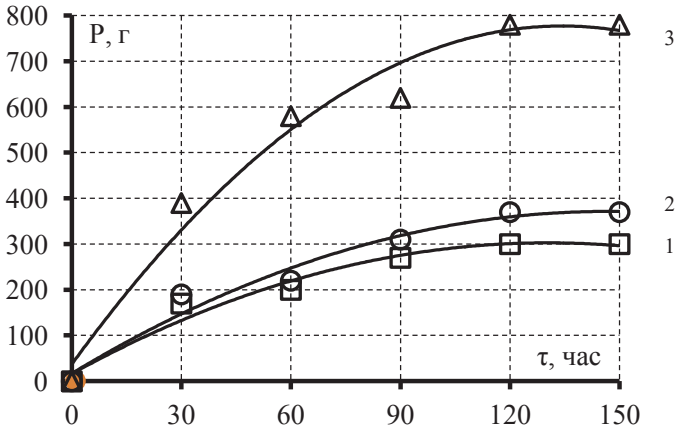

Рисунок 3.4 – Вплив модифікуючих добавок на кінетику гелеутворення драглю:1 – 3%: желатину; 2 – 3% желатину, 0,8% лактату натрію, 0,2% гліцерину; 3 – 2,5% желатину, 0,8% лактату натрію, 0,3% цитрату натрію, 0,2% гліцерину

Використання солей органічних кислот і багатоатомних спиртів в найбільш раціональних концентраціях дозволяє впливати на властивості міцності драглів структуроутворювачів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Зубченко А. В. Физико-химические основы технологии кондитерских изделий / А. В. Зубченко. – Воронеж : ВГТА, 2016. – 389 с.

2. Development of technology of health jelly marmalade / G. M. Lysyuk [et al.] // Новітні технології оздоровчих продуктів харчування XXI століття : Між нар. наук.-практ. конф., 21 жовтня 2014 р. : [тези]. – Харків : ХДУХТ, 2014. – С. 135–136.

3. Kälviäinen N. Texture modificanions in semisolid and solid foods: sensori characterization and acceptance in diferent age groups : [academic dissertation] / Nina Kälviäinen. – Helsinki : Agriculture and Forestry University, 2012. – 74 p.

4. Rees D. A. Structure, conformation and mechanism in the formation of polysacharide gel and networks / D. A. Rees // Advan. carbohyd. chem and biochem. – 2015. – Vol. 24. – P. 267–332.

РОЗДІЛ 4

ПРИВАТНІ ТЕХНОЛОГІЇ НА ОСНОВІ ВИВЧЕНИХ ДРАГЛЕУТВОРЮВАЧІВ З МОДИФІКОВАНИМИ ДОБАВКАМИ

4.1 Обгрунтування технології желейних страв

Початковою стадією виробництва желейних страв є промивання та замочування ксерогелів. Згідно отриманих даних (розділ 1) вологопоглинання (Wp) структуроутворювачів ведеться у присутності модифікаторів. При приготуванні виробів на основі желатину Wp у присутності солей і спиртів підвищується і структуроутворювач з добавками досягає необхідного ступеню волого поглинання вже через (40…60)×60 с, що дозволяє скоротити тривалість стадії на (20…30)×60 с порівняно з традиційною технологією. У випадку використання сульфітованих полісахаридів присутність добавок знижує вологопоглинання, а інтенсифікувати Wp можна шляхом збільшення температури.

Структуроутворювач, що набряк з модифікаторами розчиняється на водяній бані за температури 75…85°С після чого додаються рецептурні компоненти.

Важливим є вивчення впливу рецептурних компонентів на дію модифікуючи добавок. Вивчено зміни міцності драглю в залежності від концентрації желатину в рецептурній суміші (цукру 20%, лимонної кислоти 0,8%) (рис. 4.1).

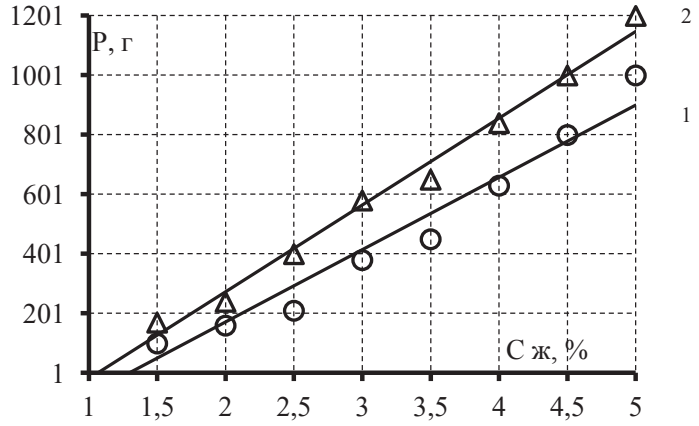

Рисунок 4.1 – Залежність міцності драглю від концентрації желатину в рецептурній суміші: 1 – желатин, 20% цукру, 0,8% лимонної кислоти; 2 – желатин, 0,8% ЛН, 0,3% ЦН, 0,25 ГЛ, 20% цукру, 0,8% лимонної кислоти

З графіку видно, що при всіх досліджених концентраціях желатину (1…5%) солі органічних кислот і багатоатомні спирти, що додавались зміцнювали драглі.

При додаванні модифікаторів в сульфітовані полісахариди міцність зразків збільшується. Так, міцність драглю 2,4% агароїду), складає близько Р=300 г. Для досягнення цього значення можливо зменшити концентрацію агароїду до 1,5%, фурцелорану до 1,2% в присутності 0,4% лактату натрію і 0,4% гліцерину.

З цього виходить, що в рецептурній суміші, яка містить добавки-модифікатори, можна знизити концентрацію драгле утворювачів. При цьому вироби, які одержуються за органолептичними показниками не поступаються контрольним зразкам. Так, при приготуванні желейних страв з традиційною кількістю драгле утворювача (3%) міцність драглю готового желе знаходиться в межах 380…390 г. при введенні СОК і ПАС в концентраціях, які рекомендуються така ж міцність драглю готової

страви досягається при концентрації желатину 2,2…2,3%, що на 20…30% нижче закладки драгле утворювача за традиційною рецептурою, а на основі агароїду 30…40%.

Результати впливу СОК і ПАС на міцність драглів агароїду в присутності цукру приведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – **Вплив СОК і ПАС на міцність 4%-нх драглів агароїду в присутності цукру**

№ з/п	Концентрація добавок, %				Міцність драглів, р, г в присутності цукру		
	ЛН	АН	ЦН	ГЛ	0 %	10 %	20 %
1	0,4	-	-	-	550	690	927
2	-	-	-	0,4	390	590	793
3	0,4	-	-	0,4	740	1020	1325
4	-	0,45	-	-	635	715	960
5	-	0,45	-	0,4	720	995	1310
6	-	-	1,0	-	605	745	997
7	-	-	1,0	0,4	702	1065	1405
8	-	-	-	-	400	670	900

Аналіз табличних даних свідчить, що міцність драглів з додаванням СОК і ПАС в присутності цукру також зростає.

Однак, така кількість цукру (до 20%) знижує зміцнюючий ефект добавок.

Отримані результати свідчать про можливість використання драглеутворювачів з якісно зміненими властивостями при виробництві желейних страв з різною концентрацією цукру в желейній масі.

Вивчення функціональних і структурно-механічних властивостей драглеутврювачів різної природи з модифікаторами дозволило розробити рецептури і технології желейних кулінарних виробів з використанням солей і спиртів. Ці схеми включають ряд загальних технологічних стадій: вологопоглинання драглеутворювача, його розчинення і драгле утворення. В

залежності від технології та рецептури можуть бути і інші стадії технологічного процесу, наприклад збивання желейної маси. Желейні страви і вироби готуються на желатині, агарі, фурцелорані і агароїді згідно взаємозамінності з врахуванням їх драгле утворюючої здатності.

При приготуванні страв з використанням драглеутворювача в рецептури входять різні компоненти, які здійснюють певний вплив на формування структури страви – яєчний білок, сметана, вершки. В цих рецептурах желатин виступає в якості драгле утворювача.

Розроблені рецептури представлено в табл. 4.2…4.4, технології рис. 4.1…4.3 желейної продукції з використанням модифікуючих добавок.

Таблиця 4.2 – **Рецептура «Желе плодове або ягідне»**

Найменування сировини	Брутто, г	Нетто, г
Сироп плодовий або ягідний	250	250
Вода	780	780
Желатин	22	22
Лактат натрію	8	8
Цитрат натрію	3	3
Гліцерин	2	2
Лимонна кислота	1	1
Вихід	-	1000

Таблиця 4.3 – **Рецептура «Мус лимонний»**

Найменування сировини	Брутто, г	Нетто, г
Лимони	190	80^{x}
Цукор білий	250	250
Вода	770	770
Желатин	20	20
Лактат натрію	8	8
Цитрат натрію	3	3
Гліцерин	2	2
Вихід	-	1000

^{x} – маса соку

Таблиця 4.4 – **Рецептура «Самбук яблуневий»**

Найменування сировини	Брутто, г	Нетто, г
Яблука	795	700
Цукор білий	200	200
Яйця (білки)	2 шт	48
Вода	420	420
Желатин	11,3	11,3
Лактат натрію	2	2
Цитрат натрію	0,8	0,8
Гліцерин	0,7	0,7
Вихід	-	1000

Приведені технологічні схеми відрізняються від традиційних використанням модифікуючи добавок і зменшеної кількості драглеутворювача. Додавання запропонованих інгредієнтів здійснюється на стадії набухання желатину. Це дозволяє скоротити тривалість набухання драглеутворювача на (20…30)×60 с.

Таким чином, розроблено, науково обгрунтовано і практично реалізовано технології желейних страв на основі драглеутворювачів різної природи з модифікуючими добавками. Проведені технологічні дослідження дозволили розробити рецептури і технології страв і кулінарних виробів (желе, мусів, самбуку, кремів, тортів) на основі драгле утворювачів з якісно зміненими функціональними властивостями. Ці рецептури і технології ввійшли в збірник рецептур солодких страв, кондитерських і хлібобулочних виробів з використанням модифікованих драгле утворювачів.

Асортимент страв і виробів на основі желатину, агароїду, фурцелорану і агару може бути істотно розширено. Цьому сприяє підготовка введених модифікаторів, що дозволить зменшити витрати дефіцитних, дороговартісних полісахаридів на 30…40% і желатину на 25…28%.

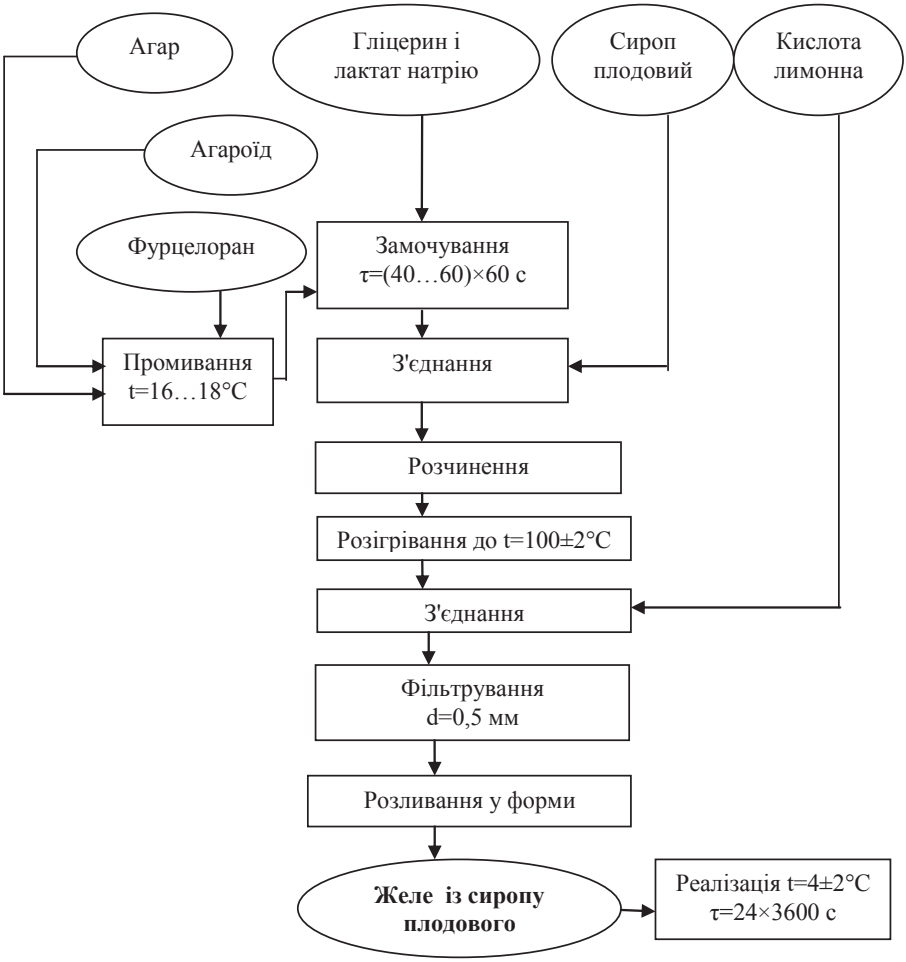

Рисунок 4.2 – Технологічна схема желе із сиропу плодового або ягідного на основі драглеутворювачів червоних морських водоростей з модифікуючими добавками

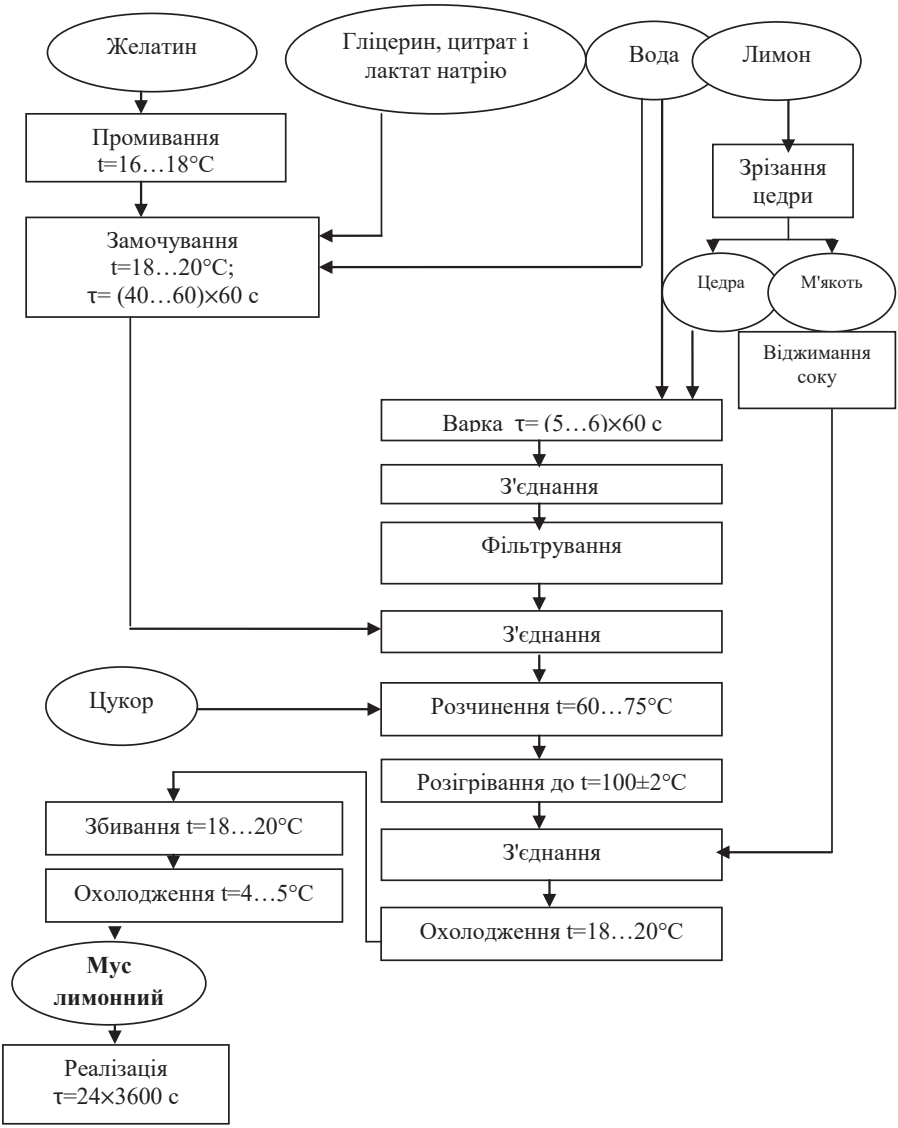

Рисунок 4.3 – Технологічна схема мусу лимонного на основі желатину

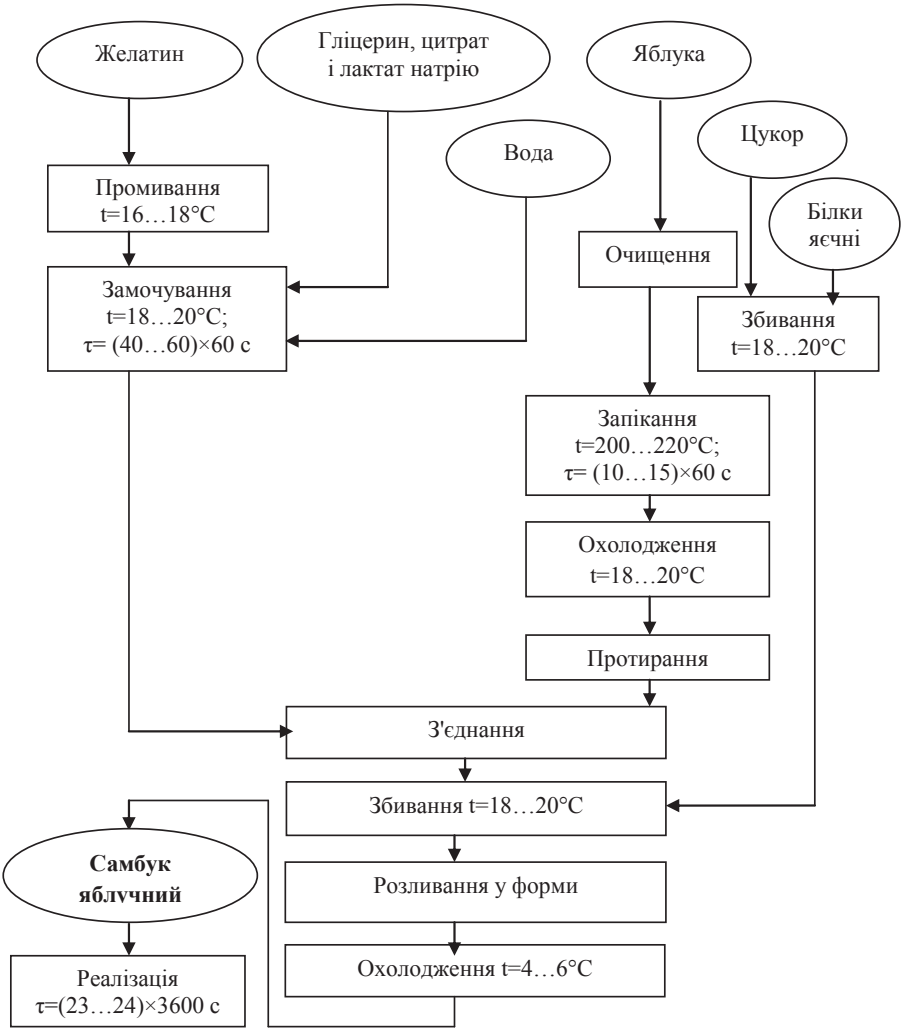

Рисунок 4.4 – Технологічна схема самбуку яблучного на основі желатину

4.2 Технологія кулінарних виробів на основі молочного білку

Вивчення фізико-хімічних і структурно-механічних показників желатину і його сумішей з харчовими компонентами дозволяє припустити про широкий спектр його використання при отриманні виробів драглеподібної структури. Асортимент продуктів може бути широким, так як желатин легко змішується з харчовими інгредієнтами, зокрема, з молочним білком.

Здатність багатоатомних спиртів спільно з солями органічних кислот зменшувати витрат желатину в середньому на 25…28% покладена в основу технології сирків солодких і солоних з використанням молочного білку.

Аналіз властивостей системи желатин:молочний білок показує, що на її основі можуть бути отримані сирки солодкі і солоні.

В найбільшій мірі цим вимогам відповідає молочний білок, який отримали способом термокислотної коагуляції. Вивчення впливу технологічних факторів на процес структуроутворення системи підтвердило можливість отримання солодких і солоних сирків. Установлено, що для забезпечення необхідних органолептичних показників виробів, що отримуються білок повинен характеризуватися в'язкістю $(2{,}16…5{,}10)\times10^{6}$ Па×с і деформацією зсуву $(7{,}28…16{,}12)\times10^{-2}$.

Відомі способи термодинамічної коагуляції не дозволяють отримати білок з відзначеними структурно-механічними властивостями. У зв'язку з цим було розроблено технологію білків молока, що заснована на зміні температурних режимів коагуляції. Вона включає нагрівання молока до 91…95°С, охолодження до 65…80°С, перемішування з сироваткою, яка складає 30% об'єму коагуляційної суміші, з кислотністю 85…95°Т, температурою 18…20°С.

Білок, що отримали запропонованим способом має в'язкість $(2,16…5,10)\times10^{6}$ Па×с і деформацію зсуву $(7,28…16,12)\times10^{-2}$.

Отримання драглеподібної структури сирків з заданими органолептичними властивостями залежить від багатьох факторів і в першу чергу від процесу перемішування. Стійкий процес драгле утворення забезпечується при перемішуванні до однорідної консистенції розчину желатину з рецептурними компонентами при 55…65°С протягом 30×60 с.

При цьому недопустимо зниження концентрації структуроутворювача нижче 1,6% по відношенню до маси виробів. Яблучний порошок, сіль і білок збільшують зміцнення структури, а цукор – знижує.

Проведений комплекс досліджень дозволив науково обґрунтувати технологію приготування і рецептури солодких і солоних сирків (табл. 4.5, рис. 4.5…4.6).

Залежно від місця приготування сирків, можуть бути реалізовані різноманітні підходи до забезпечення технологічного процесу.

Розроблений продукт характеризується високою біологічною цінністю (табл. 4.6).

Таблиця 4.5 – **Рецептура солодких і солоних сирків**

Найменування сировини	Маса нетто, кг на 1т готового продукту	
	сирок солоний	сирок солодкий
Молоко 3,2% жирності	6000,0	5000,0
або молоко знежирене	7200,0	6000,0
Сироватка	2638,0	2212,0
Маса молочного білку	864,0	720,0
Цукор білий	-	102,0
Лимонна кислота	-	7,2
Яблучний порошок	-	51,0
Желатин	18,0	16,7

Закінчення таблиці 4.5		
1	2	3
Цитрат натрію[x]	10,0	10,0
Гліцерин	4,0	4,0
Сіль поварена	19,0	-
Ванілін	-	-
Всього	1023,0	1023,0
Вихід	1000,0	1000,0
Втрати при замішуванні, формуванні, фасуванні, транспортуванні, кг	23,0	23,0

[x] – цитрат натрію використовується у вигляді 58% розчину

Таблиця 4.6 – **Хімічний склад сирків**

Показники	Вміст, %	
	сирок солодкий	сирок солоний
Волога	58,9±1,1	58,8±1,1
Білки (ОА.6,25)	13,5±0,8	13,9±0,6
Ліпіди	11,6±0,7	11,0±0,7
Вуглеводи	14,8±0,4	15,0±0,6

Сирки в цілому характеризуються (в % до загального протеїну) високим вмістом казеїну (75…85%) і сироваткових білків (11,6%4 14,0%). Що не можна сказати про вироби із сиру кисломолочного, в яких сироваткових білків немає.

Таким чином, терміни зберігання і реалізації сирків і продукції, яка виготовлена з них не повинні перевищувати 24 годин з моменту їх приготування при температурі 2…6°С.

Сирки можна виготовляти з цільного і знежиреного молока на підприємствах молочної промисловості у вигляді сирків солоних, солодких і солодких в глазурі і використовувати в закладах ресторанного господарства для виготовлення з них бутербродів, холодних страв, закусок і десертних страв.

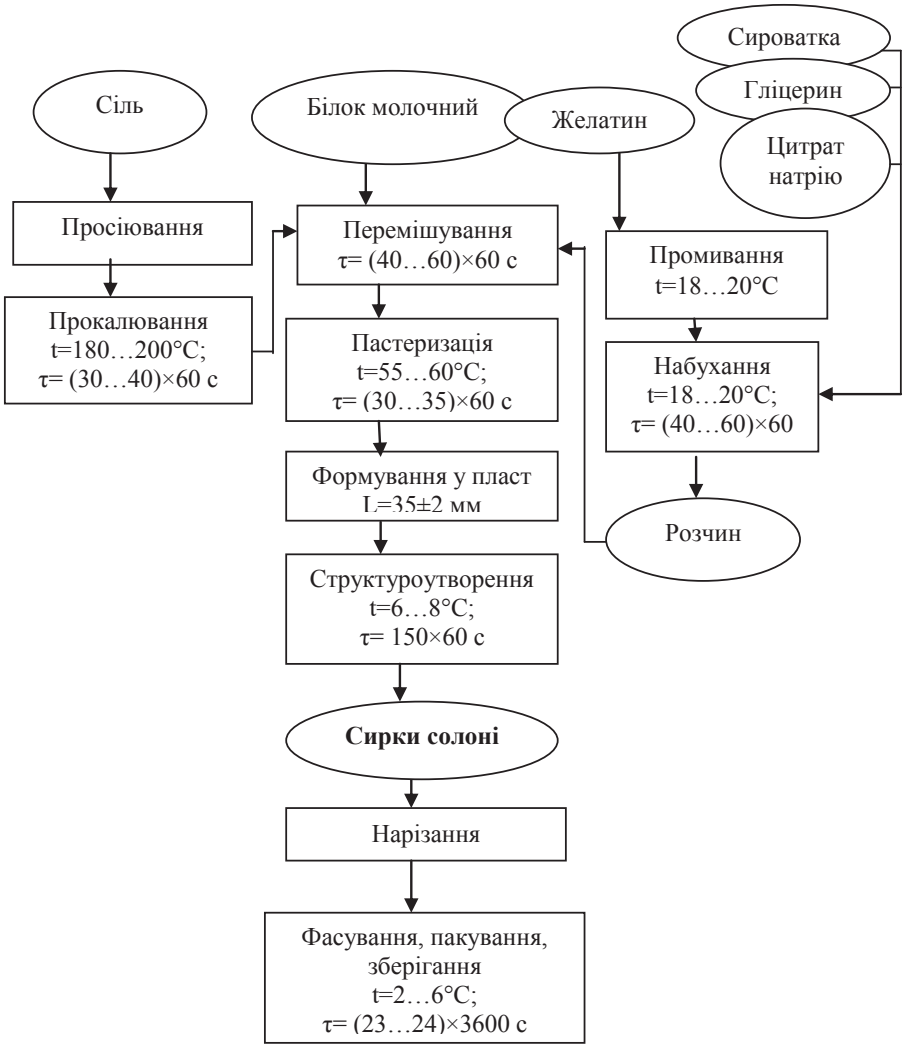

Рисунок 4.5 – Технологічна схема сирків солоних

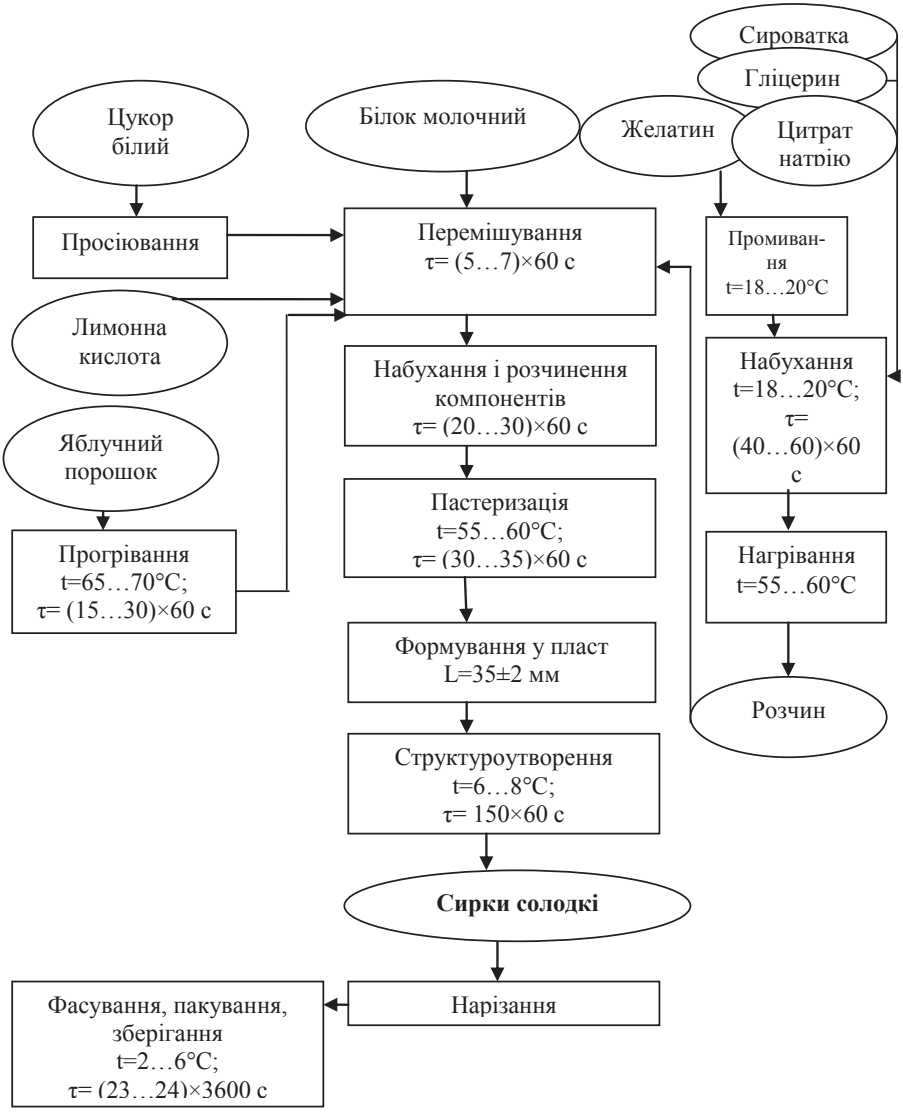

Рисунок 4.6 – Технологічна схема сирків солодких

4.3 Технологія кондитерських виробів

4.3.1 Технологія виробництва желейного мармеладу

Розроблений спосіб якісних змін функціональних властивостей драглеутворювачів сульфітованих полісахаридів з допомогою органічних і неорганічних кислот і багатоатомних спиртів може бути використано при отриманні різних желейних виробів, в тому числі і для отримання мармеладу з урахуванням специфіки технології.

При розробці нових технологій необхідно враховувати параметри і характеристики існуючих технологій, устаткування.

Виробництво мармеладу на кондитерських фабриках здійснюється більшим обсягом порівняно з випуском желейної продукції на підприємствах харчування.

Важливим фактором, який необхідно враховувати при створенні нової технології, є органолептична оцінка, яка відповідає смакам споживачів і вимогам ДСТУ на даний вид виробів. Певне співвідношення цукру, патоки, кислоти, драгле утворювача, ароматичних і інших речовин може впливати на утворення драглю, а також на якісні показники мармеладу – зовнішній вигляд, смак, запах. Тому необхідно зберегти приблизну сталість цього співвідношення.

Згідно вимогам ДСТУ желейний мармелад має вологість 15…23%. В озроблених рецептурах значення вологості відповідає 18±1%.

Враховуючи це можна вести процес уварювання рецептурної суміші зі зменшеною кількістю драгле утворювача до вмісту сухих речовин, що аналогічний традиційній технології.

При вивченні технологічних характеристик драглів агароїду, які змінюються під дією модифікованих добавок було відзначено, що в присутності СОК і ПАС динамічна в’язкість розчинів агароїду зростає порівняно з зразкам без спирту. Збільшення в’язкості рецептурної суміші може перешкоджати

відливанню маси через отвори в відливній воронці. Тому необхідно дослідити зміни в'язкості розчинів агароїду різної концентрації з гліцерином і без нього (табл. 4.7).

Таким чином, можна стверджувати, що процес відливання желейної маси при наявності в ній модифікуючих добавок і зменшеній кількості драглеутворювачів можливо здійснювати на діючих технологічних лініях.

Таблиця 4.6 – **Зміни динамічної в'язкості систем на основі агароїду при додаванні модифікуючих добавок**

№ з/п	Склад системи			В'язкість$\eta \times 10^{-2}$ Па×с
	Агароїд, %	Лактат Na, %	Гліцерин, %	
1	2,5	0,4	-	31,1±0,4
2	2,0	0,4	-	30,3±0,4
3	1,5	0,4	-	29,2±0,3
4	1,0	0,4	-	28,3±0,3
5	2,5	0,4	0,4	32,3±0,3
6	2,0	0,4	0,4	31,5±0,3
7	1,5	0,4	0,4	30,2±0,3
8	1,0	0,4	0,4	29,4±0,3

У відмінності від традиційного способу, за технологіями, що пропонуються гліцерин, хлорид і лактат натрію вводяться на стадії замочування тривалістю 60×60 с в останні 20×60 с набрякання полісахариду за температури води 16…18°С. такі умови забезпечують достатню швидкість процесу набрякання, який іде найбільш інтенсивно в перші (30…40)×60 с набрякання.

Уварювати драглеутворювач з цукровим сиропом необхідно до вмісту сухих речовин 72±1%, залежно від способу модифікації. Такі рекомендації дозволяють отримати продукцію з відповідними структурно-механічними показниками і виконувати вимоги ДСТУ.

Дані, що характеризують хімічні властивості желейного мармеладу свідчать про те, що модифікуючи добавки, що вводяться незначно змінюють редукуючи речовини, активну і титруєму кислотності. Зі збільшення вмісту сухих речовин в желейній масі, кількість редукуючих речовин і титруєма кислотність неістотно збільшуються, а активна - зменшується.

В процесі зберігання мармеладу, який отримали на основі драгле утворювача з модифікуючими добавками, показники якості помітно змінюються. При чому на якість продукту істотно впливає температура і терміни зберігання. Зі збільшенням температури і тривалості зберігання структура мармеладу зміцнюється активна кислотність при цьому зменшується.

Технологічну схему виробництва желейного формового мармеладу на основі сульфатованих полісахаридів з модифікуючи ми добавками представлено на рис. 4.7.

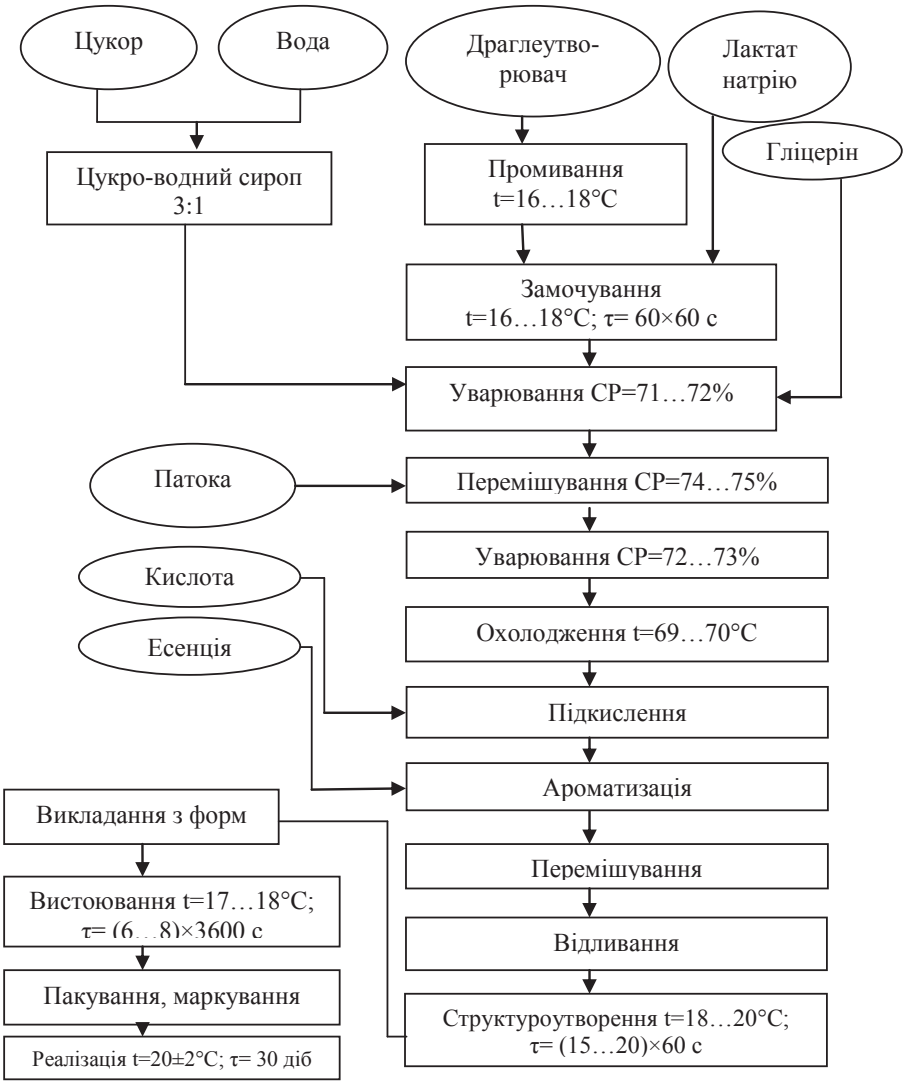

Рисунок 4.7 – Технологічна схема мармеладу желейно-формового на основі драглеутворювачів червоних морських водоростей відливанням в цукор з додаванням інгредієнтів, що якісно змінюють функціональні властивості драглеутворювачів

4.3.2 Технологія желейних цукерок

Запропонований спосіб покращення драглеутворюючої здатності сульфітованих полісахаридів за допомогою добавок Na – КМЦ і $FeCl_3$ було використано при розробці технології отримання желейних цукерок.

Процес структуроутворення грає велику роль в виробництві цукерок, так як від швидкості утворення драглю цукеркових мас і міцності драглю залежить вибір раціонального технологічного режиму виробництва.

При розробці нової технології, яка дозволяє зменшити витрати драглеутворювача, основною умовою була відповідність вимогам ДСТУ, яка контролюється показниками в процесі отримання виробів.

На модельних системах було вивчено спосіб якісних змін функціональних властивостей агару, фурцелорану і агароїду з додаванням модифікуючи добавок. Однак, в склад корпусів цукерок входить ряд інгредієнтів, який без сумніву впливає на процес структуроутворення і механічну міцність гелю. Так, в склад рецептури (напівфабрикат-корпуса) входить до 69% цукру, 3,3 % патоки, а також в незначних кількостях лактат натрію, лимонна кислота, есенції різні, спирт етиловий, фурцелоран.

Технологічна схема отримання желейних цукерок складається з наступних операцій: драглеутворювач спочатку піддається промиванню під проточною водою за температури не вище 20°С протягом 30×60 с, замочуванню при цій же температурі не більше 60×60 с. В кінці замочування додається 5%-ний розчин натрій-карбоксиметилцелюлози. Підготовлена суміш переноситься у відкриту ємність, в якій готується цукровий сироп. Система уварюється до 65…67% сухих речовин після чого додається патока і лактат натрію, вміст сухих речовин при цьому знаходиться на рівні 72…73%. Після охолодження до температури 70°С в суміш додається 50% розчин лимонної кислоти, есенцію, етиловий спирт і розчин хлорного заліза. Перемішану і відфільтровану желейну

відливають у відштамповані крохмальні ячейки, де протягом (15…24)×3600 с йде процес структуроутворення желейної маси цукеркових корпусів. Очищені від крохмалю корпуса піддають глазуруванню шоколадною глазур'ю, охолодженню, фасуванню, упакуванню.

В желейних цукерках, як і в мармеладі, цукор, що міститься у великих кількостях надає істотний вплив на процес драглеутворення [1]. У звязку з цим було вивчено вплив дегідратуючого агенту на механічну міцність драглів (табл. 4.7).

Отримані дані свідчать про зміцнення структури при введенні в систему натрій-карбоксиметилцелюлози і хлористого заліза.

Так, міцність 1,5% -ного драглю фурцелорану складє 180 г, після додавання Na-КМЦ і $FeCl_3$ драглі зміцнюються і досягають 243 г. Збільшення цукру в системі сприяє також зміцненню структури. Як свідчать отримані дані модифіковані добавки здатні на 30…35% збільшити міцність 1,5% -ного фурцелоранового гелю.

Із отриманих результатів (табл. 4.7) слідує, що спільне введення хлористого натрію і хлорного заліа не сприяє зміцненню структури і вона знаходиться на рівні міцності зразку, в склад якого введені Na-КМЦ і $FeCl_3$.

Таблиця 4.7 – **Вплив цукру на міцність драглів корпусів цукерок у присутності добавок**

Склад корпусу, %			**Міцність 1,5% драглю фурцелорану, г при вмісту цукру, %**				
Na-КМЦ	**$FeCl_3$**	**NaCl**	**0**	**15**	**30**	**45**	**60**
-	-	-	180	272	368	435	620
0,1	-	-	203	289	391	472	683
-	0,12	-	237	341	469	548	794
-	-	0,2	228	336	473	540	781
-	0,12	0,2	220	330	464	534	769
0,1	0,12	-	243	361	495	585	837

Закінчення таблиці 4.7							
1	2	3	4	5	6	7	8
0,1	-	0,2	240	368	494	592	835
0,1	0,12	0,2	241	360	492	580	830

Введення трьох добавок - Na-КМЦ і $FeCl_3$ і NaCl також не змінює величини міцності драглю порівняно з драглем, де присутні Na-КМЦ і $FeCl_3$. При цьому Р=825…835 г.

Із отриманих результатів слідує, що при виробництві желейних цукерок або іншої желейної продукції на основі агароїду і фурцелорану в якості модифікуючи добавок можна використовувати натрій-карбоксиметилцелюлозу і хлористий натрій, а при отриманні виробів на основі агару, фурцелорану і агароїду - Na-КМЦ і $FeCl_3$.

Дія кожної солі в поєднанні з натрій-карбоксиметилцелюлозою в рівній степені ефективно, за виключенням агару. При цьому хлористий натрій додається при замочуванні драгле утворювача, а хлорне залізо – в готову суміш перед відливанням у форми.

Спільне введення Na-КМЦ і однієї солі збільшує температуру драгле утворення системи до 51…54°С. отже, зменшення витрат фурцелорану не зробить негативного впливу на процес структуроутворення.

Міцність контрольного зразку (табл. 4.8) складає 670 г, а драглю, з вмістом натрій-карбоксиметилцелюлози і хлорного заліза – 625 г. Подібне зниження міцності не вплває на якість желейних корпусів цукерок.

Таблиця 4.8 – **Показники кількості сухих речовин і міцності контрольного і дослідного драглів корпусів цукерок**

Склад корпусів цукерок, %	Вміст СР, % в кінці уварювання	Міцність, г
1	2	3
цукор білий 60,0		

Закінчення таблиці 4.8		
1	2	3
патока 3,3		
Na-КМЦ 0,1	72,0±0,5	652
$FeCl_3$ 0,12		
спирт етиловий 2,0		
кислота лимонна 0,6		
есенція 0,05		
лактат натрію 0,4		
фурцелоран 0,88		
цукор білий 60,0	72,0±0,5	670
патока 3,3		
спирт етиловий 2,0		
кислота лимонна 0,6		
есенція 0,05		
лактат натрію 0,4		
фурцелоран 1,19		

Технологічну схему одержання желейних цукерок на прикладі цукерок «Аркадія» представлено на рис. 4.8.

На якість желейних цукерок в процесі зберігання впливає температура і терміни зберігання. Із отриманих даних слідує що між величиною редукуючи речовин і міцністю драглю корпуса існує кореляція. Із збільшенням редукуючих речовин зміцнюється структура виробів. Зберігання продукту при більш високій температурі сприяє зміцненню драглю в більшій мірі і зростанню редукуючи речовин. Активна кислотність у цьому випадку знижується.

Таким чином, отримані результати дозволяють зробити висновки про те, що розроблені технології і рецептури желейних цукерок на основі сульфітованих полісахаридів з додаванням натрій-карбоксиметилцелюлози і хлорного заліза дозволяють зменшити витрати агару до 22%, фурцелорану – 35% і агароїду – 40%.

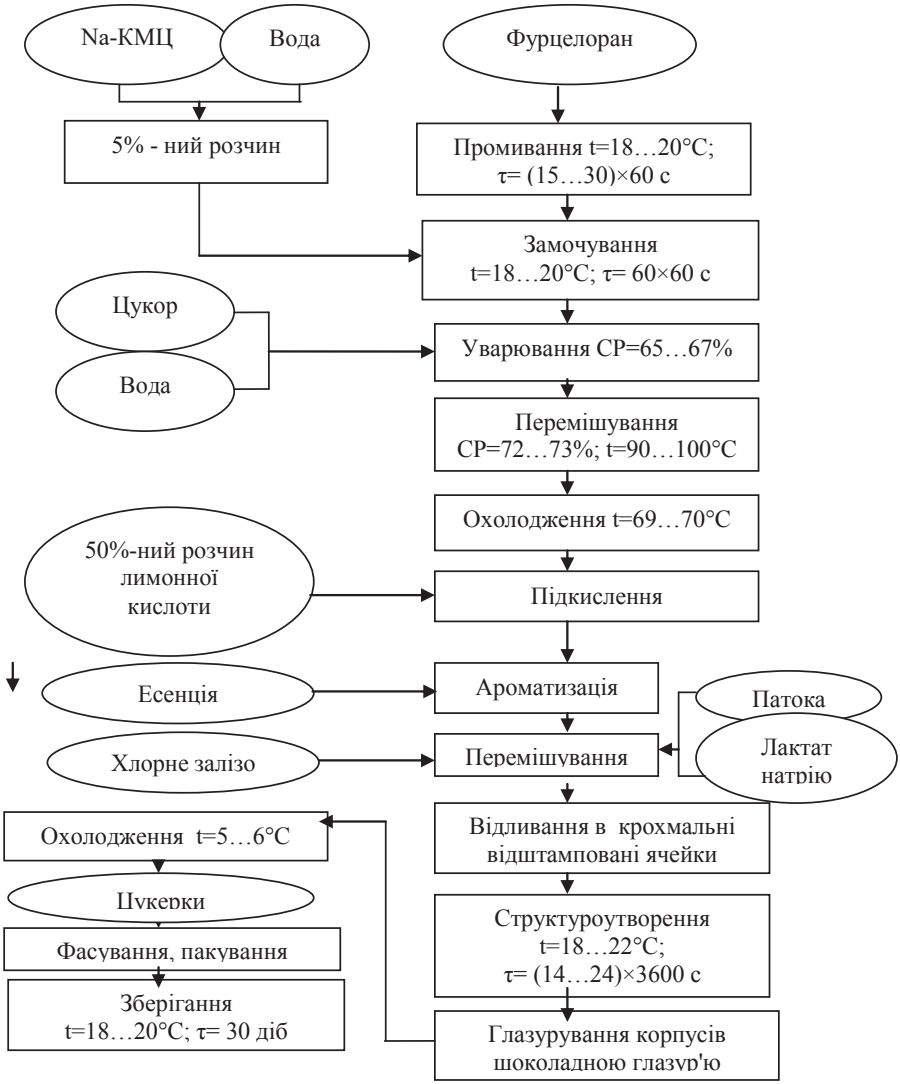

Рисунок 4.8 – Технологічна схема желейних цукерок «Аркадія» на основі фурцелорану з додаванням натрій-карбоксиметилцелюлози і хлорного заліза

4.3.3 Технологія тістечок

В різноманітному асортименті харчових продуктів солодкі страви і кондитерські вироби з пінною структурою користуються особливою популярністю серед споживачів. Однак не дивлячись на високий споживчий попит, фактичне їх виробництво не задовольняє потреби. Невідповідність попиту і пропозиції пояснюється трудоємністю процесу і відсутністю достатньої кількості необхідних інгредієнтів [2].

Традиційний зефір виготовляють шляхом уварювання цукро-агаро-паточного сиропу до вмісту сухих речовин (84…85%). Враховуючи те, що для уварювання сиропу спільно з патокою і структуроутворювачем необхідно технологічну пару і спеціальні парові котли. Запропоновано технологію одержання зефірної маси на основі фруктового повидла. Особливістю розробленої технології є збивання яєчного білка з цукром, повидла і агаро-цукрового сиропу. Зефірну масу, яку отримали з кондитерського мішка фасується в вафельні стаканчики (табл. 4.9). Рецептура зефірної маси для тістечка «Стаканчик вафельний з зефіром» представлено в табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – **Рецептурний склад зефірної маси для тістечка «Стаканчик вафельний з зефіром»**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин	Витрати сировини на 1000 шт. готової продукції, г	
		в натурі	в сухих речовинах
Білок яєчний	12,0	6000,0	720,0
Цукор білий	99,85	3000,0	2995,5
Повидло яблучне	66,0	22000,0	14520,0
Агар	85,0	210,0	178,5
Кислота лимонна	98,0	100,0	98,0
Есенція	-	6,0	-
Гліцерин	100,0	0,6	0,6

Закінчення таблиці 4.9			
1	2	3	4
Всього сировини		31316,0	18333,5
Вихід готової продукції		27,5	17,16
Втрати сухих речовин	7,3		

Вміст сухих речовин в отриманій масі складає 62,7±0,4%, щільність – 565±45 кг/м^3, активна кислотність – pH=5,23±0,03 і радіус пор – 24…128 мкм.

Згідно розробленій технології можна отримати зефірну масу, що розширить асортимент збивних виробів на підприємствах харчування.

Технологічну схему одержання тістечка «Стаканчик вафельний з зефіром» представлено на рис. 4.9.

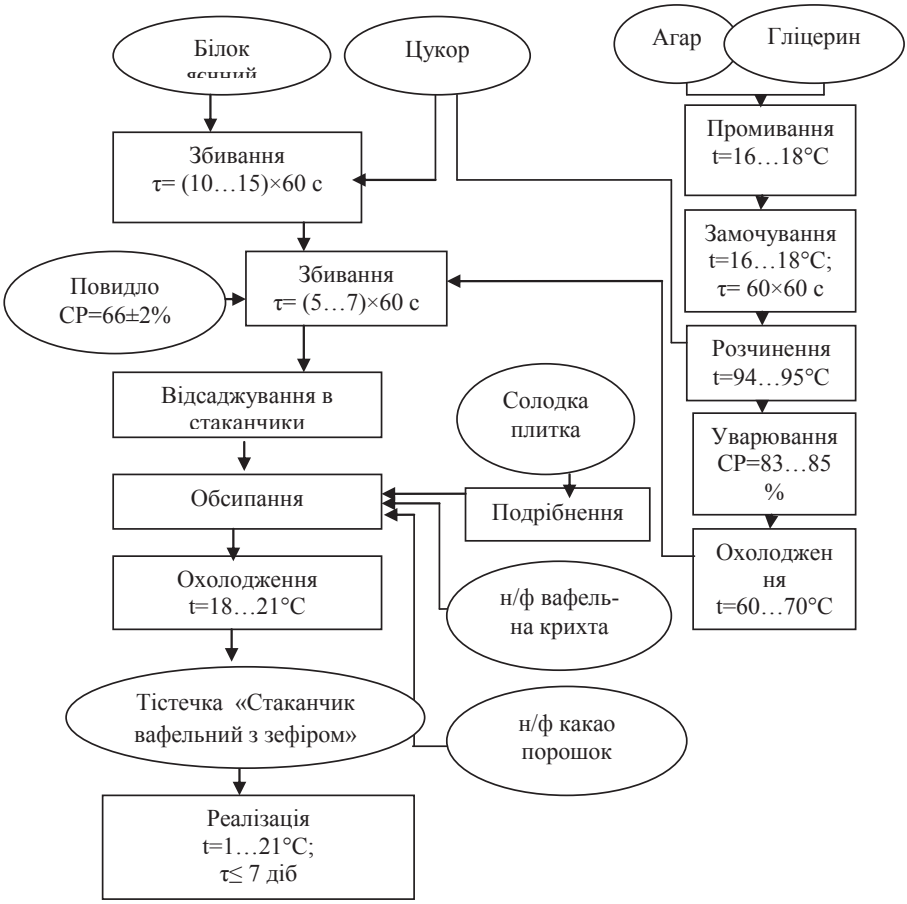

Рисунок 4.9 – Технологічна схема тістечка «Стаканчик вафельний з зефіром»

4.4 Технологія оболонки капсульованого продукту

4.4.1 Технологія оболонки на основі агару

В основу технології аналогу лососевої ікри покладено метод екструзійного мікрокапсулювання із соосних труб по принципу «труба в трубі». Драглеутворювач надходить по зовнішній трубі, а вміст гранул – по внутрішній. Вміст на виході із труби обволікає розчином драгле утворювач в силу їх не змішуваності між собою і потрапляє у вологе середовище (кукурудзяна або соняшникова олія). Вихідний отвір зовнішньої труби закінчується пристроєм , який за рахунок кільцевого гідравлічного удару періодично з заданою частотою розділяють струмінь компонентів каплі. Товщина оболонки гранул легко регулюється шляхом зміни зазору між трубками. Сформовані гранули переміщаються по колонці з олією (формуюче середовище) до повного структуроутворення оболонки і потім відокремлюються.

Установлено, що в'язкість структуроутворювача, який використовується в якості термостійких і прозорих оболонок, що надходить по зовнішній трубі з діаметром 4×10^{-3}м і швидкістю $1{,}0\times10^{-5}$м^3/с повинна бути в межах $4{,}5\times10^{-2}\ldots1{,}0\times10^{-1}$Па×с. оскільки в'язкість структуроутворювача, що використовується при капсулюванні, лімітована, необхідно прийняти вибір драгле утворювача і дослідити його реологічні характеристики. Ураховуючи функціональні властивості фікоколоїдів агар в найбільшій мірі забезпечує необхідні органолептичні показники гранул. Пр. цьому концентрація фікоколоїдів знаходиться на рівні 4%. Подібна зміна в'язкості розчину агару виявилась спритною при отриманні капсульованих гранул.

Так, в'язкість 4% -ного агару с модифікованими добавками (0,1% лактату натрію і 0,3% гліцерину) при 90°С незначно, але вище контрольного зразку. Зниження температури сприяє збільшенню в'язкості і збільшенню Δ S по відношенню до вихідного зразку. При температурі нижче 50°С в'язкість помітно

підвищується, що є позитивним фактором при формуванні желейної оболонки гранул. Подібна зміна в'язкості при одній і тій же температурі, порівняно з контрольним зразком, збільшує швидкість драглеутворення оболонки гранул, що дозволяє зменшити енерговитрати на охолодження формуючого середовища і скоротити витрати фікоколоїдів. Швидке збільшення в'язкості і міцності драглю, що утворився при охолодженні значно скоротить тривалість перебування гранул в охолодженому середовищі. Оптимальні результати капсулювання було досягнуто при температурі агару 70…80°С, при цьому в'язкість не перевищувала 10×10^{-1}Па×с. Відомо, що утворення гранул з заданою товщиною оболонки із драглеподібного розчину, що не змішується з ним в середовищі чисто фізичним процесом і визначається поверхневим натягом на межі розділу формуючого середовища – розчину драглеутворювача, що містять гранули і їх в'язкістю.

Приведені дані по вивченню відносної середньоарифметичної міцності желейної оболонки гранул в залежності від тривалості перебування їх в формуючому середовищі показує, що у зв'язку з структуруванням, що виникає у водному розчині 4%-ного агару за температури 2…18°С механічна міцність оболонок швидко зростає з 0 до 30×10^{3}Па×с, особливо в перші секунди їх перебування в охолодженому середовищі. Значне відхилення відносної середньої міцності спостерігається тільки в початковий період структуроутворення оболонки. Після (5…6)×60 с перебування гранул в олії міцність оболонки не залежить від температури і досягає свого максимального значення, що обумовлене концентрацією.

Відносна середня механічна міцність оболонки гранул після (5…6)×60 с перебування в олії з температурою 2…18°С в середньому складає 96…100% від відносної середньої механічної міцності оболонки гранул тієї ж партії після їх зберігання протягом 22-х годин за температури 4…8°С.

Введення солі органічної кислоти і полі атомного спирту в розчин драгле утворювача дозволяє економити до 30% агару для

отримання желейної оболонки при виробництві ікри білкової червоної.

4.4.2 Технологія оболонки на основі агароїду

Розроблена технологія отримання оболонки гранул аналога ікри лососевих риб вимагає значних витрат агару.

У зв'язку з цим доцільно було вивчити можливість використання агароїду для отримання желейної оболонки гранул.

Як показали попередні експериментальні дослідження використання агароїду в нативному стані для отримання оболонки недоцільно, так як температура плавлення і застигання його драглів низька, що порушує стабільність процесу капсулювання. Збільшення концентрації агароїду в розчині не дозволяє використовувати його у зв'язку з лімітуючою величиною в'язкості. Враховуючи це запропоновано нову технологію отримання оболонки на основі агароїду з якісно зміненими функціональними властивостями. Для цього до фікоколоїду додаються солі органічних кислот і багатоатомні спирти. При виборі концентрації агароїду в розчині була врахована допустима в'язкість для роботи на установці, міцність драглю, температура плавлення і застигання, швидкість структурування і органолептичні показники готового продукту.

Експериментальні дані залежності міцності драглю агароїду від концентрації солей органічних кислот показують, що при значних кількостях добавок максимальне зміцнення спостерігається при вмісту 5…7% їх у фікоколоїді. У випадку присутності ацетату натрію драгі мають найбільшу міцність і досягає 2000 г. Проведені експериментальні дані дозволили встановити, що найбільш раціональною є система, що містить 5% агароїду, 5% оцтовокислого натрію і 0,3% гліцерину.

Технологічну схему виробництва ікри білкової червоної з використанням агароїду для приготування оболонки представлено на рис. 4.11.

Вивчення швидкості структуроутворення показало, що відносна середньоарифметична міцність оболонки гранул на основі агароїду з додаванням істотно вище міцності оболонки, яку отримали на чистому агароїді. Причому необхідної величини міцності оболонки гранул досягає вже через (12…14)×60 с перебування у формуючому середовищі з температурою 12°С, а з температурою 2°С – після (8…10)×60 с, в той час як оболонки гранул на чистому агароїді не досягають і 200 Па×10^2.

Сформовані гранули підлягають відмиванню водою від олії і кулінарній обробці, набрякають і поглинають добавку, що надає смак і запах продукту.

Для виключення процесу дифузії із драглеподібної оболонки солей і спирту було запропоновано додаткову технологічну стадію відмивання гранул від олії розчином повареної солі, яка виключає стикання з водою і тим самим зберігає в драглю інгредієнти.

Відмита оболонка гранул протягом 5×60 с 5% -ним розчином хлористого натрію має температуру плавлення 63°С, а після 20×60 с - 89°С. У випадку збільшення концентрації повареної солі в два рази температура плавлення складає 83°С і 93°С. Відмивання 10%-ним розчином хлористого натрію свідчить, що суміщення двох технологічних процесів (відмивання оболонки і посол гранул) сприяє скороченню технологічної схеми отримання ікри і значному підвищенню температури плавлення оболонки. При цьому в оболонці міститься не більше 5% хлористого натрію.

Дослідження термостійкості за температури 60°С показало, що оболонка, що отримали на основі 5%-ного розчину агароїду не витримує цієї температури протягом 60×60 с. Оболонка, в склад якої входять модифікатори, не змінює форму протягом 180×60 с. відмита від олії 10%-ним розчином повареної солі оболонка володіє термостійкістю не менш 360×60 с за температури 60°С. така термостійкість дозволяє гарантувати збереження цілісності і виключення появи ланця в процесі зберігання готового продукту.

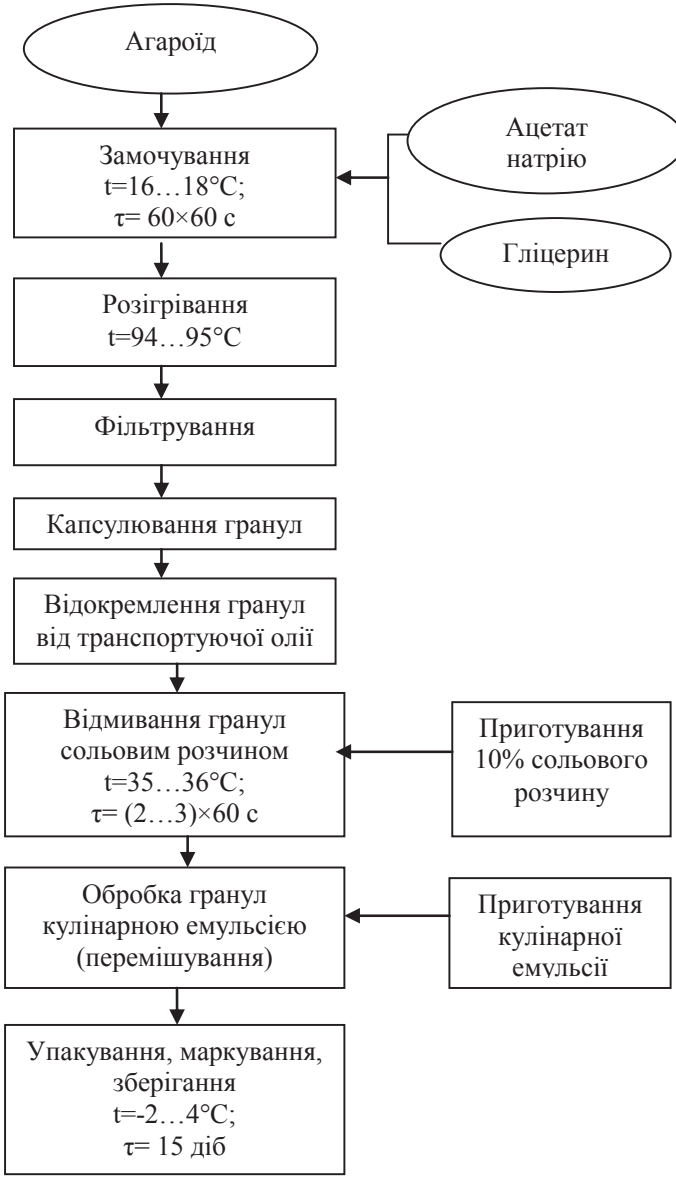

Рисунок 4.10 – Технологічна схема виробництва ікри білкової червоної з використанням агароїду для приготування оболонки

Отримані результати дозволяють стверджувати, що тільки на основі агароїду з якісно зміненими властивостями можна отримати оболонку гранул інки з необхідними структурно-механічними властивостями.

В процесі отримання ікри маса гранул змінюється незначно. Після відмивання 10%-ним розчином повареної солі маса зростає всього на 7 г, а після відокремлення розчину зменшується на 27 г. маса готового продукту збільшується на 23,7% за рахунок емульсії, що додається.

Таким чином, проведені дослідження дозволили розробити технологію термостійкої оболонки для ікри білкової червоної на основі агароїду.

В готовому продукті білка міститься близько 7%, вміст ліпідів досягає 24%, мінеральних речовин – 2,5%. На основі агароїду з якісно зміненими функціональними властивостями розроблено оболонку ікри з необхідними органолептичними і структурно-механічними властивостями.

4.4.3 Технологія оболонки на основі комплексних драглеутворювачів

Запропоновані способи якісної зміни сульфітованих полісахаридів дозволили розробити нову технологію оболонки гранул аналога ікри лососевих видів риб на основі комплексних драглів. Було встановлено, що міцність драглю при спільному введенні солей, як правило, вище ніж при введенні кожної солі окремо. Присутність спирту в таких системах (з двома солями) сприяє підвищенню механічної міцностідраглю.

Максимальною міцністю володіють драглі з концентрацією хлористого натрію в межах 1…2%. Міцність драглю, що містить в своєму складі 3,5% агароїду, 5% ацетату натрію і 0,3% гліцерину, відповідає близько 1700 г. максимально зміцнюється структура при введенні 1,5% хлориду натрію і досягає при цьому 2125 г, що складає 125%. Міцність драглю, який містить5% агароїду, 5%

ацетату натрію і 0,3% гліцерину 1900 г. таким чином, приріст міцності драглю, в якому міститься 3,5% агароїду, при додаванні повареної солі, порівняно з драглем, який містить 5% фікоколоїду, складає 2225 г.

Крім раніше перевірених, було використано ще один модифікатор - $FeCl_3$. Іон III (у вигляді хлористого заліза) в драглях агароїду вносить значні корективи. Встановлено, що найбільш раціональною концентрацією $FeCl_3$ є 0,1…0,3%. При цій кількості добавки міцність драглю зростає з 2300 до 2730 г. Зміцнення структури дозволяє в середньому на 19% також, як і в попередньому випадку, зменшити витрати структуроутворювача.

Швидкість структуроутворення в значній мірі залежить від концентрації драгле утворювача і введених модифікаторів в розчин. Найбільш вигідну позицію займає агароїд з добавками. Після (8…10)×60 с. перебування гранул у формуючому середовищі з температурою 26°С оболонки гранул досягають певної необхідної величини – 258 Па×10^2. Оболонка, яку отримали на основі комплексних драгле утворювачів – агароїду і агару, досягла необхідної міцності при тій же температурі формуючого середовища після (10…12)×60 с, а при використанні агароїду і фурцелорану величина міцності за 12×60 с досягла всього лише 88% по відношенню до міцності оболонки, що приготовлена на агароїді. Отримані результати свідчать про те, що для ведення стабільного процесу капсулювання на основі комплексних драгле утворювачів (агароїду і фурцелорану) температура олії, в якій проходить формування гранул, повинна бути істотно нижче.

Так, при капсулюванні гранул на основі агароїду з добавками і комплексних драглів – агароїд : агар температура формуючого середовища знаходиться на рівні 26 ±2°С, а при отриманні капсул на основі агароїд : фурцелоран вона відповідає 16±2°С. З цього слідує, що в установці для виробництва гранул виключається процес охолодження олії холодоагентом, що подається спеціальним холодильним компресором в рубашку, що формує колонки.

Таким чином, в процесі відмивання 10%-ним розчином хлористого натрію оболонки гранул температура плавлення драглю значно зростає. В більшій мірі це виникає з оболонкою, що отримали на основі агароїду з добавками. Температура плавлення комплексних фікоколоїдів також зростає, однак у меншою мірою.

Вивчення термостійкості оболонки гранул за температури 80°С показало, що капсули видержують при цій температурі протягом (120…150)×60 с не втрачаючи при цьому форму.

Технологічну схему отримання оболонки ікри червоної «Янтарь» на основі комплексних драгле утворювачів представлено на рис. 4.11.

Отже, в процесі отримання продукту об'єм, діаметр, маса, товщина оболонки змінюється незначно. Причому ці показники коливаються в залежності від технологічних стадій. Стикання гранул з водними розчинами приводить до збільшення об'єму, діаметру і маси. А проведений комплекс досліджень дозволив науково обґрунтувати і реалізувати в промислових масштабах технологічний процес отримання ікри червоної «Янтарь».

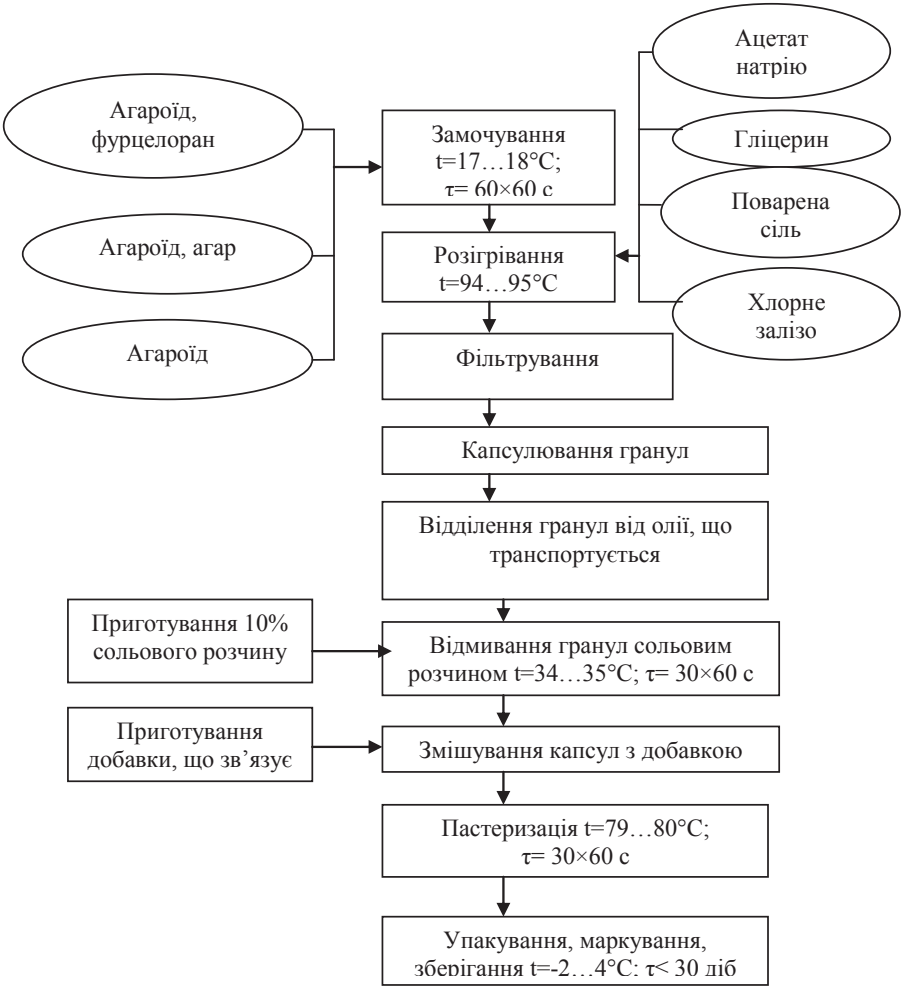

Рисунок 4.11 – Технологічна схема ікри червоної «Янтарь» з використанням комплексних драглеутворювачів для приготування оболонки

4.5 Технологія драглеутворюючої композиції

Запропоновані добавки є нетрадиційною сировиною для підприємств харчування. вони також використовуються в рецептурах в невеликих концентраціях. Зважування і дозування в реальному виробництві є трудомістким процесом. В той час порушення оптимального співвідношення інгредієнтів може привести до зниження того ефекту, що очікується. У зв'язку з цим необхідно визначити рівень підготовки робочого персоналу. Безсумнівно, що найбільш раціонально виготовляти структуроутворювач з якісно зміненими функціональними властивостями у вигляді сухої суміші. для цього змішують драгле утворювач, полі атомний спирт, сіль органічної кислоти або сумісно сіль органічної і неорганічної кислоти, рецептурний склад драглеутворюючих композицій представлено в табл. 4.10-4.14. На рис. 4.12 приведена технологічна схема отримання агарової драгле утворюючої композиції. Послідовність технологічних операцій для отримання драгле утворюючої композиції включає: додаткове промивання драглеутворювача перед його сушінням; перемішування з добавками-модифікаторами, після отримання однорідної суміші; фасування; упакування.

Таблиця 4.10 – **Рецептурний склад агарової драглеутворюючої композиції**

Найменування сировини	**Масова частка сухих речовин**	**Витрати сировини на 100 кг, кг**	
		в натурі	**в сухих речовинах**
Агар	85,0	60,5	55,3
Ацетат натрію	90,0	4,2	3,8
Всього		101,0	94,3
Вихід		100,0	93,4

Таблиця 4.11 – **Рецептурний склад фурцелоранової драглеутворюючої композиції**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин	Витрати сировини на 100 кг, кг	
		в натурі	в сухих речовинах
Фурцелоран	85,0	66,4	56,4
Ацетат натрію	90,0	10,9	9,8
Сорбіт	95,0	23,7	22,5
Всього		101,0	88,7
Вихід		100,0	87,8

Таблиця 4.12 – **Рецептурний склад агароїдної драглеутворюючої композиції**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин	Витрати сировини на 100 кг, кг	
		в натурі	в сухих речовинах
Агароїд	85,0	56,9	48,4
Ацетат натрію	90,0	12,1	10,9
Сорбіт	95,0	32,0	30,4
Всього		101,0	89,7
Вихід		100,0	88,8

Таблиця 4.13 – **Рецептурний склад агароїдної драглеутворюючої композиції**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин	Витрати сировини на 100 кг, кг	
		в натурі	в сухих речовинах
Агароїд	85,0	55,7	47,3
Ацетат натрію	90,0	18,6	16,7
Сорбіт	95,0	18,6	17,7
Хлористий натрій	90,0	8,1	7,3
Всього		101,0	89,0
Вихід		100,0	88,1

Таблиця 4.14 – **Рецептурний склад фурцелоранової драглеутворюючої композиції**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин	Витрати сировини на 100 кг, кг	
		в натурі	в сухих речовинах
Фурцелоран	85,0	64,5	54,8
Ацетат натрію	90,0	14,4	13,0
Сорбіт	95,0	14,4	13,7
Хлористий натрій	90,0	7,7	6,9
Всього		101,0	88,4
Вихід		100,0	87,5

Технологія отримання драглеутворюючої композиції не вимагає вузькоспеціалізованого і коштовного устаткування. Змішування сухих компонентів відбувається у змішувальних машинах періодичної дії. Після чого драглеутворюючу композицію упаковують в паперові мішки.

Умови зберігання традиційних драглеутворювачів можна розширити і на драглеутворюючі композиції, оскільки їх вологість знаходиться межах 15%. Зберігання здійснюється за температури не вище 20°С і відносній вологості повітря не більш 80%.

Таким чином агароїд володіє значною здатністю до утримування кисню. Драглеутворюючі композиції підсилюють цей ефект в розчинах, тобто спостерігається сінергізм їх вливання. Це явище можна пояснити утворенням на поверхні розчинів в'язких плівок, які можуть перешкоджати виходу кисню.

Драглеутворення в розчинах, які містять тільки агароїд, приводить до зниження швидкості виходу кисню. Утворення драглю в присутності ацетату або сорбату супроводжується підвищенням проникнення плівки по відношенню до кисню. При цьому знижується здатність системи до його утримування.

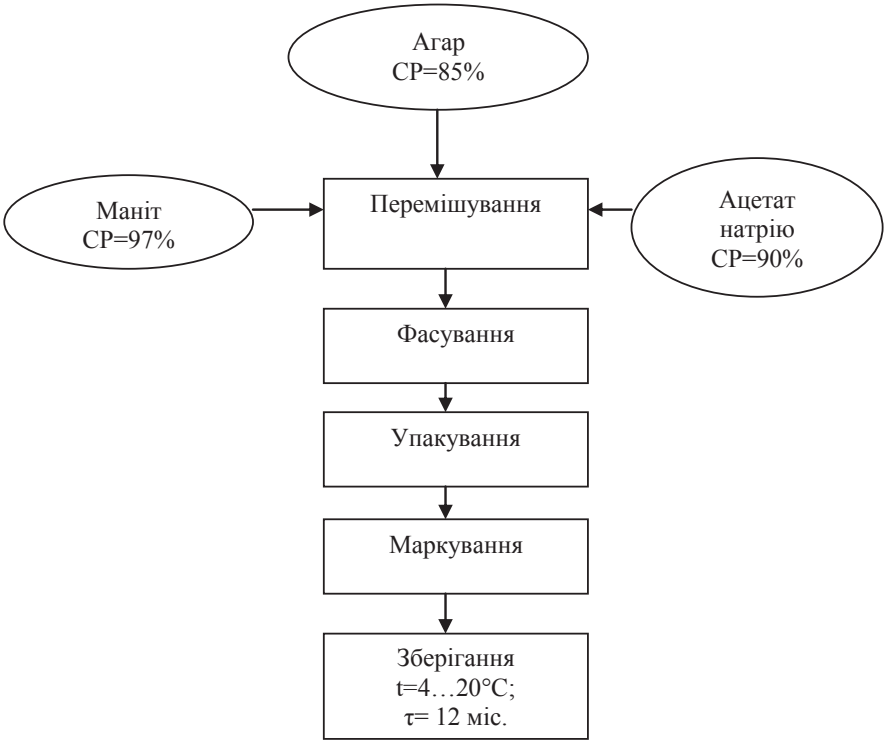

Рисунок 4.12 – Технологічна схема агарової драглеутворюючої композиції

Драглі, що містять спільно солі органічних кислот і багатоатомні спирти, по ступіню утримування кислю практично не відрізняються від контрольного зразку.

Отримані дані свідчать про те, що введення добавки в драгле утворюючі композиції не погіршують якість готової продукції з мікробіологічної точки зору.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Технологии пищевых производств / под ред. А. П. Нечаева. – М. : Колос, 2015. – 768 с.

2. Общая технология отрасли / под ред. Л. В. Пермякова. – К. : Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. Кемерово, 2014. – 79 с.

15. Домарецький В. Н. Загальні технології харчових виробництв / В. Н. Домарецький, П. В. Шиян, М. М. Калакура. – К. : Університет «Україна», 2015. – 814 с.

5. Сборник основных рецептур сахаристых кондитерских изделий. – СПб. : ГИОРД, 2014. – 182 с.

6. Технология кондитерских изделий / под общей ред. С. Я. Корячкина. – М. : Троицкий мост, 2017. – 400 с.

Наукове видання

ПЕРЦЕВОЙ Федір Всеволодович
ЛАДИКА Володимир Іванович
ОМЕЛЬЧЕНКО Світлана Борисівна
ШУЛЬГА Оксана Сергіївна
ГУРСЬКИЙ Петро Васильович

ТЕХНОЛОГІЯ ЖЕЛЕЙНОЇ ПРОДУКЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ СТРУКТУРОУТВОРЮВАЧІВ РІЗНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Монографія

Видається в авторській редакції

Підписано до друку __.__.2021.
Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Папір офсетний. Гарнітура Times.
Ум. друк. арк. 7,6.
Тираж 300 прим.

Надруковано у друкарні ТОВ «Діса плюс»
61111 , Харків, шосе Салтівське буд.154
Тел. (057)768-03-15, e-mail: disadruk@gmail.com
Свід.суб.вид.справи ДК № 4047 від 15.04.2011
Адреса виробництва:
61000 Харків Ващенковський в'їзд 16

Для нотаток