

Н.Г. Гринченко
О.О. Гринченко
П.П. Пивоваров
М.І. Погожих

**НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВФАБРИКАТІВ
НА ОСНОВІ МОЛОЧНОЇ СИРОВИНИ,
ОДЕРЖАНИХ ШЛЯХОМ РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ
ЛАКТОКАЛЬЦІЮ**
Монографія

**ТОМ 1.
РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА МОЛОЧНИХ
ПРОДУКТІВ**

Харків

2023

Міністерство освіти і науки України
Державний біотехнологічний університет

Н.Г. Гринченко
О.О. Гринченко
П.П. Пивоваров
М.І. Погожих

**НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВФАБРИКАТІВ
НА ОСНОВІ МОЛОЧНОЇ СИРОВИНИ,
ОДЕРЖАНИХ ШЛЯХОМ РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ
ЛАКТОКАЛЬЦІЮ**
Монографія

**ТОМ 1.
РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА МОЛОЧНИХ
ПРОДУКТІВ**

Харків
ДБТУ
2023

УДК 637.13:637.146.3]:001.891]](02.064)

Н 34

Авторський колектив:

Н. Г. Гринченко, О. О. Гринченко, П. П. Пивоваров, М.І. Погожих

Рецензенти:

д-р техн. наук, проф., професор кафедри технології і організації
ресторанного господарства Державного торговельно-економічного
університету *Юдіна Т.І.*

д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри технології жирів та продуктів бродіння
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут» *П.О. Некрасов*

Рекомендовано до видання вченою радою ДБТУ, протокол №__ від __.03.2023 р.

Наукове обґрунтування технологій напівфабрикатів на основі молочної сировини, одержаних шляхом реалізації потенціалу лактокальцію. Том 1. Розробка теоретичної моделі інтенсифікації технологічних процесів виробництва молочних продуктів : монографія / Н.Г. Гринченко, О.О. Гринченко, П.П. Пивоваров, М.І. Погожих. – Харків : ДБТУ, 2023. –97 с.

У монографії надано узагальнену інформацію щодо термодинамічних аспектів реалізації потенціалів харчових систем крізь призму сучасних уявлень про перетворення основних складових молока як поліфазної системи. Висвітлено теоретичні передумови активації та накопичення потенціалу лактокальцію в технологічному потоці переробки молочної сировини, викладено теоретичне дослідження та феноменологічну модель динамічної рівноваги міцелярного та іонного лактокальцію у складі технологічного рідкого середовища «молоко», обґрунтовано модель утворення альгінат-кальцієвих комплексів як передумову створення технології структурованих сфероподібних напівфабрикатів; розроблено інноваційний задум напівфабрикатів.

Монографія може бути корисна науковим працівників, здобувачам вищої освіти, що навчаються за спеціальністю 181 «Харчові технології», здобувачам PhD, а також працівникам закладів ресторанного господарства та харчової промисловості.

УДК 637.13:637.146.3]:001.891

© Гринченко Н. Г., Гринченко О. О.,
Пивоваров П. П., Погожих М.І., 2023
© Державний біотехнологічний
університет, 2023

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 5 |
| ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ | 6 |
| ВСТУП | 8 |
| РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ ВИНИКНЕННЯ ТА РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ ЛАКТОКАЛЬЦІЮ | 10 |
| 1.1 Теоретичні та практичні основи стійкості харчових дисперсних систем. Термодинамічні аспекти реалізації потенціалів харчових систем | 10 |
| 1.2 Сучасні уявлення про склад, структуру та властивості основних складових молока як поліфазної системи, їх зміни в технологічному потоці | 17 |
| 1.3 Роль лактокальцію у формуванні технологічних властивостей молочної сировини, шляхи регулювання його вмісту та стану | 26 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО РОЗРОБКИ ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ | 33 |
| РОЗДІЛ 3 ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВФАБРИКАТІВ НА ОСНОВІ МОЛОЧНОЇ СИРОВИНИ, ОДЕРЖАНИХ ШЛЯХОМ РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ ЛАКТОКАЛЬЦІЮ | 35 |
| 3.1 Теоретичні передумови виникнення потенціалу лактокальцію в технологічному потоці переробки молочної сировини | 35 |
| 3.2 Теоретичне дослідження та феноменологічна модель динамічної рівноваги міцелярного та іонного лактокальцію у складі технологічного рідкого середовища «молоко» | 47 |
| 3.3 Кінетика утворення альгінат-лактокальцієвих комплексів як передумова обґрунтування параметрів технологічного процесу одержання структурованих сфероподібних напівфабрикатів | 60 |
| 3.4 Інноваційний задум технологій напівфабрикатів на основі молочної сировини, одержаних шляхом реалізації потенціалу лактокальцію | 73 |
| ВИСНОВКИ | 78 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 80 |

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

| | |
|----------------------------------|--|
| ЗРГ | – заклади ресторанного господарства |
| ККФК | – казеїнаткальційфосфатний комплекс |
| МЗ | – молоко знежирене |
| НД | – нормативна документація |
| ССС | – склад сольової системи |
| ТРС | – технологічне рідке середовище |
| ТРС _м | – технологічне рідке середовище «молоко» |
| ТРС _с | – технологічне рідке середовище «сироватка» |
| ТРС _{сум} | – технологічне рідке середовище «суміш молоко – сироватка» |
| AlgNa | – альгінат натрію |
| B2B | – Business to business («бізнес для бізнесу») |
| B2C | – Business to consumer («бізнес для споживача») |
| Ca ²⁺ _{Lact} | – іони лактокальцію, іонний лактокальцій |
| GRAS | – Generally Recognized As Safe (визнані безпечними) |

ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

- Технологічне рідке середовище (TRC) – молоко сире, сироватка, суміш молоко – сироватка й інша сировина та її суміші, технологічні показники яких оцінюють за наявністю в них потенціалу (хімічного, термодинамічного, технологічного та ін.)
- Технологічне рідке середовище «молоко» (TRC_м)* – молоко, технологічні показники якого оцінюють за наявністю в ньому потенціалу, який не враховується під час його оцінювання як сировини, зокрема хімічного потенціалу солей та електролітів, лактози, потенціалу щодо стабілізації його колоїдного стану та керованого впливу на нього
- Потенціал (загальноприйняте трактування) – сукупність властивостей, накопичених системою під час її утворення, що характеризує систему з точки зору використання наявних властивостей, являючи собою єдність стійкого та мінливого станів. Потенціал містить у собі як «потенції» елементи майбутнього розвитку системи.
- Технологічний потенціал – сукупність технологічних властивостей харчової сировини, технологій виробництва та способів їх реалізації під час перетворення сировини в продукцію з визначеними споживними властивостями, необхідну для задоволення потреб суспільства.
- TRC_м з регульованим складом сольової системи / TRC_м декальцифіковане – молоко, одержане з молока знежиреного шляхом сорбції іонного лактокальцію речовиною-модифікатором (альгінатом натрію).
- Лактокальцій (Ca_{Lac})* – кальцій як мінеральний елемент, який входить до складу виключно молочної сировини, продуктів молочних та кисломолочних і не вноситься додатково у вигляді харчових чи дієтичних добавок.
- Маскон – структурна одиниця (елемент) певної речовини системи, що характеризується природньою чи штучно створеною нерівноважною надлишковою аномальною концентрацією маси, заряду, потенціалу тощо відносно інших елементів системи
- «Відкрита» система – система, яка взаємодіє з навколишнім середовищем у будь-якому аспекті – енергетичному, матеріальному та ін., а також має здатність пристосовуватися до змін у зовнішньому

«Напівзакрита» система – середовищі та повинна робити це для того, щоб продовжити своє існування.

– система, частково ізольована від зовнішнього середовища, елементи якої взаємодіють тільки один з одним, не маючи контактів із зовнішнім середовищем.

**Примітка:* У роботі поряд з нововведеними визначеннями предметів дослідження (ТРС «молоко», ТРС «сироватка», лактокальцій), використовуються й загальноприйняті, близькі їм за змістовним навантаженням. Зокрема, на етапі теоретичного обґрунтування технологій напівфабрикатів, розробки феноменологічних моделей введено та використовується визначення «технологічне рідке середовище «молоко»», «технологічне рідке середовище «сироватка»», які в рецептурному складі, технологічних схемах позначається (з огляду на товарознавчі характеристики) як молоко знежирене, сироватка молочна.

У роботі під час посилання на інформаційні джерела переважно використовується визначення «кальцій», в той час як у авторській інтерпретації використовується визначення «лактокальцій».

ВСТУП

В умовах сьогодення один із шляхів задоволення попиту споживачів на якісні та корисні харчові продукти полягає в поєднанні традиційних технологічних підходів з новітніми науково-технічними досягненнями. Не є виключенням і науково-практичний напрям з переробки молока у готові харчові продукти та напівфабрикати, який ґрунтується на фундаментальних та прикладних дослідженнях молокопереробної галузі.

У натуральному вигляді молоко являє собою систему, якій притаманні властивості рідини (щільність, в'язкість) як суцільного середовища. В той же час молоко – суміш багатьох компонентів органічної та неорганічної природи, які знаходяться в ньому як індивідуальні хімічні сполуки та структурні елементи. Це обумовлює фактично всі основні технологічні властивості молока – термостійкість, здатність до згортання, коагуляційна стійкість та інші.

Стосовно розуміння значення молока у життєдіяльності людини є багато концептуальних поглядів, але в більшості випадках вони зводяться до наступних. По-перше, молоко є фізіологічною рідиною, і його природне призначення полягає в забезпеченні поживними речовинами новонароджених. Доведено, що материнське молоко містить біологічно активні речовини, володіє високою харчовою цінністю, імунологічними та бактерицидними властивостями.

По-друге, молоко є товарним продуктом з визначеними поживними властивостями. З огляду на це, молоко використовується для задоволення фізіологічних потреб організму людини в основних поживних речовинах, зокрема, білку, жирах, вуглеводах, мінеральних речовинах та вітамінах. Технологічний процес виробництва молока як харчового продукту передбачає вплив на нього різних видів обробки (механічної, термічної), що певною мірою корегує його властивості. При цьому підвищуються його органолептичні властивості, корегується харчова та енергетична цінність, модифікується хімічний склад. Однак, за підвищення споживчих характеристик одночасно спостерігається зниження його біологічно активних та імунологічних властивостей.

По-третє, молоко є вихідною сировиною для одержання широкого асортименту харчових продуктів під час його перероблення – напоїв кисломолочних, кефіру та йогуртів, сметани, сиру кисломолочного, сирів, вершків, молока сухого, продуктів, що володіють пробіотичними властивостями, а також функціональних молочних продуктів. Саме під час перероблення молока у цільові продукти застосовують різноманітні способи технологічного впливу, які призводять до суттєвого корегування складу та властивостей молока як технологічної системи.

Виходячи з означених фактів, в усіх трьох випадках молоко є продуктом, який використовують для досягнення певних фізіологічних або технологічних цілей. Однак, якщо в першому випадку вплив на склад молока є небажаним та

забороненим, то в другому та третьому – має місце перманентне упровадження інновацій.

Молоко є поліфазною дисперсною системою, складові якої представлено як індивідуальними хімічними сполуками, так й структурними елементами у вигляді агломерованих часток чи істинного розчину речовин. Перетворення молока у харчову продукцію супроводжується чисельними механічними, тепловими, енергетичними впливами, які суттєво впливають на властивості готової продукції. У складній за станом, складом, структурою системі, якою є молоко, лактокальцій є одним із елементів, роль якого, з одного боку, не дооцінено, а, з іншого, – не висвітлено повною мірою. З урахуванням зазначеного доцільно висвітлити теоретичні та практичні основи виникнення та реалізації потенціалів лактокальцію крізь призму основних положень стійкості харчових дисперсних систем, сучасних уявлень про перетворення основних складових молока як поліфазної системи у технологічному потоці виробництва харчової продукції, інновацій в технологіях напівфабрикатів на основі молочної сировини та кулінарної продукції на їх основі.

Актуальність досліджень полягає у встановленні відповідних залежностей та розробці спрямованих керуваних впливів, що дозволяє створювати технологічні умови, здатні як забезпечувати стабільність молока в технологічному потоці, так і інтенсифікувати процеси одержання кисломолочних продуктів.

1 ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ ВИНИКНЕННЯ ТА РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ ЛАКТОКАЛЬЦІЮ

1.1 Теоретичні та практичні основи стійкості харчових дисперсних систем. Термодинамічні аспекти реалізації потенціалів харчових систем

Різноманіття харчової сировини, готової харчової продукції та технологічних процесів її виробництва визначають необхідність розгляду харчових систем як об'єктів технологій з урахуванням того, що між технологічними процесами існує багато спільного як за однотипності властивостей систем, так і за характером технологічних впливів. Більшість харчової продукції являє собою дисперсні системи, що складаються з двох або більше фаз, які в технологічному потоці здатні самочинно або під дією технологічних чинників взаємодіяти або не взаємодіяти одна з одною, що визначає умови та закономірності їх одержання. Для вивчення та опису термодинамічно нестабільного стану харчових дисперсних систем використовують основні теоретичні положення стійкості дисперсних систем, які знайшли розвиток в роботах Dickinson E. [1], Horne D. S [2], Dalgleish D. G. [3], Ребіндера П. О. [4], Дерягина Б. В. [4], професора Щукіна Е. А. [5] та представників їх шкіл, прикладні дослідження набули розвитку в роботах Урьєва Н. Б. [7, 8], Галейсника М. А. [9], Гуляєва-Зайцева З. С. [10], Горбатової К. К. [11], Зубченко А. В. [12], Пивоварова П. П. [13], Гринченко О. О. [14], Горальчука А. Б. [15] та інш.

Дисперсні системи складаються із дисперсійного середовища та дисперсних фаз (одна чи більше), розміри частинок яких коливаються у широких межах. За кінетичними властивостями фази розрізняють некогерентні (вільнодисперсні) та когерентні (зв'язанодисперсні) системи, які різняться між собою рухливістю частинок дисперсної фази по відношенню до дисперсійного середовища [16–18]. Відповідно [16, 18–21] дисперсні системи класифікують за ступенем дисперсності (молекулярно-дисперсні, колоїдно-дисперсні, високодисперсні, грубодисперсні), ступенем однорідності (монодисперсна, полідисперсна), агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища (рідка, твердоподібна, газоподібна), інтенсивністю молекулярних взаємодій на межі поділу фаз (ліофільні та ліофобні).

Дисперсні частки високо- та колоїдно-дисперсних систем внаслідок малих розмірів частинок і наявної поверхневої енергії мають надлишок вільної енергії. Оскільки всі мимовільно протікаючі процеси супроводжуються втратою енергії, можливо очікувати, що в дисперсних системах буде відбуватися укрупнення частинок, тобто зменшення загальної поверхні, й як наслідок, зменшення вільної поверхневої енергії. Стабільність природних дисперсних систем засновано на існуванні енергетичного бар'єру між

дисперсними частинками, виникнення якого можливо за різних причин: однойменного електричного заряду поверхні частинок, що викликає електростатичне відштовхування частинок, що зближуються; наявності амфифільного поверхневого шару як проміжної фази між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем; просторового обмеження.

Згідно [22] під стійкістю дисперсних систем розуміють сталість у часі їх стану та основних властивостей: рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища та характеру взаємодії між частинками. Розрізняють такі види стійкості дисперсних систем:

- фазова – стійкість до розшарування, за якої виникає система з іншої чисельної концентрації частинок, що здатна співіснувати з вихідною;

- стійкість дисперсного складу – стійкість по відношенню до зміни дисперсності, незмінність розподілу частинок за розмірами (така стійкість зазвичай неможлива для систем з однокомпонентною дисперсною фазою);

- агрегативна – стійкість, яка визначається здатністю дисперсних систем протидіяти злипанню частинок. Взаємодія та злипання твердих частинок призводить до утворення агрегатів, в результаті відбувається укрупнення частинок, структура дисперсної фази змінюється, агрегати набувають властивості осаджуватись чи спливати.

У роботах [17, 20–23] зазначено, що чинники агрегативної стійкості дисперсних систем поділяються на термодинамічні та кінетичні. До термодинамічних належать електростатичний – зумовлений електростатичними силами відштовхування, які зростають у разі збільшення потенціалу поверхні частинок та особливо електрокінетичного потенціалу; адсорбційно-сольватний – призводить до зменшення міжфазного натягу та знижує енергію Гіббса поверхні розподілу; ентропійний – діє у високодисперсних системах, частинки дисперсної фази яких беруть участь у броунівському русі, що сприяє рівномірному розподілу частинок в об'ємі системи. До кінетичних чинників стійкості, які знижують швидкість агрегації частинок дисперсної фази, належать структурно-механічний – виникає при утворенні на поверхні частинок захисних шарів (плівок), які мають пружність та механічну міцність; гідродинамічний – викликано зміною в'язкості середовища, щільності дисперсної фази та дисперсійного середовища.

На структурні елементи тонко- та колоїдно-дисперсних систем впливає броунівський рух молекул (тепловий рух) та сили гравітації. За умов, коли теплова енергія менша енергетичного бар'єра (енергія відштовхування), агрегації не відбувається. Коли ж частинки стикаються й починають діяти сили тяжіння Ван-дер-Ваальса, має місце агрегація з утворенням більших за розміром частинок. Відповідно до [24] розрізняють три типи агрегації: флокуляція (агрегація дисперсних частинок за збереження їх індивідуальних структур), утворення кластерів (агрегатів дисперсних частинок з більшою

силою зчеплення), агломерація (утворення агломератів (грудочок, гранул, пластівців), які здатні до коалесценції (агрегація дисперсних частинок, що супроводжується втратою індивідуальних структур та утворенням нових, більш крупних частинок). Флокуляція та коалесценція відбуваються не у всіх дисперсних системах, тому розрізняють флокуляційно-стабільні та коалесцентно-стабільні системи. У флокуляційно-стабільних дисперсіях між дисперсними частинками переважають сили відштовхування, тому відстань між частинками достатньо велика порівняно з їх розмірами.

Коалесцентно-стабільні дисперсні системи відрізняються від коалесцентно-нестабільних також тим, що для руйнування структури необхідно відносно невеликі витрати енергії [25, 26].

Розгляд типових операцій, які реалізуються в технологічних процесах виробництва харчової продукції, дозволяє констатувати, що інтенсивність протікання фізико-хімічних процесів, ступінь реалізації функціонально-технологічних властивостей рецептурних компонентів, технологічна стабільність істотно залежать від величини діючої (активної) поверхні складових харчової дисперсної системи. Особливо великий вплив цього чинника в умовах протікання дифузійних та масообмінних процесів, що супроводжують або завершують різноманітні хімічні та фазові перетворення, зокрема розчинення, коагуляцію, структуроутворення та інші.

Більшість харчових продуктів являють собою багатокомпонентні системи, що містять макро- та мікрочастинки, здатні в ході технологічного потоку спонтанно або під дією технологічних чинників взаємодіяти або не взаємодіяти одна з одною. Важливим під час розробки нової харчової продукції є прогнозування поведінки окремих складових харчових систем, що може бути здійснено з використанням термодинамічних методів опису технологічних процесів та оцінки потенціалу харчових продуктів [9, 14, 27, 28].

Системи, що складаються з великої кількості частинок або тіл, які взаємодіють або не взаємодіють між собою, називають макроскопічними або термодинамічними [14, 28, 29]. Для їх опису користуються так званими параметрами стану та функціями стану, які мають сенс тільки для всієї системи в цілому, бо справедливі у разі виникнення умов рівноважного стану за всіма властивостями системи. Той факт, що одним із завдань під час створення напівфабрикатів є реалізація потенціалу окремих складових молочної сировини, зокрема, лактокальцію, дає підстави для використання основних законів термодинаміки під час обґрунтування та розробки нових технологій.

Для термодинамічного опису нерівноважних процесів, характерних для харчової продукції, вводять поняття термодинамічних потенціалів.

Найпоширенішим є термодинамічний потенціал Гіббса (G), який ще називають енергією Гіббса або вільною ентальпією [14, 28, 30]:

$$G = H - T \cdot S = F + p \cdot V = U + p \cdot V - T \cdot S, \quad (1.1)$$

де H – ентальпія, Дж; S – ентропія, Дж/К; F – вільна енергія (ізохорно–ізотермічний потенціал, енергія Гельмгольца), Дж; U – внутрішня енергія, Дж; p – тиск, Па; V – об’єм, м³; T – абсолютна температура, К.

Для визначення інтенсивних властивостей системи визначають хімічний потенціал μ_γ компонента γ в суміші, що складається з k речовин як окремі похідні за числом молей від термодинамічних потенціалів:

$$\mu_\gamma = -T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \nu_\gamma} \right)_{UV \nu_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_\gamma} \right)_{Tp \nu_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu_\gamma} \right)_{TV \nu_k}. \quad (1.2)$$

Цим потенціалом зазвичай користуються під час дослідження масообмінних процесів, хімічних реакцій, седиментаційно-дифузійної рівноваги, що мають місце в технології харчових продуктів. Хімічний потенціал змінюється не тільки на межі двох різних речовин, але й на межі розподілу однієї й тієї ж речовини, що знаходиться в різному агрегатному або фізичному стані [14, 28, 30]. Виходячи з поняття μ , повний диференціал ентропії системи (екстенсивної властивості) визначається відомим рівнянням Гіббса:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} \cdot dV - \sum_k \nu_k \cdot \frac{\mu_k}{T} \cdot d\nu_k \quad (1.3)$$

де ν_k – стехіометричний коефіцієнт речовини в хімічній реакції.

Зміну ентропії може бути представлено у вигляді суми її притоку з зовнішнього середовища dS_e та другого доданка dS_i , що характеризує незворотні процеси, які відбуваються всередині системи в одиниці її об’єму:

$$dS = dS_e + dS_i. \quad (1.4)$$

При цьому згідно з другим законом термодинаміки

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (1.5)$$

де dQ – кількість теплоти, наданої одиниці об’єму системи за температури T та зумовленої першим законом термодинаміки:

$$dQ = dU + p \cdot dV. \quad (1.6)$$

Наслідком ізолювання системи за потоками енергії та маси є факт, що ентропія всередині системи не змінюється (для оборотних процесів) або зростає (для незворотних процесів):

$$dS = dS_i \geq 0. \quad (1.7)$$

Слід зазначити, що взаємний вплив необоротних процесів можливий лише тоді, коли ці процеси відбуваються в одних і тих же ділянках макросистеми, при цьому нерівність (1.7) обов'язково виконується. Тому для оцінки процесів будь-яку ізолювану систему можна розбити на взаємодіючі між собою внутрішні підсистеми, для яких викладене виконується.

Згідно з постулатом І. Пригожина [31–35], не тільки сумарний приріст ентропії, який обумовлено внутрішніми незворотними процесами є позитивним, але й у кожній частині всередині координатного простору незворотні процеси йдуть у такому напрямі, де відбувається позитивне прирощення ентропії, або в умовах відсутності теплоперенесення між частинками системи $T_I = T_{II} = T$, $T\beta_i > 0$ – можна визначати напрям реакцій, потоків енергії, маси та ін.

У загальному випадку будь-яка термодинамічна сила може викликати будь-який потік, у тому числі градієнт температур може викликати потік речовини. Між потоками та рушійними силами в лінійній області нерівноважної термодинаміки застосовують таке співвідношення:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \cdot X_k; \quad I_i = \sum_{k=1}^m L_{ik} \cdot Y_k, \quad (1.8)$$

де L_{ik} – феноменологічні коефіцієнти.

Феноменологічні коефіцієнти задовольняють співвідношенням взаємності Онзагера, які для загального випадку можна записати у вигляді:

$$\left. \begin{aligned} L_{ik}^{(\alpha\alpha)} &= L_{ki}^{(\alpha\alpha)} & (i, k = 1, 2, \dots, n), \\ L_{ik}^{(\alpha\gamma)} &= -L_{ki}^{(\gamma\alpha)} & (i = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, m), \\ L_{ik}^{(\gamma\gamma)} &= L_{ki}^{(\gamma\gamma)} & (i, k = 1, 2, \dots, m) \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

Рівняння (1.8), яке називають термодинамічним рівнянням руху, та (1.9) дозволяють описати процеси переносу в системі, що знаходиться поблизу рівноваги, та дають можливість визначити всі термодинамічні сили, які приводять до виникнення ентропії. В роботах [28, 36, 37] визначено ці співвідношення, використовуючи постулат про мікроскопічної оборотності процесів та лінійний зв'язок між швидкістю загасання флуктуацій $\frac{d\alpha_i}{d\tau}$ екстенсивного параметра A_i та величиною флуктуації α_i . Хоча в такій

інтерпретації теорія справедлива лише для систем, близьких до рівноваги, вона дозволяє проаналізувати поведінку потоків та рушійних сил у системі при стаціонарних станах. Так, в роботах [28, 30, 34] доведено, що якщо на систему діє i – термодинамічних сил, але тільки j з них підтримуються постійними за рахунок взаємодії з навколишнім середовищем, то в стані з мінімальним виробленням ентропії, потоки з $i = j+1 \dots n$ зникають. Такий стан називають стаціонарним j -го порядку. Якщо ж через зовнішні флуктуації якась сила X_p , що не належить j , отримала приріст δX_p , то виникає потік J_p , що прагне компенсувати зовнішню флуктуацію, та зменшити приріст градієнта відповідного параметра (принцип Ле Шательє-Брауна). Для термодинамічних систем стійкість стаціонарних станів з мінімумом виробництва ентропії описується рівнянням

$$\frac{d\beta}{d\tau} \leq 0. \quad (1.10)$$

Нерівність (1.10) називають критерієм фізичної еволюції макроскопічної системи. Вона свідчить про те, що яким би не був зовнішній вплив, що виводить систему зі стану з мінімумом вироблення ентропії, відгук системи завжди спрямований так, що з плином часу система буде еволюціонувати в новий стаціонарний стан, в якому зміна потоку ентропії буде менше початкової.

Слід зазначити, що термодинаміка як наука вивчає можливість, напрями та межі мимовільного протікання різних процесів та дозволяє встановити стан рівноваги в заданих умовах. Згідно з класичними визначеннями рівноважним називається такий термодинамічний стан системи, який не змінюється в часі, причому сталість стану не обумовлено протіканням будь-яких зовнішніх процесів. Існують різні види рівноважних станів, найважливіший з них – стійка рівновага. Рівноважний стан зберігається в часі не внаслідок відсутності або припинення процесів, а внаслідок протікання їх одночасно в двох напрямках з однаковою швидкістю, що є причиною збереження системи без змін у часі.

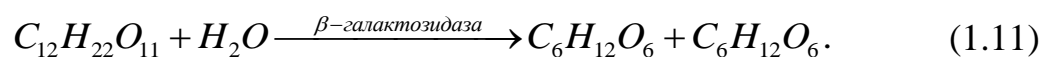
Поряд з поняттям «стан рівноваги» в термодинаміці використовують поняття «різний ступінь стійкості стану рівноваги». Стан, який характеризується невеликою, відносною стійкістю, називають метастабільним.

Дослідження термодинамічних та кінетичних параметрів, які висвітлено в роботі [21], дозволяють зрозуміти, що являє собою стабільний та метастабільний стан. Так, відносно стабільний стан молока як технологічної системи можна пояснити, виходячи з наступних міркувань:

- хімічні реакції, що протікають у молоці, урівноважують одна одну та знаходяться у термодинамічній рівновазі: $\Delta G=0$. Константи рівноваги в діапазоні температур 10...40 °С практично не залежать від температури;
- перебіг таких термодинамічно вигідних реакцій, як гліколіз, протеоліз та ліполіз в даному діапазоні температур ускладнено;
- енергії активації за температури 40 °С недостатньо для того, щоб запустити ці термодинамічно вигідні процеси.

Будь-яке надходження енергії з зовнішнього середовища буде сприяти відхиленню від термодинамічної рівноваги, що в результаті взаємозв'язку з іншими видами рівноваги ініціюватиме протікання реакцій, що впливають на стан та якість молока. Пусковими механізмами процесів з низькою енергією активації, що призводять до корегування стану молока, є зміна рН, дія ферментів та мікроорганізмів, з високою енергією активації – підвищення температури.

Мікроорганізми використовують хімічну енергію харчових речовин молока для своєї життєдіяльності, продукують β -галактозидазу (лактазу) та подібні до неї ферменти, проти яких лактоза, як субстрат, не має захисту. За присутності β -галактозидазу енергія активації гідролізу лактози значно знижується, й чинник, що перешкоджає гідролізу, зникає. За цих умов відбувається мимовільний гідроліз лактози з утворенням глюкози і галактози, який у загальному виді описується рівнянням:



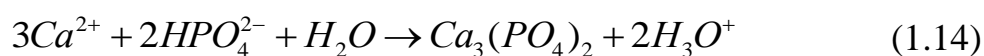
Продукти гідролізу піддаються подальшому ферментативному розщепленню до молочної кислоти:



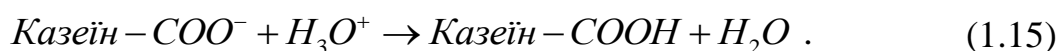
Внаслідок дисоціації молочної кислоти встановлюється нова рівновага, що призводить до зниження рН у молоці:



Результатом цього є зсув всіх інших видів рівноваги, що залежать від рН. Так, рівновага між колоїдним фосфатом кальцію та іонним зсувається в бік утворення іонного кальцію.



Одночасно відбувається зниження поверхневого заряду міцел казеїну.



Внаслідок вищезначеного відбувається відщеплення колоїдного фосфату кальцію від міцел з утворенням субміцел. Часткове зниження заряду поверхні міцел та зміна структури субміцел призводять до їх агломерації з утворенням поперечних зв'язків, а це – до утворення гелю або пластівців та зміні колоїдного стану [38–40].

Результати, які одержують під час термодинамічних та кінетичних розрахунків, можливо лише умовно переносити на реальні технологічні системи. Вищезначене твердження є справедливим й для молока, для якого за впливу технологічних чинників спостерігається підвищення енергії багатьох компонентів за одночасно перебігу безлічі різноманітних реакцій.

Слід зазначити, що основні теоретичні положення стійкості дисперсних систем дозволили створити фізико-хімічні основи технології кондитерських виробів, молочних продуктів, крохмалю та цукристих речовин й цілеспрямовано регулювати властивості кінцевої продукції, забезпечуючи її технологічну стабільність у часі. На жаль, у науковій літературі та інших інформаційних джерелах досліджень, в яких молочна сировина та її перетворення в технологічному потоці виробництва готової продукції розглядалися як носій потенціалів (хімічних, термодинамічних, технологічних та ін.), не виявлено. На погляд автора, використання основних теоретичних положень стійкості дисперсних систем поряд з термодинамічними аспектами реалізації їх потенціалів є основоположними, на яких базується обґрунтування та розробка напівфабрикатів на основі молочної сировини.

1.2 Сучасні уявлення про склад, структуру та властивості основних складових молока як поліфазної системи, їх зміни в технологічному потоці

Молоко є джерелом речовин, що забезпечують організм енергією, виконують пластичні та захисні функції, у достатній кількості та легкозасвоюваній формі згідно з фізіологічною потребою [21, 41–44].

Цінність молока з технологічної точки зору визначають ті складові частини, які впливають на якість та вихід продукції. Так, молоко складається із суміші багатьох компонентів неорганічної та органічної природи, при цьому органічні сполуки за кількістю переважають [45–48]. За колоїдним станом молоко являє собою природню емульсію, яка складається із диспергованих жирових кульок та молочної плазми як дисперсійного середовища [21, 41, 44, 48]. У свою чергу молочна плазма є колоїдним розчином молочного білка та колоїдного фосфату кальцію у водному розчині істинно розчинних складових частин молока [21, 41, 50, 51]. Наявність дисперсних фаз та їх взаємна дія

обумовлюють фізико-хімічні властивості молока. Так, від наявності та складу всіх фаз залежить його густина, кислотність та окислювально-відновлювальний потенціал; колоїдні фаза визначає в'язкість та поверхневий натяг; молекулярна та іонно-дисперсна фази – осмотичний тиск, зниження температури замерзання, електропровідність.

У літературних джерелах [21, 41, 52] науковці вказують, що у молоці як складній поліфазній системі між трьома фазами (емульсійна, колоїдно-дисперсна та молекулярно-дисперсна) встановлюється взаємовпливаючі один на одного рівноваги, які в свою чергу впливають на рівноваги, що діють всередині фаз (рис. 1.1). Слід відзначити, що стабільність молока як системи не завжди можна забезпечити за рахунок стабільності одного з її структурних елементів, оскільки їх вплив на систему в цілому не завжди є зрозумілим та прогнозованим. Дестабілізація однієї фази може відбитися на стані іншої фази, жодну дисперсну фазу неможливо роздивлятися окремо від інших.

Рівноважні взаємодії між фазами та всередині них обумовлюють складну структуру молока і його відношення до хімічних, фізичних та біологічних дій під час технологічної обробки. За твердженням авторів [21, 41, 53, 54] найбільш чутливими до технологічних та біохімічних дій є рівноважні взаємодії між колоїдною системою та істинним розчином. Кожне зрушення зв'язаних між собою рівноважних співвідношень (вирази 1.16...1.17) викликає ймовірність дестабілізації колоїдних фаз та руйнування поліфазної системи – розділення молока на окремі складові.

$$\text{(дисперсність казеїнових міцел)} f(\text{іонна сила молочної сироватки}) \quad (1.16)$$

$$\text{(колоїдний фосфат кальцію)} f(\text{значення рН}) \quad (1.17)$$

$$\text{(колоїдний фосфат кальцію)} f(\text{іонний кальцій та фосфат}) \quad (1.18)$$

$$([\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_x / [\text{CaHPO}_4]_x) f(\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}) \quad (1.19)$$

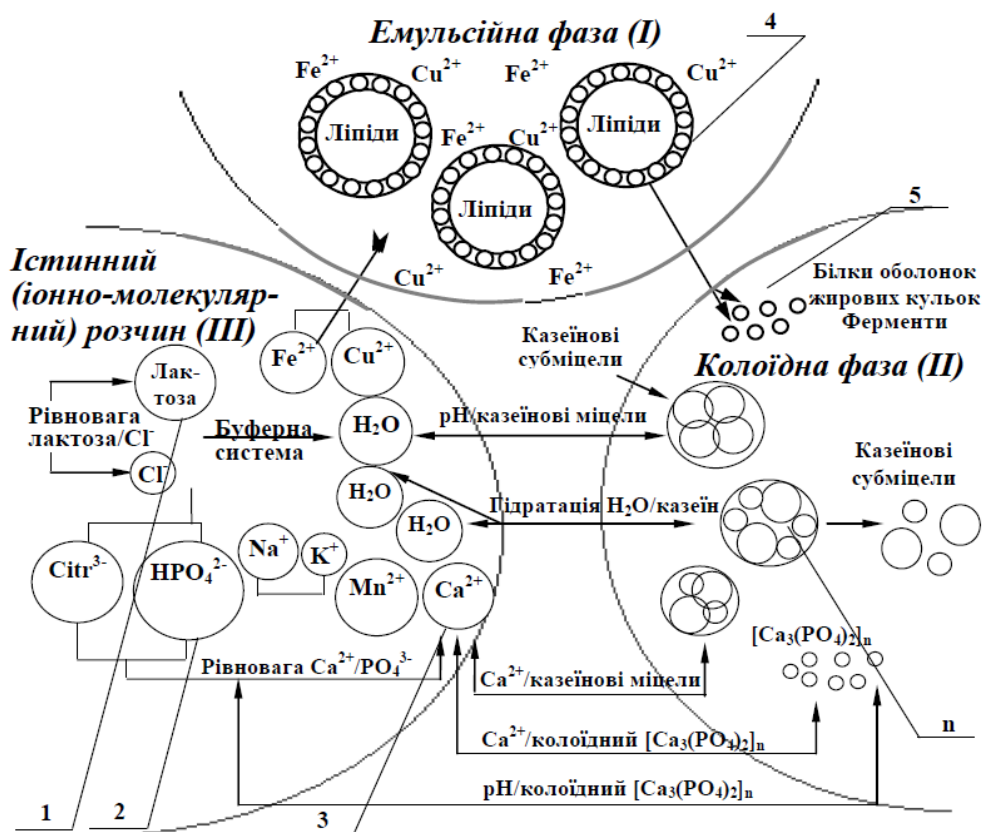


Рис. 1.1. Модель поліфазної системи молока з визначенням рівноважних підсистем та взаємозв'язку між ними [38]: I, II, III – підсистеми; 1, 2, 3...n – структурні елементи підсистем [21]

Колоїдно-дисперсні частинки молока характеризується різними розмірами та структурою, можуть бути як органічними, так й неорганічними. Неорганічні колоїдні частинки складаються найчастіше із асоційованих іонів і виникають в перенасичених розчинах; неорганічні колоїди представлено переважно гідрофосфатом кальцію, фосфатом кальцію, цитратом кальцію, які знаходяться у рівноважному стані з іонами. У вигляді істинного чи іонного та молекулярно-дисперсного розчину в молоці містяться солі кальцію, натрію, калію, магнію, молочний цукор, а також водорозчинні вітаміни, небілкові азотисті речовини, органічні кислоти, альдегіди [53]. У колоїдно-дисперсному стані в молоці знаходяться сироваткові білки, казеїн та більша частина фосфатів кальцію. Сироваткові білки молока представлено окремими макромолекулами, а також димерами та полімерами [21, 41, 44].

На підставі аналізу результатів багаторічних досліджень запропоновано загальноприйняту в даний час номенклатуру білків молока [50, 51, 52, 55, 56]. Основною фракцією молока є фракція казеїну, вміст якої коливається за різними джерелами [21, 41, 44, 47], в межах 78...85 %. Масова частка сироваткових білків складає 15...20 %. Казеїн та сироваткові білки не є гомогенними, складаються з

різних фракцій, які можна розділити за електрофоретичною рухливістю та розчинністю в різних речовинах й за різної температури.

Казеїни (множина віддзеркалює різnorodність речовин) є фосфопротеїдами, які містять у своєму складі фосфор, зв'язаний з амінокислотою серином. Вперше казеїни відкрито Браконнотом (1830 р.), виділено як основну фракцію молочних білків Хеммерстеном (1883 р.), їх неоднорідність та розділення на три основні фракції (α -, β - та κ -казеїни) доведено Меландеру (1939 р.) [21, 57–59]. Науковий інтерес представляють розмір та склад (табл. 1.1) казеїнових міцел, що за думкою вчених [21, 41, 47, 60–63] впливає на технологічні властивості молока.

Таблиця 1.1

Фракційний та мінеральний склад казеїнових міцел [63]

| Компонент міцели | Вміст, г/100г |
|------------------------|---------------|
| α_{s1} –казеїни | 33,0 |
| α_{s2} -казеїни | 11,0 |
| β -казеїни | 33,0 |
| κ -казеїни | 11,0 |
| γ -казеїни | 4,0 |
| Кальцій | 2,9 |
| Магній | 0,1 |
| Цитрат | 0,5 |
| Неорганічний фосфат | 4,3 |

З даних, наведених у табл. 1.1, видно, що до складу міцел казеїну входять кальцій та фосфат, які згідно з [63] визначають розмір міцел та їх стабільність. Іншими вченими [21, 57–60] встановлено присутність у міцелах казеїну 65,0% кальцію, 45,0% неорганічного фосфору, 35,0% магнію та 10,0% цитратів від загального вмісту у молоці.

Казеїни у нативному вигляді на 95% знаходяться у вигляді казеїнових міцел чи асоціацій субодиниць (казеїнових субміцел), які являють собою комплекси мономірних молекул казеїну. Властивості казеїнових міцел визначаються властивостями мономірних первинних α_{s1} -, α_{s2} -, β - та κ -казеїнів, яким притаманні такі властивості: їх основу складає нерозгалужений пептидний ланцюг з відносно невеликою молярною масою (19 000...24 000 г/моль), всі казеїни містять фосфатні залишки, етерифіковані з гідроксильною групою серину, внаслідок наявності фосфосерильних груп казеїни характеризуються високою здатністю зв'язувати кальцій та магній, за знижених значень рН молока їх поверхня має від'ємний заряд, казеїни здатні до асоціації [64, 65].

За даними [21, 64–68] діаметр казеїнових міцел коливається від 20 нм до 300 нм. Залежно від розмірів казеїнових міцел до їх складу входять приблизно від 100 до 300 000 молекул казеїну. Співвідношення маси фракцій казеїну $\alpha_{s1}:\alpha_{s2}:\beta:k$ в міцелах в середньому складає 3,0:0,8:3,0:1,0 та залишається відносно сталим, тоді як вміст солей піддається сильним коливанням. Казеїнові міцели мають рихлу структуру та, знаходячись у гідратованому стані, майже наполовину складаються з води, що виражається в їх об'ємності: кожний грам білка займає 4,4 см³ та утримує 3,7 г води.

Фракції казеїну здатні до взаємодії, їм притаманна схильність до асоціювання (агрегування) білків. У водних розчинах за наявності кальцію мономери фракцій утворюють асоціати різних форм та розмірів. При цьому вони взаємодіють не лише між собою, але й один з одним. Асоціація казеїнів залежить від температури, рН та іонної сили молока [69, 70].

Одним із дискусійних питань серед науковців є тип моделей казеїнових міцел, жодний з яких не може вважатися повністю доведеним. Протягом останніх 50 років запропоновано різні моделі структури міцел казеїну [71–76], основними з яких є:

- модель покритого ядра (може бути представлено як окремий випадок моделей внутрішньої структури або субміцел), яка передбачає нерівномірний розподіл фракцій казеїну на поверхні та у середині міцели [77–80];

- модель внутрішньої структури, де казеїнові фракції рівномірно розміщені в міцелі, що можуть утворювати структури, які регулярно повторюються [45...49] (описує специфічні взаємодії між казеїнами, розглядає міцелу як пористу сітку білків) [77–80];

- субміцелярна модель (включає моделі, в яких субодиниці ідентичні або мають різний склад) [81–83].

Недоліком цих структур є відсутність пояснення відомих властивостей казеїнових міцел. Зокрема, стабілізуюча дія к-казеїну; пряма залежність розмірів міцел від вмісту колоїдного фосфату кальцію й зворотна залежність розмірів міцел від вмісту к-казеїну; високий ступінь гідратації молекул казеїну; зворотна зміна властивостей міцел при видаленні колоїдного фосфату кальцію; розпад міцел під дією дезінтегруючих агентів (сечовини, додецилсульфату натрію, етанолу, ацетону); вихід окремих фракцій казеїну з міцели при низьких температурах; зміна в'язкості під дією протеолітичних ферментів [38].

В основі більшості запропонованих моделей лежить субміцелярний принцип побудови міцели [62, 66, 81–83], яку схематично представлено на рис. 1.2. Першою моделлю субміцелярної будови міцел є модель, яку розроблено Morr [84]; модель Schmidt [85] та інші моделі цього типу можна розглядати як її модифікації. Науковці припускають, що казеїнові міцели складаються з щільно упакованих субміцел, побудованих за типом ядро-

оболонка. Передбачається, що субміцели мають гідрофобне ядро та гідрофільну поверхню, основними видами взаємодій є взаємодії між протеїнами або за допомогою кальцій-фосфатних містків (нанокластери колоїдного фосфату кальцію).

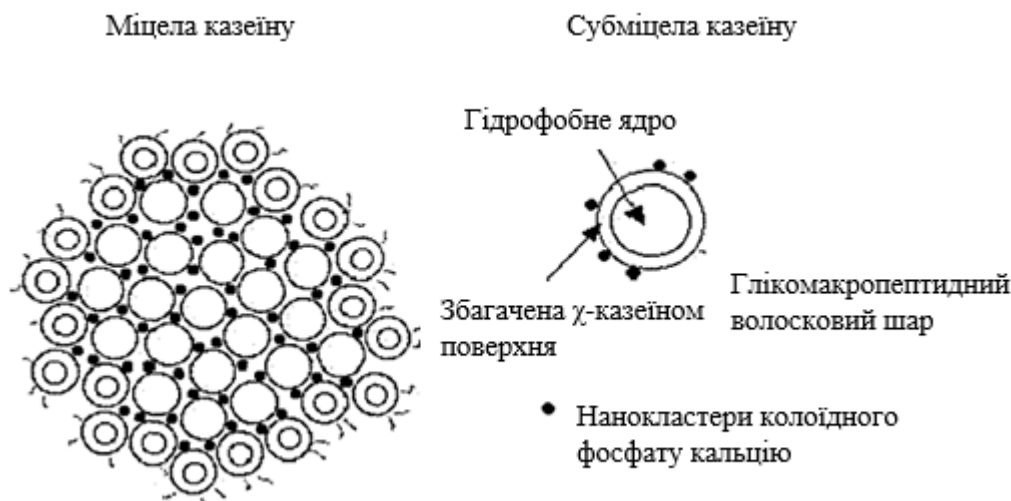


Рис. 1.2. Узагальнена субміцелярна модель міцели казеїну [62, 66]

Зовнішня поверхня міцел є дифузійною, оскільки протеїнові ланцюги (які представляють собою гідрофільні ділянки поліпептидних ланцюгів κ-казеїну, що містять глікомакропептиди і, можливо, гідрофільні N-кінцеві ділянки β-казеїну) поширюються на 5...10 нм в навколишнє середовище, утворюючи так званий «волосковий шар», що перешкоджає тісному зближенню міцел (субміцелярна модель, запропонована Walstra [86] в 1990 році).

Разом з тим встановлено, що при формуванні субміцели гідрофобні ділянки фракцій казеїну зосереджуються в її центрі, а на поверхні знаходяться гідрофільні ділянки κ-казеїну та фосфатні групи α_{s1} , α_{s2} - і β-казеїну, за рахунок яких формується негативний поверхневий заряд.

З огляду на існуючі технології переробки молока, з одного боку, та зміну його складу та властивостей як поліфазної дисперсної системи, з іншого боку, доцільно висвітлити зміни колоїдної фази молока, стабільність якої поряд з іншими чинниками залежить від іонної сили істинного розчину у взаємозв'язку зі складом сольової системи. Розуміння механізмів перетворень та чинників, які впливають на них, є дієвим інструментом управління технологічними процесами.

Залежно від зовнішнього впливу золь білків молока може коагулювати з утворенням гелю чи з появою пластівців, які випадають в осад. За відсутності будь-якого механічного впливу золь переходить у гель [21, 87, 88]. За своїми механічними властивостями гелі займають проміжне положення між рідинами та твердими речовинами. За структурою їх поділяють на гелі з полімерною

сіткою (сітчастою структурою) й гелі, які утворюються внаслідок агрегації колоїдних частинок. Молочні гелі відносяться до агрегаційних гелей або коагелей [87, 88].

В молоці гелі утворюються тільки з казеїнових міцел, а також у висококонцентрованих білкових розчинах із сироваткових білків та неміцелярного казеїну. Гелеутворення передбачає зникнення електростатичного потенціалу, який обумовлює відштовхування казеїнових міцел. Залежно від способу його подолання або усунення розрізняють декілька можливих способів утворення гелю, з яких технологічне значення мають кислотне та сичужне гелеутворення. В результаті зміни нативного стану казеїнових частинок і їх взаємної орієнтації утворюється тривимірний каркас гелю, який за формою нагадує стільники, порожнини яких заповнено молочною сироваткою. Гелі вміщують вологу у пустотах, капілярах, а також у складі гідратованих частинок [89–91].

Стан гелю, який одержано з молока, має вирішальне значення для виготовлення високоякісних молочних продуктів; зокрема, виробництво сирів сичужних та сиру кисломолочного ґрунтується на утворенні молочних гелів й залежить від їх властивостей. Кислотні гелі виникають за поступового зниження значення рН в результаті утворення молочної кислоти як продукту біохімічних реакцій. Зі зниженням значення рН рівновага дисоціації карбоксильних груп, що знаходяться на поверхні казеїнових міцел, зсувається в бік утворення недисоційованих форм, що викликає зменшення поверхневого заряду, й, тим самим, зменшення розміру гідратної оболонки. При збільшенні концентрації H^+ колоїдний фосфат кальцію в міцелах розщеплюється до іонного кальцію, що дифундує із міцел. Перехід колоїдного фосфату кальцію в іонний стан відбувається зі зменшенням електростатичної гідрофобної взаємодії, що призводить до часткового розпаду казеїнових міцел на субміцели. Зміна структур казеїнових міцел призводить до повторного формування міцел з новою орієнтацією казеїнових субміцел. Вони асоціюються під впливом Ван-дер-Ваальсових сил, гідрофобної взаємодії та водневих зв'язків, утворюють субміцели, які заповнюють весь об'єм молока [21, 92–98].

Коагуляція, на відміну від гелеутворення, означає повне руйнування колоїдної системи. Це проявляється в істотному укрупненні колоїдних часток, які спочатку знаходяться в зваженому стані, а потім під дією сили тяжіння утворюють осад у вигляді пластівців. Коагуляція відбувається за наявності наступних умов: зниження електричного заряду частинок і пов'язаних з цим зменшенням електрокінетичного потенціалу, суттєвого зменшення гідратної оболонки [99–100].

У молочній промисловості використовують такі механізми коагуляції, як сичужна, кислотна, кислотно-сичужна, термокислотна та термокальцієва, суть яких розглянуто в [11, 42, 44, 66, 89, 100, 102–113].

Найбільш поширеним видом кислотної коагуляції казеїну є зміна колоїдного стану молока під дією молочної кислоти, що утворюється в результаті молочнокислого бродіння. Цей процес широко використовується в технології виробництва кисломолочних продуктів і технічного казеїну. При повільному наростанні кислотності в казеїнових міцелах відбуваються зміни, основними з яких є вихід з міцел міцелярного фосфату кальцію та розчинення його в сироватці й зниження поверхневого заряду міцели до нуля [66, 67].

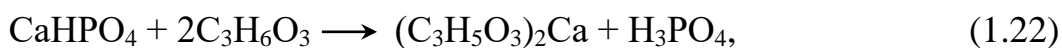
Дослідженням [104, 105] із застосуванням кінетико-реологічного методу встановлено, що процес структуроутворення за кислотної коагуляції білків молока складається з чотирьох стадій: індукційний період, стадія флокуляції (масової або явної коагуляції), стадія метастабільної рівноваги (ущільнення згустку), стадія синерезису. У роботах [115–119] зазначено, що індукційна стадія кислотної коагуляції здійснюється в два етапи: на першому етапі – від казеїнаткальційфосфатного комплексу (ККФК) відщеплюється кальцій, а на другому – зменшується буферна ємність молока й рН доводиться до ізоелектричної точки, в якій відбувається коагуляція казеїну.

Сутність кислотної коагуляції казеїну полягає у втраті заряду його частинками при наближенні рН до ізоелектричної точки казеїну і зниженні потенціалу відштовхування між частинками [44, 120, 121]. Механізм дії іонів водню за кислотної коагуляції полягає в тому, що вони зрушують рівновагу між дисоційованими карбоксильними групами й кислотними групами фосфорної кислоти казеїну та іонами водню в бік недисоційованих карбоксильних і фосфатних груп:



Тобто іони водню внаслідок особливого механізму пересування легко проникають в гідратну оболонку і нерухомий шар протіонів, що призводить до зменшення заряду карбоксильних і фосфатних залишків. За цих умов відбувається дестабілізація колоїдного стану золю міцел казеїну за рахунок зміни співвідношення сил міжмолекулярного тяжіння й електростатичного відштовхування. Під дією сил тяжіння, які переважають у даному випадку, частки, що зіштовхуються між собою, з'єднуються одна з одною, утворюючи більш великі агрегати. За певної концентрації іонів водню в середовищі число негативних зарядів на колоїдних частинках стає рівним числу позитивних, тобто настає ізоелектричний стан, відбуваються конформаційні зміни макромолекул білка і вони втрачають свою розчинність.

З підвищенням концентрації іонів водню порушується структура ККФК за рахунок відщеплення від нього фосфату кальцію й органічного кальцію – структурних елементів комплексу – та їх переходу в розчинну форму [11, 115]. Крім того, під дією молочної кислоти відбувається перехід фосфатів і цитратів кальцію, що знаходяться в плазмі, у більш розчинні лактати кальцію:



Наслідком цих процесів є дестабілізація міцел казеїну, зміни їх дисперсності та пригнічення буферної ємності молока. Процес гелеутворення під час кислотній коагуляції молока, а також структурно-механічні та синеретичні властивості одержуваних згустків, залежать від складу та властивостей молока, бактеріальних заквасок, температури перебігу процесу, режимів обробки згустку, тривалості процесів й ряду інших чинників. На швидкість кислотної коагуляції та щільність згустку впливає вміст сухих речовин та казеїну в молоці. Чим їх більше, тим активніше відбувається коагуляція молока: зі зменшенням вмісту казеїну в молоці зменшується в'язкість і міцність згустку, внаслідок чого є погіршення виділення з нього сироватки [112–117, 122].

У формуванні структури кислотних згустків певну роль можуть відігравати сироваткові білки, денатуровані в результаті високотемпературної теплової обробки чи внесені до молока у вигляді різноманітних білкових концентратів. Перші можуть приймати безпосередню участь у формуванні білкового каркасу та знижати пористість й швидкість самочинного синерезису згустку за деякого підвищення ступеня синерезису під дією зовнішніх напруг. Другі можуть механічно захоплюватися згустком та забивати пори для виходу сироватки. Чим вищим буде вміст казеїна, тим більша кількість внесених сироваткових білків буде захоплено згустком [123–124].

Зрозуміло, що з урахуванням широкого асортименту харчової продукції, яка виробляється з молока, характер фізичних, фізико-хімічних та колоїдних перетворень є значно ширшим, ніж це висвітлено в даному підрозділі. Одним із питань, яке потребує дослідження, є визначення ролі лактокальцію та його потенціалу з огляду на корегування технологічних властивостей харчових систем.

1.3 Роль лактокальцію у формуванні технологічних властивостей молочної сировини, шляхи регулювання його вмісту та стану

Розуміння процесів, які мають місце під час переробки молока, неможливо без визначення ролі кальцію як його складової. Кальцій в казеїнових міцелах міститься в двох формах: органічний, який приєднаний до фосфатних та карбоксильних груп казеїну, та неорганічний, який входить до складу колоїдного фосфату та цитрату кальцію. За даними [125–127] вміст кальцію в 1 літрі молока коливається в межах 1,20...1,25 г. До 22 % кальцію молока пов'язано з казеїном, решту становлять солі-фосфати, цитрати, сульфати, бікарбонати, хлориди та інші.

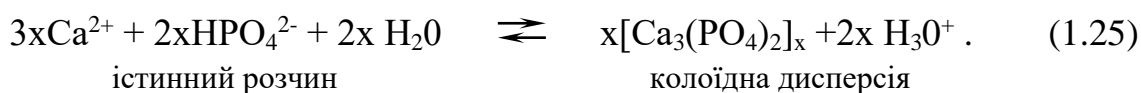
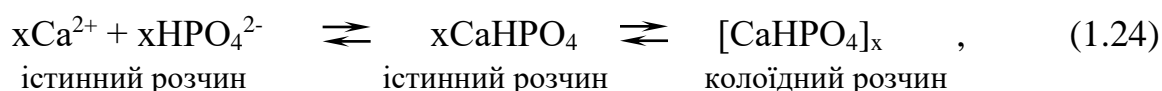
Під час теплової обробки (пастеризації) баланс між розчинними і нерозчинними формами зсувається в бік нерозчинних солей фосфату кальцію, що веде до нестачі іонного кальцію і розчинних форм фосфату кальцію [128]. Іонний кальцій може виконувати роль дестабілізатора білків без нагрівання, коли незалежно від зовнішніх причин випадає в осад казеїн. Необхідна концентрація хлориду кальцію становить близько 4,65 ммоль/л для молока, для казеїнатнатрієвих розчинів – від 7 ммоль/л до 16 ммоль/л. Найбільш схильні до дії CaCl_2 α_s - та β -казеїни, а це близько 75 % казеїну молока, κ -казеїн (близько 15 %) навпаки, проявляє стабільність. Додаткове внесення кальцію може сприяти осадженню неабсорбованого казеїну з водної фази [129, 130]. В роботах [126–130] зазначено, що збільшення концентрації іонів кальцію у молоці призводить до підвищення ступеня агрегації білків та швидкості коагуляційних процесів.

Узагальнюючи дані [131–139], слід зазначити, що механізм впливу іонів кальцію на міцели казеїну до кінця не виявлено. Вчені схильні припускати комбінований вплив декількох специфічних механізмів: зарядова дестабілізація (зв'язані іони кальцію зменшують сумарний негативний заряд на адсорбованих білкових міцелах), дестабілізація (зв'язані іони кальцію згладжують поверхню шару адсорбованої води), флокуляція (іони кальцію зв'язують фосфосеринові залишки білкових молекул різних міцел), електростатичне відштовхування (не зв'язані іони кальцію в подвійному електричному шарі маскують взаємодії типу заряд-заряд).

Колоїдно-дисперсна фаза є найбільш чутливою з усіх фаз молока до зрушення рівноваги у сольовій системі. З огляду на дослідження вчених [140–160] встановлено, що сольова система загалом та кальцій, зокрема, має велике значення для стабільності колоїдної фази в технологічних процесах переробки молока. Так, якісні та кількісні зміни кальцію призводять до зміни колоїдної фази молока, де кальцій входить до складу казеїнових міцел, та казеїнаткальційфосфатного комплексу (ККФК), й відіграє мостикоутворюючу функцію між міцелами казеїну. З огляду на вищевказане доцільно

цілеспрямоване регулювання складу сольової системи, що є підґрунтям для удосконалення існуючих технологічних процесів та створення харчової продукції з новими споживними властивостями.

Аналіз літературних даних [142–160] вказує на важливу роль кальцію у забезпеченні термодинамічної рівноваги молока як сировини за умов його знаходження як у складі казеїнових міцел, так і у вигляді неорганічних колоїдів та іонів, де останні знаходяться у певній рівновазі (1.24, 1.25). При нагріванні рівновага зміщується у бік утворення колоїдних компонентів, при зниженні рН – у бік збільшення кількості іонного кальцію [21].



В літературних джерелах [21 41, 156] обговорюється, що стабільність колоїдної фази молока залежить від іонної сили, що визначається складом сольової системи. Дослідження вказують на те, що іони калію, натрію, хлориду, а також сульфат (як аніон сильної кислоти) присутні у молоці як гідратовані іони. Рухливість частини калію та натрію стримується тим, що вони електростатично притягуються негативно зарядженою поверхнею казеїнів як противоіони. У літературних джерелах [21] наведено множину форм розчинності та їх взаємозв'язку. Так, кальцій у молоці присутній у формі: іон \rightarrow рівноважний іонний стан $\text{Ca}^{2+}\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow$ розчинний сольовий комплекс \rightarrow цитрат кальцію \rightarrow колоїдно-розчинний комплекс $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_x \rightarrow$ казеїнат кальцію у складі макромолекул \rightarrow зв'язуюча складова казеїнової міцели $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ (колоїдний фосфат кальцію).

Сольова рівновага молока об'єднує рівновагу дисоціації істинно розчинних складових частин, а також рівновагу між істинно розчинним та колоїдним станом, зв'язані між собою рівноваги забезпечують стабільність поліфазної системи молока. Зрушення одного із співвідношень рівноваги призводить до зміщення інших рівноваг, що може призвести до дестабілізації всіх структурних елементів.

В роботах [161–169] досліджено вплив рН на ζ -потенціал та зміну стану міцел казеїну. Визначено, що зниження рН сприяє зменшенню поверхневого заряду та обумовлює зменшення ζ -потенціалу, який при зниженні рН до 5,2 дорівнює 0, надалі спостерігається підвищення ζ -потенціалу в інтервалі рН 5,2...5,0, а потім його зниження (рис. 1.3). З даних, приведених на рис. 1.3, та на основі аналізу літературних джерел [21, 155, 167–169] встановлено, що при

зниженні рН колоїдний фосфат кальцію в міцелах розпадається до іонів, що дифундують із міцел та посилюють іонну силу.

Науковці зазначають [21, 146], що розміри міцел за цих умов збільшуються, що призводить до утворення більш крупних агрегатів, внаслідок чого знижується термостабільність молока. Вищевказаний показник (теплова стабільність, термостійкість, теплостійкість) є важливим з точки зору використання молока як сировини у виробництві харчової продукції. Згідно дослідження вчених [21, 146, 149, 151, 160] термостабільність залежить від сольової рівноваги, де за підвищеного вмісту іонів кальцію відбувається їх приєднання до казеїнкальційфосфатного комплексу. При цьому зміни, що відбуваються, призводять до зменшення від'ємного заряду казеїнових часточок, при нагріванні вони агрегують та коагулюють.

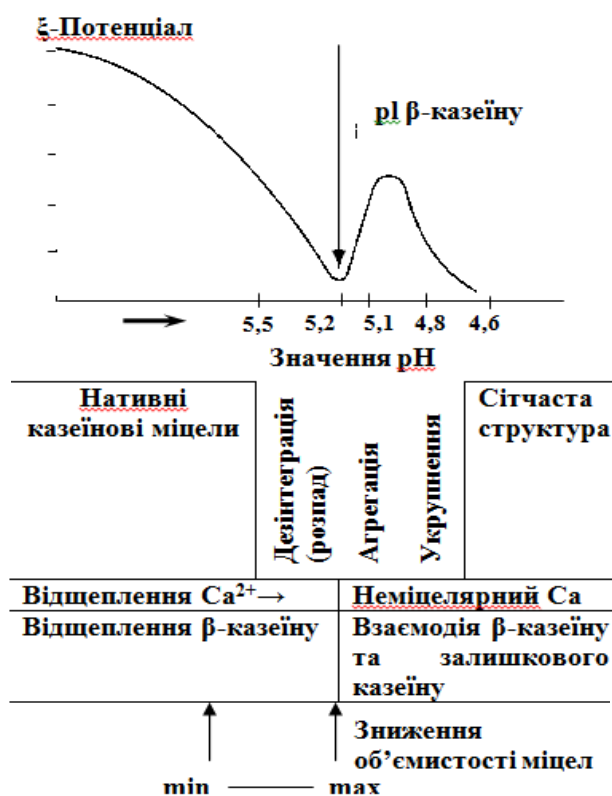


Рис. 1.3. ζ -потенціал казеїнових міцел залежно від зміни активної кислотності під час підвищення кислотності та зміни стану міцел [21, 155, 167–169]

Згідно дослідження вчених [21] за умов зміни рН у діапазоні 4,6...5,2 відбувається відщеплення стабільної частини фосфату кальцію (рис. 1.3), який з'єднано із залишками фосфосерину, при цьому перехід колоїдного фосфату кальцію у іонний стан відбувається зі зменшенням електростатичної та гідрофобної взаємодії, що приводить до часткового розпаду міцел на субміцели.

За даними [170] згущення (концентрування) молока сприяє зниженню активності іонів кальцію. У розведених до первинної концентрації зразках згущеного молока активність іонного кальцію не досягає її величини у свіжому знежиреному та відновленому молоці. Теплова обробка впливає на Ca^{2+} , як і солі стабілізатори [21, 171, 172]. Півгодинне нагрівання молока за температури 50 °C знижує концентрацію іонного кальцію приблизно на 11 %; з підвищенням температури втрати іонного кальцію зростають, й за температури 90 °C досягають 20 % до первинного вмісту, потім зберігаються на цьому рівні до 120 °C [173–177].

Розуміючи важливу роль кальцію у забезпеченні термодинамічної рівноваги молока та молокопродуктів залежно від його локалізації, широкого розповсюдження набуло застосування іонообмінних процесів як інструменту корегування його стану та вмісту [178–186]. Згідно літературних даних [178–182, 187] іонообмінні процеси характеризуються еквівалентністю та зворотністю за умов відсутності поряд з іонообміном інших хімічних процесів (утворення осаду, комплексоутворення, окислювально-відновні процеси і молекулярна сорбція). Встановлено [179, 180, 188], що на іонний обмін впливають такі чинники, як природа іоніту, сорбуючого іону й розчинника та технологічні чинники, до яких науковці відносять температуру, активну кислотність молочної сировини, швидкість процесу, фракційний склад іоніту.

В роботі [178] встановлено, що основними чинниками, які визначають швидкість процесу іонообміну між твердою й рідкою фазами, є природа (неорганічні та органічні, де останні отримують з природних або синтезованих високомолекулярних сполук) та вид іоніту – катіоніти, аніоніти чи поліфункціональні, що обумовлюється природою сорбованих позитивних (катіонів) або/чи негативно заряджених (аніонів) іонів; товарна форма – порошок, волокна, тощо; розташування і ступінь іонізації активних груп в іоніті, що визначає обмінну ємкість (кількість міліграмеквівалентів поглинених іонів на 1 г сухого іоніту при 1 см³ набряклого іоніту); заряд і об'єм іонів.

З огляду на механізм перебігу процесу іонообміну у роботі [186] зазначено, що сорбція іонів кальцію із молока відбувається головним чином за рахунок його розчинної форми. При цьому перехід кальцію із казеїнового комплексу у розчинну форму супроводжується зміною дисперсії казеїнових міцел (підтверджено електронномікроскопічними дослідженнями).

Для забезпечення термостабільності молока з підвищеною кислотністю під час пастеризації та стерилізації науковцями [94] запропоновано обробку молока іонообмінними смолами. Автори відмічають, що внаслідок регулювання ССС молока титрована кислотність останнього знижується на 2...6 °T, термостабільність за алкогольною пробою підвищується з 66 % до 88

%, біологічна та харчова цінність пастеризованого та стерилізованого молока, що піддавалось іонообміну, практично не знижуються.

Аналітичні дослідження вказують на незначне зниження вмісту окремих компонентів молока під час обробки іонітами, зокрема, жиру, білка, лактози. Автори пояснюють це механічною чи молекулярною сорбцією компонентів молока зернами чи волокнами сорбентів [189–193].

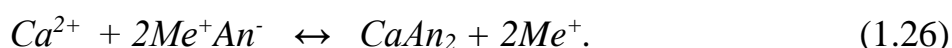
Одним із напрямів керованої зміни чи корегування ССС молока є внесення солей стабілізаторів, Цей напрям визиває полеміку серед науковців та спеціалістів галузі, проте дозволяє за рахунок іонообміну забезпечити колоїдну стійкість системи. Останнє, з одного боку, відбувається за рахунок підвищення рН молока внаслідок гідролізу солей з лужним ефектом, а, з іншого, – зниження розчинності та іонізації кальцію та магнію внаслідок зв'язування іонів кальцію як чиннику стабільності в малодисоційовані солі, що призводить до зниження концентрації іонного кальцію [181].

Науковцями пропонується до використання широкий спектр солей стабілізаторів, при цьому найбільш ефективна сіль та її оптимальна кількість встановлюється у кожному конкретному випадку залежно від хімічного складу вихідної сировини. В роботі [181] наведено дані щодо застосування як солей-стабілізаторів двозаміщеного фосфату натрію, кальцію, цитрату та бікарбонатів натрію, що вводяться до складу молока за концентрації 0,05...0,3% та внаслідок іонообміну сприяють підвищенню його колоїдної стабільності.

З огляду на комплексність іонообміну шляхом використання солей стабілізаторів на сьогоднішній день пропонується до використання суміші різних фосфатів, зокрема, «Джуніні», Турризин ST, Бекаплюс FS, Сольва GS [194] та Будал 935 [195]. Вищевказані суміші виробляються за спеціальною технологією та можуть запроваджуватись у технології молочної продукції за умов внесення їх до харчових систем за концентрації 0,05...1,0%.

Використання солей стабілізаторів у технологіях продукції на основі молочної сировини, з одного боку, сприяє колоїдній стабільності молока за рахунок зміщення сольової рівноваги, а, з іншого, – не є безпечними з огляду на порушення сольового балансу, що призводить до небажаної, за думкою науковців, зміни балансу в молоці у бік збільшення вмісту фосфатів, цитратів, тощо.

Використання іонообміну шляхом введення солей стабілізаторів з хімічної точки зору забезпечується протіканням реакції згідно рівняння (1.26):



В роботах [189–196] висвітлено вплив складу сольової системи молока на його технологічні властивості та коагуляцію білків. Так, науковцями [90]

досліджено вплив іонообміну на дисоціацію казеїнових міцел. В роботі зазначено, що регулювання складу сольової системи молока шляхом вилучення з системи до 83,6 % кальцію призводить до зменшення розміру казеїнових міцел, збільшення розчинності молочних білків, що є перспективним у використанні даної обробки для виробництва білкових молочних концентратів.

У роботі [91] зазначено, що за рахунок використання катіонних смол Na-типу з молока можна видалити до 100 % кальцію. Дану обробку рекомендовано для використання під час виробництва декальцифікованого концентрату молочного білка, який характеризується більш високою розчинністю, термостабільністю, емульгуючими властивостями та піноутворюючою здатністю [92].

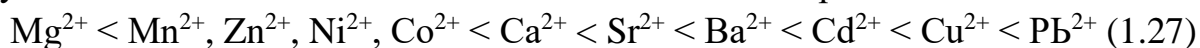
Автором [93] досліджено доцільність регулювання складу сольової системи молока шляхом іонного обміну кальцію з одновалентними іонами натрієм та калієм. В роботі зазначено, що за рахунок іонообміну підвищується функціональність та стабільність молочних продуктів. На підставі одержаних даних розроблено концентрат молочних білків зі зниженим вмістом кальцію, який може бути використано переважно для стабілізації харчових продуктів, які містять жир.

На підставі аналітичних досліджень встановлено, що застосування іонообмінних процесів для регулювання складу сольової системи молока здійснюють як шляхом використання іонообмінних смол, так і шляхом використання сорбентів, що надає можливість змінювати властивості казеїнового комплексу, підвищувати термо- та кислотостабільність молока, регулювати його технологічні властивості. Проте на сьогоднішній день використання іонообміну, що відбувається на катіонітах та аніонітах, не знайшло широкого впровадження з огляду на властивості та санітарно-гігієнічні вимоги до матеріалів, що використовуються для цих цілей.

З огляду на зазначене можна визначити цілий ряд інноваційних рішень, які будуть лежати в площині зв'язування іонів кальцію. Так, іонообмін за визначених умов може відбуватись у системі за використання інших складових, зокрема, альгінату натрію. Натрієва сіль альгінової кислоти є полімером, що складається із β -мануронової та λ -галуронової кислот, в молекулах яких присутні три види полімерів, одна частина з яких складається, в основному, із одиниць *D*-мануронової кислоти, друга частина – з одиниць λ -галуронової кислоти і третя частина являє собою залишки δ -мануронової та λ -галуронової кислот, що чергуються [196-201].

В літературних джерелах [196, 202–212] наведено багато інформації щодо властивостей альгінату натрію та його застосування у різних галузях харчової промисловості, зокрема, для виробництва структурованих продуктів [213–217]. Такий спектр застосування обумовлено, насамперед,

функціонально-технологічними властивостями – підвищенням в'язкості та гелеутворенням з металами згідно іонотропного ряду (1.27). Останнє, зазвичай, розглядається в рамках одержання гелеподібної структури, а не з точки зору його сорбційних властивостей по відношенню до іонів кальцію, що дозволяє прогнозувати можливість та доцільність його використання для регулювання технологічних властивостей молочної сировини.



На сьогоднішній день у літературних джерелах відсутня інформація щодо технологічних принципів застосування альгінату натрію як іонообмінника для регулювання технологічних властивостей молока. Натомість, науковцями робились спроби щодо запровадження технологій, які передбачають використання солей альгінової кислоти для деконтамінації молока від радіонуклідів стронцію [218–221].

Таким чином, науковцями запропоновано численні хімічні та фізичні методи регулювання ССС молока, що сприяє фізико-хімічній стабільності його колоїдної фази. Визначено, що підвищення стабільності молока методом іонного обміну як за рахунок використання іонообмінних матеріалів (іонітів), так і шляхом введення солей стабілізаторів, сприяє розвитку виробництва продукції, де вибір сировини є обґрунтованим не лише з позиції поживної цінності, а й з огляду на технологічні властивості. Проте в сучасних умовах питання харчової цінності продукції на основі молочної сировини, перш за все, лежить у площині не лише відповідності випускаємої продукції фізико-хімічним показникам нормативній документації, а й регламентації та контролю продукції з точки зору її безпечності. З урахуванням того, що в літературних джерелах наведені дані щодо неоднозначної думки науковців відносно безпечності сучасних технологій регулювання складу сольової системи молока, існує доцільність виявлення та впровадження більш ефективних засобів іонообміну, які, з одного боку, будуть безпечними для здоров'я споживача, а, з іншого, – сприятимуть одержанню молочної сировини з підвищеними термо- та кислотостійкістю, що дозволить створити технології напівфабрикатів з молочної сировини шляхом реалізації потенціалу лактокальцію.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО РОЗРОБКИ ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Методологія дослідження ґрунтується на аспектному (визначення проблеми дослідження), системному (встановлення взаємозв'язків, цілісності та характеру зв'язків в системі, що досліджується) та концептуальному (розробка концепції дослідження) підходах, які покладено в основу програми теоретичних та експериментальних досліджень (рис. 2.1). При виконанні роботи реалізовано поетапний механізм поширення інновацій, який передбачає підпорядкування єдиній меті взаємозалежні складові системи – логічний та формальний аналіз, логічний та формальний синтез, оцінка ефективності функціонування системи. Досягнення мети дослідження забезпечено синхронізацією циклу: фундаментальні дослідження – прикладні розробки – комерціалізація.

Верифікацію (англ. *verification* – перевірка правильності та якості виконання всіх етапів розробки науково-технічного продукції) та валідацію (англ. *validation* – комплексна перевірка науково-технічної продукції встановленим вимогам) результатів дослідження здійснено шляхом перевірки теоретичних моделей на адекватність, оцінки відповідності одержаних результатів (технологій) інноваційному задуму, тестування функціональності технологій під час їх комерціалізації.

В межах дослідження реалізовано методологію системного підходу, що дозволило об'єднати різноманітні методи дослідження воедино. Вивчення технологічних систем здійснювали із застосуванням декомпозиційно-агрегативного методу, що поєднує два взаємопов'язаних процеси – аналіз (декомпозиція) та синтез (агрегування). Поєднання системного аналізу і синтезу дозволило вирішити проблему раціонального функціонування систем, підсистем, окремих елементів, установити взаємозв'язок між ними в рамках єдиної системи [222].



Рис. 2.1. Програма методологічного підходу щодо розробки теоретичної моделі інтенсифікації технологічних процесів

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВФАБРИКАТІВ НА ОСНОВІ МОЛОЧНОЇ СИРОВИНИ, ОДЕРЖАНИХ ШЛЯХОМ РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ ЛАКТОКАЛЬЦІЮ

3.1 Теоретичні передумови виникнення потенціалу лактокальцію в технологічному потоці переробки молочної сировини

В умовах сьогодення один із шляхів задоволення попиту споживачів на якісні та корисні харчові продукти полягає в поєднанні традиційних технологічних підходів з новітніми науково-технічними досягненнями. Не є виключенням і науково-практичний напрям з переробки молока у харчові продукти та напівфабрикати, який ґрунтується на фундаментальних та прикладних дослідженнях молокопереробної галузі.

Молоко є ключовим продуктом у харчуванні людини і базовим для виробництва харчової продукції. Для забезпечення необхідних показників якості та безпечності кінцевої продукції, стабільності технологій важливим є об'єктивна інформація про молоко та молокопродукти як вихідної сировини. Особливо це відноситься до молока як сировини. У натуральному вигляді молоко являє собою систему, якій притаманні властивості рідини (щільність, в'язкість) як технологічного середовища. В той же час молоко – суміш багатьох компонентів органічної та неорганічної природи, які знаходяться в ньому як індивідуальні хімічні сполуки та структурні елементи [223, 224]. Це обумовлює фактично всі основні технологічні властивості молока – термостійкість, кислотостійкість, коагуляція білків та інші [225].

Стосовно розуміння значення молока у життєдіяльності людини є багато концептуальних поглядів, але здебільшого вони зводяться до наступних. По-перше, молоко є фізіологічною рідиною, і його природне призначення полягає в забезпеченні поживними речовинами новонароджених [226]. Доведено, що материнське молоко містить біологічно активні речовини, володіє імунологічними та бактерицидними властивостями.

По-друге, молоко є товарним продуктом з визначеними поживними властивостями [227]. Молоко використовується для задоволення фізіологічних потреб організму людини в основних поживних речовинах, зокрема, білках, ліпідах, вуглеводах, мінеральних речовинах та вітамінах. Технологічний процес виробництва молока питного як харчового продукту передбачає вплив на нього різних видів обробки (механічної, термічної), що певною мірою корегує його властивості. При цьому змінюються його органолептичні властивості, харчова та енергетична цінність, хімічний склад.

Однак, за підвищення його споживних властивостей одночасно спостерігається зниження імунологічних.

По-третє, молоко є вихідною сировиною для одержання широкого асортименту харчових продуктів під час його переробки – напоїв кисломолочних, кефіру та йогуртів [228], сметани, сиру кисломолочного, сирів, вершків, молока сухого [229], продуктів, що володіють пробіотичними властивостями [230, 231]. Саме під час переробки молока у цільові продукти застосовують різноманітні способи технологічного впливу, які призводять до суттєвого корегування складу та властивостей молока як технологічної системи [232].

Виходячи з означених фактів, в усіх трьох випадках молоко є продуктом, який використовують для досягнення певних фізіологічних, харчових або технологічних цілей. Однак, якщо в першому випадку вплив на склад молока є небажаним та забороненим, то в другому та третьому має місце перманентне упровадження інновацій із застосуванням різноманітних способів технологічного впливу, які суттєво корегують склад та властивості молока як технологічної системи. Разом з тим, до молока як сировини залишилося вкрай консервативне ставлення з огляду на зміну хімічного складу: й якщо збагачення молока та продуктів на його основі на різні харчові інгредієнти оцінюється позитивно, то вилучення з нього будь-яких складових (за винятком жиру, а в останні часи – лактози) потребує подолання стандартного мислення.

З огляду на зазначене доцільним є введення поняття – технологічне рідке середовище (ТРС), зокрема ТРС «молоко». Це дозволяє здійснити перехід від категорії «молоко сировина» до категорії ТРС_м, що суттєво розширює умови структурної модифікації його властивостей за технологічних впливів, які мають обмеження за використання поняття «молоко сировина». За такого підходу виникає можливість створювати технологічні ситуації, коли ТРС_м набуде нових властивостей, які дозволять його переробляти за новими принципами й одержувати інноваційні харчові продукти за складом, формою, структурою, органолептичними показниками.

За використання поняття ТРС_м з'являється можливість оцінити його не за товарознавчими ознаками «молоко сировина», а за наявністю потенціалів, які не враховуються при його оцінці як сировини, в т.ч. хімічних потенціалів сольової системи, лактози, потенціалів щодо стабілізації його колоїдного стану та керованого впливу на нього. Одночасно поняття ТРС_м дозволяє оцінити за цими показниками хімічний, термодинамічний, а також технологічний потенціали продуктів переробки молока, в т.ч. сироватки, казеїнового коагуляту, їх сумішей, що дуже важливо з точки зору формування нового підходу до реалізації його функціонально-технологічних властивостей, побудови високоефективних ресурсозберігаючих технологій та максимальної реалізації сировинного потенціалу.

Разом з поняттям TPC_M вважаємо за доцільне висвітлити й сутність поняття «потенціал», яке відповідно до загальноприйнятих трактувань концентрує в собі три рівні зв'язків [233–235]:

– по-перше, являє собою сукупність властивостей, які накопичено системою (TPC_M) під час її утворення: саме вони обумовлюють її здатність до функціонування та розвитку;

– по-друге, характеризує систему з точки зору використання наявних властивостей, що дозволяє провести відмінність між реалізованою і нереалізованою можливостями (у нашому випадку – перехід міцелярного лактокальцію у іонну форму);

– по-третє, орієнтований на розвиток й представляючи собою єдність стійкого і мінливого станів, потенціал містить в собі елементи майбутнього розвитку системи (у нашому випадку – потенціал іонного лактокальцію).

Якщо розглядати можливі варіанти переробки молока з врахуванням наявності в TPC_M певних потенціалів, то його, а у загальному випадку й будь-яку харчову сировину органічного походження з нативною природною якістю (експертно оцінюється за товарознавчо-технологічними властивостями) можна представити як носія харчових (поживних, енергетичних компонентів), біологічних (за хімічним складом та доступністю компонентів до метаболізму організму), технологічних (інноваційних, ресурсозберігаючих), соціально-економічних (суспільних та індивідуальних в межах певної визначеної суспільної класифікації) потенціалів. Такий підхід бачиться доцільним, оскільки TPC_M не є простою рідиною (наприклад як вода, спирт, оцет), а є природною складною системою з власною ієрархічною структурою взаємодій між елементами. Технологічна стабільність TPC_M як багатокomпонентної системи базується на наявності індивідуального потенціалу кожного елемента з одночасною рівноважною його компенсацією іншими потенціалами. Контролювати таку взаємодію дуже складно в силу лабільності TPC_M як системи до дії зовнішніх чинників, в тому числі й випадкових.

Це є важливим з огляду на створення та запровадження інновацій, в тому числі в межах міжгалузевої кооперації «молочна промисловість – ЗРГ». Автором не виявлено наукових досліджень, в межах яких молоко або продукти його переробки використовуються як TPC_M з певними властивостями, з яким можливо виконувати технологічні операції з певними речовинами, що реагують на наявні хімічні, термодинамічні та інші потенціали, й здатні зрушувати високий ентальпійний чинник в ентропійний, тим самим стабілізуючи систему. Таким чином, щоб реалізувати сам потенціал, потрібно внести зміни до якісної та кількісної структури носія потенціалу. Якщо знайти ключовий елемент та змінити його у потрібному напрямку, то це може покращити властивості усього функціонального елемента з огляду на забезпечення його провідних функцій.

Під потенціалом елементу системи у загальноприйнятих трактуваннях фізики, хімії розуміється питома енергія (теплота, робота, енергія), що нормується на величину будь-якої екстенсивної властивості (маса, моль, заряд тощо). В реальній технологічній багатокомпонентній системі, якою є ТРС_м, потенціал є сумою *i*-тих потенціалів, нормованих на екстенсивну властивість:

$$P = \sum P_i, \quad (3.1)$$

де P – потенціал системи;

P_i – парціальний потенціал системи.

Виходячи з того, що із суми $\sum P_i$ обраний потенціал (наприклад, P_i) є адитивною величиною у складній системі (3.1), то в реальному технологічному процесі він може бути реалізований багатьма керованими шляхами або самочинно. Саме наявність потенціалів обумовлює стійкість системи до впливу технологічних чинників – температури, хімічних сполук тощо.

Потенціал є зрозумілою величиною, що піддають оцінюванню та вимірюванню у фізиці та органічній хімії. Переносячи це поняття на харчові продукти, в тому числі й ТРС_м, класичне уявлення про оцінювання потенціалів стикається з проблемою наявності індивідуальної структури продукту, яка оцінюється координатами (x, y, z) і є недостатньо вивченою. Оскільки у просторі виникає градієнт потенціалу, то є очевидним, що в часі він вирівнюється за певними закономірностями, що у фізиці описується теорією полів. Це призводить до зміни якості продукту, яка у харчовій технології оцінюється не за величиною потенціалу, а іншими опосередкованими методами.

Оскільки ТРС_м містить багато компонентів (елементів системи), які характеризуються вираженням хімічним потенціалом (енергія одного моля без виконання роботи), то для *i*-молей (елементів) його величину можна записати:

$$P_q = \sum P_i \cdot q_i, \quad (3.2)$$

де P_q – сумарний потенціал системи;

P_i – питома енергія *i*-го елементу системи;

q_i – фактична координата *i*-го елементу у енергетичному полі.

При цьому енергія системи за потенціалами буде описуватиметься рівнянням:

$$E_q = E_{1\dots i}(q_1, q_2 \dots q_i), \quad (3.3)$$

де E_q – енергія системи;

$E_{1...i}$ – парціальна енергія i -го елементу.

Під час переробки сировини для забезпечення стану рівноваги та вирівнювання потенціалів $P_1 \cdot q_1, P_2 \cdot q_2 \dots P_i \cdot q_i$, що є умовою термодинамічної та технологічної стабільності продукту, завжди необхідне подолання певного енергетичного бар'єра – енергії активації (E_a) (для ТРС_м – хімічного потенціалу), величина якого визначається станом речовин, етапом технологічного процесу й зумовлює його ефективність.

Розуміння, що в системі $P_q = \sum P_i \cdot q_i$, встановлення їх парціальної ($E_{q_i} = P_i \cdot q_i$) та сумарної (E_q) енергії дозволяє спрогнозувати різні шляхи переробки сировини. Якщо зазначити число можливих операцій з сировиною у технологічному потоці через W , то за аналогією з поняттям ентропії у фізиці можна ввести характеристику ω , яку пов'язано з W через співвідношення:

$$\omega = \ln W, \quad (3.4)$$

де ω – ступінь змін стану сировини в технологічному потоці (за умови збільшення ентропії);

$\ln W$ – спрямованість змін сировини в технологічному потоці.

З рівняння (3.4) видно, що для вихідної сировини $W=1$, $\omega=0$. Тобто, за величиною $\omega=0$ можливо оцінити, що це є саме сировина. Тоді сировина як носій зазначених властивостей має певну цінність Ω_0 , (Дж/кг – енергетична, грн/кг – економічна тощо). У випадку виявлення будь-якої інноваційної складової в технології переробки сировини її питома цінність зростає:

$$\Omega_i = \Omega_0 + k_{IKП} \ln W, \quad (3.5)$$

де Ω_i – питома цінність кінцевого продукту (Дж/кг ; грн/кг тощо);

Ω_0 – питома цінність вихідної сировини (Дж/кг ; грн/кг тощо);

$k_{IKП}$ – інтегральний комплексний показник для кожного можливого випадку переробки сировини з енергією активації процесу $E_{\Omega_0}^a$;

W – число можливих операцій, що призводять до керованих змін у системі ($\omega = \ln W$) за умови збільшення ентропії

Якщо припустити, що $k_{IKП} \ln W = 0$, то $\Omega_i = \Omega_0$, тоді $\Delta\Omega = \Omega_i - \Omega_0 = 0$. В цьому випадку властивості кінцевого продукту співпадають з властивостями сировини і технологічна дія є малоефективною.

Технологічну ефективність процесу може бути описано умовами:

$$\Omega_i > \Omega_0, \quad (3.6)$$

$$\Delta\Omega > 0, \quad (3.7)$$

тоді $k_{КП} \ln W \rightarrow \max . \quad (3.8)$

Якщо передбачити, що в основі технологічних процесів лежить закон збереження та перетворення енергії, то приріст питомої цінності $k_{КП} \ln W$ може бути тільки за одного випадку: технологічні процеси будуть протікати за реалізації одного або декількох потенціалу, тобто сумарний потенціал системи буде витрачений (а за величиною – зменшений) на утворення питомої цінності:

$$P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i} = P \cdot q_0 - P_{W_i} \cdot q_{W_i}, \quad (3.9)$$

де $P \cdot q_0$ – початковий сумарний потенціал системи;

$P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i} - P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i}$ – потенціал трансформованої системи з питомою цінністю (Ω_i), який відповідає умові $P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i} < P \cdot q_0$;

$P_{W_i} \cdot q_{W_i}$ – потенціал, витрачений на технологічну операцію W_i .

З цього виходить, що

$$P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i} < P \cdot q_0. \quad (3.10)$$

Для ТРС_м, коли створення питомої цінності продукту пов'язане з цільовим виникненням нової фракції з визначеною харчовою цінністю (наприклад, сиру кисломолочного), і відповідно до мети технологічного процесу нова фракція видаляється із системи, утворюється ще одна фракція – ТРС_с (вторинна сировина (вт.с.)), потенціал якої визначається як $P_{вт.с.} \cdot q_{вт.с.}$ і буде меншим за $P \cdot q_0$:

$$\frac{(m \cdot P \cdot q)_{вт.с.}}{(m_0 \cdot P \cdot q_0)_{\Omega_0}} < 1. \quad (3.11)$$

Кількісна величина технологічної енергії нової системи буде визначатися добутком маси речовини – носія на величину потенціалу. Для використання речовини з певним «дезактивованим» станом для створення нової питомої цінності згідно фізичної суті трактування величини суми потенціалів і величини потенціалу $P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i}$ до системи необхідно підвести додаткову енергію, вищу за енергію активації $E_{вт.с.}^a$ процесу і відповідно вищу, ніж енергію активації $E_{\Omega_i}^a$. З цього виходить, що питомий потенціал «вторинної сировини» є нижчим, ніж питомий потенціал вихідної сировини:

$$m_{\text{вт.с.}} \cdot P_{\text{вт.с.}} \cdot q_{\text{вт.с.}} \ll (m_{\text{вт.с.}} + m_{\Omega_i}) \cdot P \cdot q_0, \quad (3.12)$$

де $m_{\text{вт.с.}}$ – масова частка «вторинної сировини»;

m_{Ω_i} – масова частка «збагаченого компоненту»,

що узгоджується з рівняннями (3.5) та (3.9).

Логічним є проміжний висновок, що у випадку переробки ТРС_м у сир кисломолочний («збагачений компонент») потенціал сироватки («вторинна сировина») за величиною питомого сумарного потенціалу є об'єктивно нижчим за питомий потенціал ТРС_м. Але структура цього потенціалу, яка у загальному вигляді описується рівнянням (3.2), не може бути описана формулою структури для ТРС_м, оскільки виникло принципово ТРС_с з власною величиною та структурою потенціалів. Безумовним є те, що:

$$\sum P_{\text{вт.с.}} \cdot q_{\text{вт.с.}} < \sum P \cdot q_0, \quad (3.13)$$

оскільки частку потенціалу ТРС_м вже втрачено на утворення «збагаченого компоненту» (сиру кисломолочного) з одночасним виникненням «вторинної сировини» (сироватки).

Якщо технологічно виконати умову $m_{\text{вт.с.}} + m_{0_1} = m_0$, тобто до «вторинної сировини» ($m_{\text{вт.с.}}$) додати нову партію вихідної сировини (ТРС_м) з масою m_{0_1} , що дорівнює кількості видаленого «збагаченого компонента» (де m_0 – масова частка вихідної сировини, $m_{\text{вт.с.}}$ – масова частка «вторинної сировини», m_{0_1} – масова частка вихідної сировини, що дорівнює масовій частці m_{Ω_i} , тобто $m_{0_1} = m_{\Omega_i}$), то є очевидним, що за стабільних умов виникне термодинамічна рівноважна суміш, оскільки $m_{\text{вт.с.}} \cdot P_{\text{вт.с.}} + m_{0_1} \cdot P_0 < m_0 \cdot P_0$, а згідно з рівнянням

$$(3.13) - \frac{m_{\text{вт.с.}} \cdot P_{\text{вт.с.}}}{m_{\text{вт.с.}} \cdot P_{\text{вт.с.}} + m_{0_1} \cdot P_0} < \frac{m_0 \cdot P_0}{m_{\text{вт.с.}} \cdot P_{\text{вт.с.}} + m_{0_1} \cdot P_0}.$$

За ознаками це є ТРС_{сум}, в якому існують хімічні потенціали. Згідно з рівняннями (3.10–3.13) дана система характеризуватиметься новим потенціалом, який буде складатися з окремих потенціалів її складових:

$$P_{\text{сум}} \cdot q_{\text{сум}} = P_{0_i} \cdot q_0 + (P \cdot q_0 - P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i}), \quad (3.14)$$

де $P_{\text{сум}} \cdot q_{\text{сум}}$ – питомий сумарний потенціал ТРС_{сум};

$P_{0_i} \cdot q_0$ – питомий потенціал ТРС_м,

$P \cdot q_0 - P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i}$ – питомий потенціал ТРС_с ($P_{\text{вт.с.}} \cdot q_{\text{вт.с.}}$),

оскільки з врахуванням (3.12) для активації технологічних процесів (3.5) повинно бути прикладено значно вищу енергію активації процесу, тобто

$$E_{сум}^a > E_{\Omega_0}^a. \quad (3.15)$$

Ця суміш буде характеризуватися термодинамічною стійкістю і для виведення її із рівноваги необхідно використовувати збурюючий чинник з потенціалом енергії активації, який перевищує або дорівнює $E_{\Omega_0}^a$ (3.15).

Якщо виходити, що величина потенціалу $TRC_{сум}$ описується рівнянням:

$$P_{сум} \cdot q_{сум} = (m_0 \cdot P_{0_i} \cdot q_0)_{\Omega_0} + (m \cdot P \cdot q)_{вт.с.}, \quad (3.16)$$

де $m_0, m_{вт.с.}$ – масова частка (концентрація) носія потенціалу в системі;

$P_{0_i} \cdot q_0, P_{вт.с.} \cdot q_{вт.с.}$ – питома величина певного потенціалу (хімічного, технологічного тощо),

та прорахувати кількісну величину потенціалів цієї суміші, то можна стверджувати, що

$$(m \cdot P \cdot q)_{вт.с.} + (m_{0_1} \cdot P \cdot q_{0_1})_{\Omega_0} < (m_0 \cdot P \cdot q_0)_{\Omega_0} \quad (3.17)$$

або

$$\frac{(m \cdot P \cdot q)_{вт.с.} + (m_{0_1} \cdot P \cdot q_{0_1})_{\Omega_0}}{(m_0 \cdot P \cdot q_0)_{\Omega_0}} \leq 1 \Big|_{m_0 > m_{0_1}}. \quad (3.18)$$

При цьому кількість можливих операцій W з сумішню буде більшим з врахуванням того, що для суміші характерні принципово нові потенціали $m_{сум} \cdot P_{сум} \cdot q_{сум}$, які не характерні для вихідної сировини ($m_0 \cdot P \cdot q_0$).

Але скористатися ними для організації традиційного процесу виробництва продукції без додаткових технологічних прийомів не є можливим, так як підведений додатковий потенціал, апріорі, повинен бути вищим ніж $E_{\Omega_0}^a$, що обов'язково негативно вплине на якість і стан вихідної сировини.

З нерівності (3.18) є очевидним, що у випадку, коли частка внесеної вихідної сировини m_{0_1} буде нескінченно мала ($m_{0_1} \cdot P \cdot q_{0_1} \ll m_0 \cdot P \cdot q_0$), переробляти її за традиційною технологією буде дуже складно, оскільки умовою для цього є

$$E_{сум}^a = m_0 \cdot E_{\Omega_0}^a + m_{вт.с.} \cdot E_{вт.с.}^a > E_{\Omega_0}^a. \quad (3.19)$$

З виразу слідує, що як вторинну сировину (TRC_c), так і її суміші з вихідною сировиною (TRC_m) за термодинамічною ознакою енергії активації переробляти не вигідно, але можливо за підвищених економічних та

організаційно-виробничих витрат. Це визначає пошук нових технологічних підходів.

З технологічної точки зору це означає, що вирішення завдань можливо лише за реалізації технологічних дій, які:

- здатні внести в TPC_M потенціал, який забезпечить умови перевищення енергії активації над величинами $E_{\text{вт.с.}}^a$ та $E_{\Omega_0}^a$;
- забезпечать розвиток $\text{TPC}_{\text{сум}}$ вихідної сировини та вторинної сировини» за напрямками, які можливі за умов:

$$E_{\text{сум}}^a < E_{\text{вт.с.}}^a, \quad (3.20)$$

де $E_{\text{сум}}^a$ – енергія активації перетворення суміші,

тобто за термодинамічно вигідних умов для даної ситуації («закрита» система).

Оскільки під час першого етапу трансформації речовини m_0 з енергією активації $E_{\Omega_0}^a$ вже витрачено потенціал $P \cdot q_0$, то додаткового ефективного потенціалу в системі уже не існує, тому використання другого напрямку є більш доцільним.

Нерівність (3.20) підтверджено експертним оцінюванням технологічного процесу виробництва сиру кисломолочного. Процеси керованого або спонтанного сквашування TPC_M , коли цільовим завданням є утворення казеїнового коагуляту переважно за рахунок зміщення значень величини рН системи в область, близьку до ізоелектричної точки казеїну, призводять до покращення розчинності малорозчинних кальційвміщуючих солей (носіїв лактокальцію) і переходу міцелярного лактокальцію в іонну форму, що умовно можна описати схемою:



де $[\mu^0]$ – сумарний хімічний потенціал лактокальцію у складі малорозчинних кальційвміщуючих солей;

$m_{\text{Ca}_{\text{Lact}}}$ – масова частка лактокальцію у складі колоїдних кальційвміщуючих солей;

$\mu_{\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}}^0$ – хімічний потенціал іонного лактокальцію у TPC_M ;

$C_{\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}}$ – концентрація іонного лактокальцію.

Такий перехід є самочинним і може та повинен розглядатися не тільки як побічний ефект зміни рН в кислу зону, а також як результат зміни енергетичних

та фізико-хімічних властивостей кальційвміщуючих солей у даному середовищі.

Процес розчинення малорозчинних солей сироватки (як побічний ефект) у даній технології можна віднести до збурюючих чинників з точки зору процесу сквашування ТРС_м. Цей процес не є визначальним в технології одержання сиру кисломолочного та параметром утворення казеїнового згустку, який досягається в ізоелектричній точці казеїну. За таких умов перехід малорозчинної солі у іонний стан є побічним під час сквашування ТРС_м. З точки зору сумарного потенціалу він характеризується надлишковою величиною в перерахунку на необхідний потенціал для коагуляції казеїну. Некероване спонтанне утворення іонного лактокальцію (як однієї з форм лактокальцію) призводить до виникнення нового потенціалу в ТРС_с. Врахування та оцінювання такого потенціалу, який є надлишковим для утворення казеїнового згустку, дає можливість використовувати його в технологічних процесах, де як вихідна сировина використовується ТРС_с, у т.ч. у ТРС_{сум}, за умови, що енергія активації цього процесу буде відповідати умові його реалізації.

Процес утворення іонного лактокальцію (тобто $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$) з термодинамічної точки зору характеризується суттєвим зростанням ентропії в ТРС_м, тому зміна вільної енергії системи складає $\Delta G < 0$. Процес переходу нерозчинних солей ТРС_м у іонну форму залежно від величини рН (а точніше значення $[H^+]$) та є процесом ентропійним за цих умов ($\Delta S > 0$). Кальційвміщуючі солі при цьому характеризуються обмеженою розчинністю ($\Delta H < T\Delta S$). Оскільки більшість солей у ТРС_м з колоїдної точки зору знаходиться у міцелярному стані, то зростання розчинності відповідає певному граничному рівню гідратації міцел за даних умов (величина рН, вид кислот, концентрація іонного лактокальцію), що, власне, й є обмеженням розчинності. У стаціонарному режимі, коли величина вільної енергії дорівнює 0, що відбувається за фіксованих значень рН, самочинного розчинення солей не відбувається (у випадку кислих значень рН – додаткового розчинення солей), що характерно для ТРС_м без внесення заквасочних культур за контрольованих параметрів або при досягненні певних значень рН і зупинення процесу сквашування. За внесення заквасочних культур у ТРС_м, вірогідно, руйнування міцел відбувається поетапно: в перший період міцела найменше гідратована і співіснує з мало концентрованим розчином іонного лактокальцію у вигляді низькоконцентрованого розчину. За зниження значень рН за рахунок зміни заряду на поверхні міцели її спорідненість з розчинником зростає. Це є причиною виникнення градієнту концентрацій лактокальцію між $[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}$ та $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$, оскільки міцелярний стан солей призводить до виникнення нерівноважної концентрації у розчиннику, коли розбавлений за вмістом

лактокальцію іонний розчин співіснує з гідратованими за даних умов міцелами. За зниження рН розчинність, а значить і гідратація міцелярних солей, що є джерелом лактокальцію, зростає. Вони зменшуються у розмірах, нерівноважність концентрацій у розчиннику знижується з утворенням термодинамічно рівноважної системи іонного лактокальцію. Термодинамічно рівноважні розчини характеризуються тим, що лактокальцій в іоній формі у розчині ($\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$) має меншу величиною хімічного потенціалу, ніж у складі міцел або солей ($[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}$), тобто

$$\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}} < [\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}, \quad (3.22)$$

оскільки частину його потенціалу вже витрачено на розчинення.

За досягнення певних значень рН розчинення міцелярних солей іде самочинно ($\Delta G < 0$), оскільки виконується умова (3.21), проти іонного розчину. Тобто за існування фактичної нерівноважності за концентраціями, іон із міцели буде самочинно переходити до фази (розчинника) з меншим хімічним потенціалом. Коли настає рівновага концентрацій ($\frac{d\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}}{dc} = 0$), тобто з формальної точки зору:

$$\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}} = [\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}} \quad (3.23)$$

насичення технологічної системи іонами лактокальцію зупиняється.

З точки зору побудови технологічних процесів кінетика переходу $[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}} \rightarrow \mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$ є дуже важливим технологічним чинником, оскільки це дозволить:

– корегувати інтенсивність технологічних процесів переробки ТРС_м, ТРС_с, ТРС_{сум};

– обрати напрями переробки ТРС_м, ТРС_с, ТРС_{сум} залежно від співвідношення $\frac{\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}}{[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}}$ в системі;

– спрогнозувати глибину переробки ТРС_м за нормування величини $\frac{\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}}{[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}}$ та забезпечити сталі характеристики цього продукту.

Одночасно при цьому виникає новий стан обмеженої розчинності солей, який буде відповідати мінімальному рівню гідратації міцел за даних умов, а значить і спорідненості його з розчинником.

Зростання концентрації іонного лактокальцію у розчиннику проявляється у виникненні їх власного «гідратного екрану», з одного боку, за одночасної дегідратації міцел, з другого боку, оскільки значна частина ОН-груп розчинника переорієнтовується на гідратацію іонів з утворенням «гідратних шарів». Це знижує спорідненість міцел з розчинником та подальшу розчинність солі у розчиннику і, навпаки, підвищує величину енергії активації зворотного процесу, тобто переходу іонів лактокальцію у міцелярний стан. Цей проміжний теоретичний висновок є дуже важливим з точки зору розвитку нових технологій переробки TPC_M та дозволяє параметрувати накопичення іонного лактокальцію під час сквашування.

Таким чином, вторинним ефектом процесу сквашування TPC_M є суттєве зростання потенціалу іонного лактокальцію, який в загальному вигляді для системи TPC_c буде мати вигляд:

$$P_{Ca_{Lact}^{2+}} = \mu_{Ca_{Lact}^{2+}} \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}, \quad (3.24)$$

де $P_{Ca_{Lact}^{2+}}$ – потенціал іонного лактокальцію;

$C_{Ca^{2+}}$ – молярна концентрації іонного лактокальцію в системі.

За умови змішування TPC_M з TPC_c , тобто виконання умови (3.14), вплив сумарного концентраційного потенціалу іонного лактокальцію на колоїдний стан TPC_M буде підпорядковано та описуватися рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3.25)$$

де ΔG – зміна вільної енергії, кДж/моль;

ΔH – зміна ентальпії, кДж/моль;

ΔS – зміна ентропії, кДж/моль.

У зв'язку з тим, що величини ΔG та ΔH для багатьох хімічних реакцій у природних процесах є величинами близькими за значенням, то для $\text{TPC}_{\text{сум}}$ значення ΔS є зворотньо пропорційними температурі. Тому, якщо $\text{TPC}_{\text{сум}}$ не нагрівати (тобто не вносити температурний потенціал), збереження її упорядкованості ($\Delta S < 0$) призведе до $-T \cdot \Delta S$ і певної колоїдної стабільності системи.

Є очевидним, що порівняння значень ентропії TPC_c та TPC_M у суміші свідчить про значно більший рівень ентропії TPC_c по відношенню до TPC_M . Ця різниця буде зростати зі зростанням молярної концентрації іонного лактокальцію (3.24). Тому є очевидним, що у технологічно стабільному стані $\text{TPC}_{\text{сум}}$ довго перебувати не буде, і для такої системи необхідно обґрунтування технологічних рішень, що здатні знизити вплив потенціалу $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}} \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$ на стабільність TPC_M , $\text{TPC}_{\text{сум}}$.

Наведені теоретичні дослідження дозволяють стверджувати, що TRC_m , TRC_c та $TRC_{сум}$ можуть бути використано як технологічне рідке середовище зі зрозумілими прорахованими величинами $P \cdot q_0$, $P_{вт.с.} \cdot q_{вт.с.}$, $P_{сум.} \cdot q_{сум.}$, ΔH та ΔS , у яких або з якими можливо виконувати нові технологічні операції, наприклад, з речовинами, які реагують на виявлені хімічні (з технологічної точки зору – на технологічні) потенціали та здатні зрушити новий високий ентальпійний чинник $TRC_{сум}$ або TRC_c за потенціалом іонного лактокальцію у ентропійний. На цьому принципі можуть бути організовані технологічні процеси одержання принципово нових за властивостями та формою продуктів та забезпечено їх стабільність.

3.2 Теоретичне дослідження та феноменологічна модель динамічної рівноваги міцелярного та іонного лактокальцію у складі технологічного рідкого середовища «молоко»

З точки зору концептуальних поглядів на значення молока у харчуванні людини під час постановки досліджень автор виходив із того, що використання молока як технологічного рідкого середовища супроводжується певною зміною його харчової цінності. Як речовина-модифікатор стану TRC_m може бути використано його компоненти у вигляді «вторинної сировини» (сироватки) або «збагаченого компоненту» (сир кисломолочний). Додавання їх у TRC_m суттєво впливатиме на його ентальпійний або ентропійний чинники (термостійкість, теплоємність) і надаватиме TRC_m додаткових властивостей, які можуть бути реалізовані у нових технологічних процесах.

Необхідно розуміти, що виявлений в TRC_m будь-який потенціал (3.1) є квазівеличиною, оскільки внаслідок його складу (містить як індивідуальні хімічні сполуки, так й структурні елементи), перебігу біохімічних та мікробіологічних процесів достатньо складно зафіксувати і утримати його у стані, що описується рівнянням:

$$P = const, \quad (3.26)$$

$$\frac{dP}{d\tau} = 0, \quad (3.27)$$

де P – виявлений потенціал.

Вищезначене є причиною динамічних змін властивостей TRC_m у часі, високої чутливості до окремих збурюючих зовнішніх чинників, що в практичній діяльності призводить до одержання харчової продукції з певними відхиленнями від задекларованого рівня якості навіть за суворо контрольованих технологічних параметрів. Спонтанний «запуск» неконтрольованих і малозначущих процесів за впливу зовнішнього середовища на певних етапах технологічного процесу переробки на окремі

елементи ТРС_м є причиною того, що в багатьох стандартизованих технологічних процесах технічні характеристики кінцевих продуктів суттєво відхиляються від нормованих величин. Ці відхилення є більш значущими, коли часові інтервали переробки ТРС_м є тривалими (продлонгованими). Особливо це є визначальним в технологічних процесах виробництва продуктів кисломолочних.

З розумінням того, що молоко є харчовим продуктом, склад якого змінювати небажано, а в багатьох випадках заборонено, прийнято рішення керувати потенціалами ТРС_м, використовуючи принципи міжфазної взаємодії. Для ТРС_м реалізацію міжфазної взаємодії можливо досягти шляхом використання селективних іонообмінних смол (іонітів). Але даний спосіб має суттєвий недолік, який полягає в наступному. Іонообмінна смола не є харчовим продуктом і сорбовані на її поверхні іони солей із харчових систем є фактично втраченими для харчових цілей. Наслідком використання іонітів є зміна іонного складу, корегування функціонально-технологічних (зниження кислотності, підвищення термостійкості) та функціонально-фізіологічних (перетравлюваність білків) властивостей молочної сировини. Однак, разом з цим використання потенціалу самих іонів не уявляється можливим; іонообмінні процеси супроводжуються утворенням нових хімічних сполук, які видаляються з іонітів під час регенерації. Такий підхід не дозволяє перевести технологію переробки молока з «відкритої» у «закриту» систему і знизити вплив на нього зовнішніх некерованих чинників, а значить й забезпечити більш стабільні умови його переробки.

Принцип міжфазної взаємодії полягає в тому, що речовина-модифікатор є акцептором певних потенціалів й здатна зменшувати їх неконтрольований вплив на ТРС_м. Речовина-модифікатор під час внесення її до ТРС_м завжди знаходиться у стані відокремленої фази (по відношенню до ТРС_м) та може бути повністю вилучена із системи за допомогою спеціальних технологічних прийомів. При цьому, знаходячись у ТРС_м у стані відокремленої фази з певним рівнем інтактності, речовина-модифікатор та ТРС_м характеризується певним матеріальним та енергетичним обміном, який є причиною зниження потенціалів ТРС_м.

За цих умов одночасно забезпечується кероване формоутворення речовини-модифікатора (в нашому випадку – альгінату натрію). Це є наслідком реалізації потенціалу іонного лактокальцію ТРС_м, яке виявляється в утворенні принципово нових структурованих сфероподібних напівфабрикатів – гранульованих та капсульованих. При цьому одночасно зменшується хімічний потенціал ТРС_м, що й призводить до його стабілізації і перетворення згідно (3.5).

Таким чином, що під час переробки ТРС_м змінюються термодинамічні величини ΔG , ΔH та ΔS як результат зміни потенціалу $P \cdot q_0$, що призводить до зміни питомої цінності вихідної сировини (Ω_0). Тому для забезпечення ефективності технологічного процесу (3.6) утворені продукти характеризуються новими властивостями або новим термодинамічним станом, що описується рівнянням:

$$P_{\Omega_i} \cdot q_{\Omega_i} = \frac{P \cdot q_0 - P_{W_i} \cdot q_{W_i}}{P \cdot q_0}, \quad (3.28)$$

який можливо і потрібно охарактеризувати певною фізичною величиною. Безумовно, для такої складної за станом та структурою системи як ТРС_м існує багато показників, за допомогою яких можна контролювати перехід стану Ω_0 (за потенціалом $P \cdot q_0$) до стану Ω_i (3.5). Для процесів, які пов'язано з одержанням кисломолочних продуктів, найбільш доцільним є відслідковування потенціалів, величини $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}} \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$ та $[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}$, як за абсолютним вмістом, так і за їх співвідношенням $\frac{\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}}{[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}}$.

Обґрунтуємо ці твердження й аналітично доведемо такий підхід. Очевидно, що разом з білками ТРС_м найбільш чутливими до зміни рН є кальцій-фосфатні солі, зокрема, колоїдний фосфат лактокальцію, який у ТРС_м знаходиться у вигляді колоїдно-дисперсної фази; саме він приймає участь в утворенні структури казеїнових міцел. Прогнозовану чутливість сольової колоїдно-дисперсної фази порівняно з білковою складовою продиктовано відносно низькими їх молекулярними масами (М.м. $(CaHPO_4)_n = n136,0$, М.м. $[Ca(H_2PO_4)_2]_n = n234,02$) та буферною ємністю як величиною резистентності до зміни властивостей рідкого середовища (розчинника), яке за ознаками є істинним розчином. Для порівняння М.м. казеїну заходиться в інтервалі 20000...100000 Да [78–80].

Для молока сирого достатньою умовою стабільності може бути стабільність його колоїдних комплексів. Серед колоїдних комплексів ТРС_м найбільш вираженою піддатливістю до руйнування будуть визначатися ті, що характеризуються вираженою чутливістю до змін значень рН. У свою чергу значення рН будуть залежати від інтенсивності біохімічних процесів, зокрема, ферментативного гідролізу, що призведе до зміни стану сольової системи ТРС_м (3.21).

Виходячи з передумов технологічної стабільності ТРС_м (рис. 3.1), яку у практичній діяльності контролюють за кислотністю (16...17 °Т), що відповідає значенню рН в інтервалі 6,7...6,8, з колоїдної точки зору її можна записати як

рівність кінетичних коефіцієнтів, що поблизу стану рівноваги описують швидкість перебігу процесів масообміну, дисоціації та (або) перетворення хімічних сполук $[k] = c^{-1}$:

$$k_1 = k_2 \quad (3.29)$$

$$k_3 = k_4 \quad (3.30)$$

де k_1 – кінетичний коефіцієнт, який характеризує процес перетворення колоїдних комплексів у істинний іонний розчин;

k_2 – кінетичний коефіцієнт, який характеризує процес перетворення іонів з істинного розчину у колоїдні комплекси;

k_3 – кінетичний коефіцієнт, який характеризує процес переходу іонів з істинного розчину в малорозчинні кальційвміщуючі солі;

k_4 – кінетичний коефіцієнт, який характеризує процес переходу малорозчинних кальційвміщуючих солей у істинний іонний розчин.



Рис. 3.1. Схема можливих перетворень ТРС_м в технологічному потоці

Традиційно технологію переробки ТРС_м спрямовано на стабілізацію його властивостей (на рис. 3.1 – це стабільність колоїдних комплексів солей ТРС_м, що відповідає $k_2 > k_1$) або реалізацію технологічних процесів, які в загальному вигляді описуються кінетичними коефіцієнтами k_3 та k_4 (з умов, що $k_4 > k_3$), результатом яких є одержання широкого асортименту молочних, кисломолочних та інших видів продуктів.

Для оцінки термодинамічних (вільна енергія, поверхнева енергія, хімічний потенціал) потенціалів ТРС_м, ТРС_с та ТРС_{сум} важливо записати у формальному вигляді умови перетворень в межах ланцюга ТРС_м – продукт кисломолочний – ТРС_с, що дозволить:

- визначити умови стабільності ТРС_м;
- оптимізувати технологічні процеси, які пов'язано зі ТРС_м та молочних продуктів шляхом керування кінетичною рівновагою, яка оцінюється за величинами коефіцієнтів k_1, k_2, k_3, k_4 ;
- інтенсифікувати процеси одержання кисломолочних продуктів за рахунок впливів на технологічні процеси шляхом зсуву співвідношення вагомості коефіцієнтів (попарно) k_1, k_2 та k_3, k_4 ;

– розробити принципово нові технології переробки ТРС_М за рахунок керованого формування потенціалів в ланцюзі ТРС_М – продукт кисломолочний – ТРС_с, які згідно (3.1) змінюють величину або визначають стабільність коефіцієнтів $k_1 \dots k_4$.

З розуміння того, що масова концентрація розчинних солей у ТРС_М відносно низька, а більшість з них знаходиться у нерозчинному або малорозчинному стані ($C_{(Ca_{Lact})_m}$), то формальний запис стабільності ТРС_М за умови $C_{Ca^{2+}_{Lact}} = const$ можна описати рівнянням:

$$C_{(Ca_{Lact})_m} + C_{Ca^{2+}_{Lact}} = 1, \quad (3.31)$$

або

$$[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}} + \mu^0_{Ca^{2+}_{Lact}} \cdot C_{Ca^{2+}_{Lact}} = 1. \quad (3.32)$$

Зрозуміло, що стабільність ТРС_М може бути описано й іншими формальними виразами, але з загальновідомої інформації про роль лактокальцію у стабільності ТРС_М цей вираз є найбільш зручним.

Дійсно, такий формальний запис стану молока сирого (рН=6,6...6,8) є справедливим, оскільки за аналітичними даними на частку $C_{(Ca_{Lact})_m}$ припадає близько 90,0...96,0 мас.% (у перерахунку на загальний лактокальцій), а діапазон вмісту $C_{Ca^{2+}_{Lact}}$ складає 4,0...10,0 мас.%.

Виходячи з рівнянь (3.31), (3.32) та рис. 3.1, умовою термодинамічної рівноваги та стабільності ТРС_М є:

$$C_{(Ca_{Lact})_m} = 1 \quad (3.33)$$

$$C_{Ca^{2+}_{Lact}} \rightarrow 0 \quad \left. \vphantom{C_{Ca^{2+}_{Lact}}} \right\} k_2 \gg k_1, \quad (3.34)$$

оскільки тільки іонний лактокальцій володіє хімічним потенціалом, а умов розчинення кальційвмісних колоїдів у ТРС_М не існує. Тоді відповідно до рівняння 3.33 необхідно, щоб:

$$k_2=1, k_3=1, \quad (3.35)$$

$$k_1=0, k_4=0. \quad (3.36)$$

Для забезпечення стабільності ТРС_М (при ігноруванні інших умов), тобто для досягнення стану, що описується (3.33), та реалізації умови (3.31) необхідним є виведення іонного лактокальцію із ТРС_М. Можна спрогнозувати, що практична реалізація умови (3.33) буде призводити до стабілізації властивостей ТРС_М і повністю описувати стан стабільності ТРС_М і продуктів на його основі.

За концепцією роботи для досягнення стану, що описується рівнянням (3.33), із стану (3.31) технологічний процес повинно бути організовано таким чином, щоб наявний потенціал іонного лактокальцію $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}} \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$ і потенціал солей $[\mu^0] \cdot m_{Ca_{Lact}}$ було використано для керованого технологічного процесу з одержанням нової харчової продукції. Виконання умов, що описуються (3.33), (3.34), може бути реалізовано при видаленні Ca_{Lact}^{2+} із ТРС_м, тоді за умови (3.34) ефективність технологічної стабілізації суттєво зростає.

Для ТРС_м рівняння (3.33) та (3.34) відповідають максимальній величині ентропії та хімічній пасивності технологічної системи (за час спостереження), оскільки умовний хімічний потенціал такої системи за виконання рівняння (3.34) практично дорівнює нулю. Під час сквашування ТРС_м (без врахування природи цього процесу) до рН 4,3...5,5, а також зниження рН значно нижче цих значень виникають умови:

$$k_1 \gg k_2, \quad (3.37)$$

$$k_4 \gg k_3. \quad (3.38)$$

Це забезпечує максимальний (в ідеалі – повний) перехід міцелярного лактокальцію (рис. 3.1) у істинний іонний стан (3.21). Накопичення іонного лактокальцію порушує хімічну стабільність ТРС_м, а зростання їх концентрації під дією самочинно діючих потенціалів ($[H^+] \rightarrow \max$) або збурюючи та керуючих чинників здатне суттєво змінити як загальні властивості ТРС_м як системи, так й призвести до порушення колоїдної рівноваги, що відбиватиметься за зміни коефіцієнтів $k_1 \dots k_4$.

Є зрозумілим, що це трактування викладено у загальному вигляді, оскільки для різних колоїдних кальційвміщуючих солей в реальному процесі необхідно підбирати характерні умови розчинення. При цьому спостерігаються нові умови термодинамічної рівноваги, які за вмістом іонного лактокальцію можуть бути описані виразом:

$$C_{Ca_{Lact}^{2+}} \rightarrow \max. \quad (3.39)$$

З врахуванням виразу (3.31) при повному гідролізі кальційвміщуючих солей справедливим є вираз:

$$1 - C_{Ca_{Lact}^{2+}} = 0. \quad (3.40)$$

Тоді:

$$k_4 = 1, \quad (3.41)$$

$$k_3 = 0. \quad (3.42)$$

Перехід системи зі стану, що описується рівняннями (3.33–3.36), у стан (3.39–3.42), є певним розвитком системи, який іде самочинно або під дією керуючих чинників, а з хімічної точки зору є хімічною реакцією з накопиченням іонів, в т.ч. іонів лактокальцію і може проходити лише за умови, коли:

$$k_1 \cdot k_4 \gg k_2 \cdot k_3. \quad (3.43)$$

Такі хімічні процеси є термодинамічно витратними і протікають лише за наявності енергетичних потенціалів в системі. Такими потенціалами у ТРС_м володіють лише вуглеводи, оскільки під час гідролізу 1 молю глюкози (лактози) до кислот вивільняється 47,0 кДж енергії.

Рівняння (3.40) є умовою термодинамічної стабільності кисломолочної продукції, оскільки під час сквашування молока покращуються умови розчинності міцелярного лактокальцію, який є складовими протеїдів ТРС_м або малорозчинних кальційвміщуючих солей. Безумовно, абсолютне значення цього виразу є гіпотетичною величиною, оскільки як умови розчинності, так і характеристика розчинника для різних колоїдних субстанцій ТРС_м будуть носити селективний характер та значення. Але, розуміючи, що цей вираз відповідає умові позитивного приросту ентропії (самочинного прагнення рівноваги) системи, і з врахуванням, що кожний окремий вид кисломолочної продукції характеризується індивідуальними органолептичними (за кислотністю, складом) та фізико-хімічними (рН, мінеральний склад, ступень гідролізу) характеристиками, можна стверджувати, що вираз:

$$0 \leq 1 - C_{Ca^{2+}_{Lact}} \leq 1 \quad (3.44)$$

може бути прийнятий як формальний запис виникнення *i*-го кисломолочного продукту.

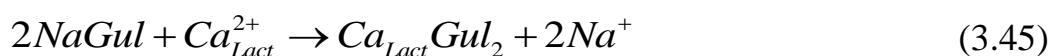
Наведену систему формальних виразів, яку описано виразами (3.31), (3.40) та (3.44), в сукупності з технологічними цілями може бути прийнято як основу для прогнозування рівня якості кисломолочного продукту, а після його одержання – визначення умов та параметрів його стабілізації в технологічному потоці.

Рівняння (3.31), (3.40) та (3.44) одночасно як математична система можуть розглядатися як феноменологічна характеристика станів ТРС_м в технологічному потоці його переробки у кисломолочні продукти [236]. Є очевидним, що стан продукту, який описується (3.44), може бути одержано трансформацією ТРС_м з характеристиками відповідно (3.31) традиційними способами переробки або ж змішуванням ТРС_м (3.31) з трансформованою системою, яка відповідає умовам (3.40) у визначених парціальних кількостях. Це значить, що кисломолочний продукт принципово можливо одержати із ТРС_м більш інтенсивним способом, наприклад, розбавленням його ТРС_с, стан

якого описується рівнянням (3.40) у співвідношеннях, які забезпечують виникнення стану (3.44) – єдиного і характерного тільки для даного виду продукту за умови, що відомі характеристики продукту описуються рівнянням (3.44). Особливо такий підхід буде ефективним для виробництва м'яких сирів, оскільки додавання у TRC_M TRC_c зі станом відповідно рівнянню (3.40), фактично збагачує TRC_M на потенціал іонного лактокальцію і не буде суттєво впливати на хімічний склад готової продукції.

Є зрозумілим, що TRC_c або $TRC_{сум}$ не містить потенціалів, які б могли виступати як компенсуючий чинник потенціалу $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}} \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$. Зниження концентрації Ca_{Lact}^{2+} може бути досягнуто введенням в систему додаткових аніонних речовин-модифікаторів, здатних зв'язувати надлишок іонів лактокальцію. Але принциповою вимогою до цього процесу є відповідність енергії активації та константи швидкості реакції відповідно рівняння Ареніуса. За цих умов речовина-модифікатор повинна мати величину енергії активації сорбції іонів лактокальцію нижчу, ніж енергія активація процесу солеутворення (цих же іонів з аніонами). За цих умов TRC_M , TRC_c , $TRC_{сум}$ будуть збіднюватися за вмістом Ca_{Lact}^{2+} .

З технологічної точки зору однією з вимог до речовини-модифікатору є виникнення миттєвої неспорідненості новоутвореної речовини з розчинником після завершення процесу сорбції, що дозволяє видалити її з TRC_M . Так, відповідно до сформульованих вимог речовини-модифікатора Ca_{Lact}^{2+} може бути альгінат натрію [237, 238], у вигляді розчину певної концентрації з сумарним аніонним потенціалом $\mu_{Alg^-} \cdot C_{Alg^-}$ (де μ_{Alg^-} – хімічний потенціал моля альгінату натрію, C_{Alg^-} – концентрація альгінату натрію у розчині) з виникненням транс-орієнтованих один до одного полімерних ланок хелатних комплексів:



проти теоретично вірогідної



оскільки тепловий ефект екзотермічної реакції (3.45) перевищує ΔH реакції (3.46) на 330 кДж/моль.

Дозоване введення розчину альгінату натрію в TRC_M , TRC_c , $TRC_{сум}$ або навпаки призведе до зниження реального рівня ентальпії нової системи за рахунок компенсації потенціалів $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}} - \mu_{Alg^-} \cdot C_{Alg^-}$ з виникненням нової фази альгінату кальцію. Блочна структура з G-блоками альгінату натрію

робить його енергетично вигідним (тепловий ефект вищеозначеної реакції заміщення за аналізом результатів колориметрії складає 62,2 кДж), оскільки вона перетворює G-блочний участок в «енергетичний маскон» і забезпечує дифузійний спрямований рух Ca_{Lact}^{2+} в бік альгінату натрію з виникненням неспорідненої з TPC_M нової упорядкованої термодинамічно рівноважної системи. За цих умов зниження значень ентальпії (по відношенню до TPC_M) у $TPC_{сум}$ за рахунок суттєвого зниження добутку $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$ призведе до зменшення дестабілізуючого чинника на колоїдну стабільність молока.

У TPC_M , TPC_c або $TPC_{сум}$ зменшення концентрації іонів лактокальцію відбувається скачкоподібно, тобто величина потенціалу іонного лактокальцію суттєво зменшується, тим самим зменшуючи кількісну величину потенціалу системи вцілому. Теоретично можна передбачити, що за певних умов, тобто за умови $C_{Ca_{Lact}^{2+}} \rightarrow 0$ у $TPC_{сум}$ величина загального потенціалу буде визначатися тільки TPC_M , яке внесено у цю суміш.

У той же час за певного технічного оснащення можливо створити ситуацію, коли акцептор іонів лактокальцію у вигляді розчину альгінату натрію буде утворювати оболонку навколо TPC_c або $TPC_{сум}$, які екструдуються в розчин у крапельному режимі. При цьому різні за складом TPC можуть бути інкапсульовані у альгінат-кальцієву оболонку за рахунок реалізації потенціалів іонів лактокальцію та альгінату натрію. Таким чином, можуть бути створені принципово нові форми харчового продукту (TPC_c , TPC_M або $TPC_{сум}$ інкапсульоване в альгінат-кальцієву оболонку) та сформовані нові умови для його переробки, оскільки «відкриту» систему TPC у стані капсули буде перетворено у «закриту» систему TPC капсульоване.

Принциповим є те, що на даній стадії розвитку системи завершаються фазові перетворення з досягненням міжфазової рівноваги. Але з врахуванням того, що інтенсивність донорно-акцепторних взаємодій на рівні «інкапсулянт-оболонка» побудовано на різниці концентрацій, то обов'язково у середовищі інкапсулянту буде зберігатися частка Ca_{Lact}^{2+} , концентрацію якого можна розрахувати за акцепторною ємністю альгінату натрію. Тому загальна величина ентропії інкапсулянту буде величиною позитивною, що визначатиме певний вплив на його стабільність.

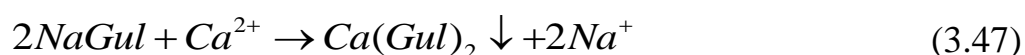
Сформульований підхід є принципово новим в технології переробки TPC , оскільки за обґрунтованих станів TPC_M та TPC_c (3.31), (3.40), (3.44) вони можуть бути використані як вихідне TPC для одержання структурованих сфероподібних продуктів у стані суцільного гелю на основі альгінату натрію, або виконувати роль інкапсулянту під час одержання капсульованих систем.

Є очевидним, що технологічна можливість одночасного корегування властивостей TPC_M (3.34), тобто перехід зі стану, що описується (3.31), у стан

(3.33), а також реалізація хімічних потенціалів іонного лактокальцію (вирази (3.40), (3.44)) шляхом зв'язування його альгінатом натрію, здатного утворювати відокремлену фазу у формі сфероподібного продукту, залежить від виду та величини потенціалу ТРС, що використовується.

Альгінат натрію у стані розчину повною мірою відповідає вимогам речовини-модифікатора, введення якого до ТРС в дозованому (крапельному) режимі (або навпаки) дозволить одержувати гранульовані (або капсульовані) харчові продукти. Але виникнення фізичних станів «гранула» або «капсула» залежить від станів ТРС, у якому вони перебувають, та способу введення.

Формоутворення як результат реакції описується виразом:



й залежить повною мірою від потенціалу системи за вимогою донорських властивостей Ca_{Lact}^{2+} , тобто добутку $\mu_{Ca_{Lact}^{2+}}^0 \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}$, що згідно рівняння Аренуса в реальному технологічному процесі визначає константу швидкості реакції. В технологічних процесах важливим є не тільки факт протікання реакції, а й достатня кількість реагентів у системі. Особливо це важливо під час реалізації процесів капсулоутворення, де роль лактокальцію зводиться не тільки до функції блокуючого електроліту, а й «будівельного» матеріалу, оскільки тільки за необхідної його концентрації відбувається нарощування стінки капсули. Виходить це із суті кооперативного процесу, який для альгінату натрію порівнюють з «застібанням блискавки», коли спочатку G-блок однієї молекули альгінату натрію зв'язується з аналогічним блоком іншої молекули альгінату натрію за безпосередньої участі іонного лактокальцію, що запускає процес зшивки участків ланцюгів наступними катіонами. Але це можливо лише за достатньої кількості катіонів.

При утворенні зшитих участків альгінату натрію втрачається значна кількість водневих зв'язків, що забезпечували спорідненість з молекулами розчинника. За високого потенціалу іонного лактокальцію гідрофобізація $AlgNa$ буде стрімко зростати з втратою спорідненості його з розчинником, що призведе до деформації ланцюгів макромолекул. Система починає упорядковуватися ($\Delta S < 0$), а $\Delta H_{Ca_{Lact}(Gul)_2}$ і ΔG спрямовуються у бік позитивних величин. За певної концентрації Ca_{Lact}^{2+} при обґрунтованій концентрації альгінату натрію (при умові вмісту у ньому не менше 20...25% G-блоків) взаємодія полімерів альгінату натрію з розчинником стає енергетично не вигідною і за рахунок зростання сил гідрофобності молекули альгінату формуються у замкнуті енергетично вигідні просторові структури, якими є капсули. Саме цей факт може бути покладено в основу формування капсул і переводу «відкритої» системи ТРС_c та ТРС_{сум} в «напівзакриту».

На перших етапах товщина стінки капсули близька до мономолекулярної та є механічно нестійкою. За умови, що у інкапсульованій частині капсульного простору існує градієнт концентрації за вмістом лактокальцію по відношенню до стінок капсули, тобто концентраційна нерівноважність, виникає дифузія іонів лактокальцію у бік стінки і через неї, що є технологічною умовою одержання капсульованих систем з заданими властивостями. Тому концентрація лактокальцію в інкапсулянті є ключовим параметром протікання технологічних процесів за участі TRC_c та $TRC_{сум}$, і лише за певної її концентрації в інкапсулянті отримується можливість одержання капсульованих продуктів.

Згідно даних [62–82] лактокальцій у молоці міститься у казеїнаткальційній фосфатному комплексі та малорозчинних кальційвміщуючих солях. Доведемо, що переважно ефективними донорами іонного лактокальцію є малорозчинні кальційвміщуючі солі. Більшість досліджень [75–77] стверджує, що функціонально-технологічні властивості TRC_m більшою мірою корелюють з таким показником як значення рН. У TRC_m переважно більша кількість лактокальцію знаходяться у зв'язаному стані (3.33). При цьому за умови $\frac{d\mu}{dc} = 0$, обмін лактокальцію колоїдного та іонного фактично за умов стабільного стану міцел не відбувається ($k_1 = k_2$). У зв'язку з цим, не дивлячись на достатньо велику масову частку іонного лактокальцію, TRC_m не може бути використане для реалізації процесу капсулоутворення, оскільки кінетика накопичення іонів лактокальцію буде малодинамічною, а умов для розчинення міцелярного лактокальцію не існує.

Розглянемо модель цього процесу, виходячи з трьох основних положень (теорій): Ван-дер-ваальсовські комплекси, кластерофільна взаємодія білків з водою, термодинаміка та будова розчинів електролітів. За [236] молекулярно-кінетична теорія не в змозі точно передбачити зміну величини вільної енергії Гібсса, отже має обмеження під час опису біохімічних та біологічних процесів, в яких міжмолекулярна взаємодія відіграє головну роль. Це положення повною мірою можна віднести і до TRC_m , яке, по суті, є продуктом видільної системи (молочних залоз) та призначено природою тільки для вигодовування потомства.

Слід відмітити, що існування фізико-хімічних комплексів обмежено рамками енергій зв'язку:

$$60 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > E_{зв} > 2,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (3.48)$$

де $E_{зв}$ – енергія зв'язку, кДж/моль.

При цьому нижня межа відповідає тепловому руху молекул за технологічних температур, а верхня – хімічним реакціям з утворенням нових молекул (речовин). В середині даного діапазону Ван-дер-ваальсовська (електромагнітна, квантова) взаємодія виявляється суттєвою. Дійсно, якщо взаємодію молекул представити залежно від відстані r між ними, то вийде:

$$E_{зв} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r^2} + \dots + \frac{1}{r^n}, \quad (3.49)$$

де r – відстань між молекулами, що взаємодіють.

Видно, що за $n > 2$ внесок мультипольної взаємодії дуже малий, але не є нульовим. Звідси виникає велика кількість варіантів утворення міжмолекулярних комплексів, що забезпечують існування структур з локальним мінімумом вільної енергії. При цьому слід відмітити, що відповідно до кулонівських сил, індукційні та дисперсійні сили – це тільки сили притягування, тобто саме ті, що й відповідають за утворення сферичної структури. Виходячи з цього TRC_m , точніше його технологічні властивості, без всякого сумніву повинні відповідати теорії утворення Ван-дер-ваальсовських комплексів. При цьому важливу роль в міжмолекулярній взаємодії відіграє поляризуємість молекул, а відповідно, їх атомний (хімічний) склад, розміри та діелектрична проникність середовища, в якому вони знаходяться.

Значну частину молекул TRC_m представлено білками. Білок як високомолекулярне з'єднання має нерівномірне розподілення електричного заряду, а його складові мають різну спорідненість з розчинником. Тому його поляризуємість (за сталого хімічного складу) фактично постійна та визначається взаємним розташуванням заряджених активних груп, а також розмірами та просторовою конфігурацією. Здатність білка до сольватації обумовлює існування достатньо стійкої молекули, яка існує в межах енергій зв'язку. Динамічна поведінка білків в водному середовищі, як доведено дослідженнями, визначається двома основними чинниками: сорбована вода (гідратна оболонка) та кластери води всередині білкових порожнин [240].

Як встановлено, час кореляції молекул «кластерної» води відрізняються на 6 порядків: для чистої води $\tau_c = 10^{-10} \dots 10^{-12}$ с; для кластерної – $\tau_c \geq 10^{-6}$ с. Низьку здатність кластерів води як розчинника пов'язано зі зниженням діелектричної проникності. При цьому приріст ентальпії ΔH та ентропії ΔS є від'ємним:

$$\Delta H < 0; \quad \Delta S < 0. \quad (3.50)$$

Локальний мінімум енергії Гіббса $dG = 0$ ($\delta G > 0$) пов'язано з тим, що ентропія змінюється на більшу величину, ніж ентальпія (теплоємність). В результаті вода утворює кооперативну систему з порожниною білку,

тривалість життя якої визначається геометрією, стабільністю поверхні порожнини та зовнішніми чинниками (температура, рН, іонна сила тощо), а енергія кластерофільної взаємодії – рівнянням:

$$G_{кл} = G - G^* , \quad (3.51)$$

де $G_{кл}$ – енергія кластерофільної взаємодії, Дж/моль;

G , G^* – потенціал Гіббса чистої та кластерної води, Дж/моль.

Вираз (3.51) вказує на суттєву роль іонів, які можуть бути мобілізовано всередині білкових молекул, тому що, з одного боку, вони впливають на впорядкованість кластерної структури, а, з іншого, – самі солі у такій воді мають меншу константу дисоціації. Ці два протилежних ефекти повинні прийти до рівноважного стану. Як відмічено в [241], поведінка електролітів в розчинах з низькою діелектричною проникністю та за достатньо високої концентрації призводить до утворення як іонно-парних комплексів, що нагадують багатоядерні структури, так і їх агрегатів. В цьому випадку як «ідеальний розчин» слід розглядати розчин таких агрегатів. З визначених положень випливає, що міцели TRC_m є Ван-дер-ваальсовськими кластерофільними структурами з іонно-парними комплексами, що є дисперсною фазою (наряду з жировими шариками) в водному розчині цукрів, високомолекулярних та мінеральних речовин. Надлишковий електричний заряд міцел перешкоджає їх агрегації.

Таким чином, міцели є дисперсною фазою у TRC_m , розміри яких достатньо однорідні ($d=90...300$ нм) й ведуть себе як броунівські часточки зі змоченою поверхнею розділу. При цьому міцелярний лактокальцій, який є структурною частиною міцели, за відсутності керованого впливу практично недоступний до хімічних реакцій, що унеможливорює капсулоутворення, яке пов'язано з вираженою хімічною кінетикою процесу.

Ці дані свідчать, що, не зважаючи на те, що казеїни молока містять достатню кількість лактокальцію, його доступність завдяки особливостям структурних одиниць TRC_m є мінімальною для хімічних реакцій. Тож відповідно проведених аналітичних досліджень хімічна взаємодія між лактокальцієм та *AlgNa* перш за все буде відбуватися за рахунок лактокальцію, що входить до складу малорозчинних кальційвміщуючих солей, надалі – лактокальцію, що входить до складу міцел. Такий розвиток системи дозволить реалізувати нові технологічні підходи з одержанням структурованих сфероподібних напівфабрикатів, але за умови перевищення кінетики накопичення іонного лактокальцію над кінетикою його зв'язування під час гелеутворення.

3.3 Кінетика утворення альгінат-лактокальцієвих комплексів як передумова обґрунтування параметрів технологічного процесу одержання структурованих сфероподібних напівфабрикатів

З даних підрозділу 3.2 видно, що стан лактокальцію (іонна форма, міцелярна форма) TRC_M суттєво залежить від значень рН системи. З точки зору побудови принципово нових технологій переробки молока важливо мати інформацію про кінетику перетворень міцелярного лактокальцію у іонний з метою забезпечення структуроутворення альгінату натрію. Технологічний процес переробки TRC_M , TRC_C , $TRC_{сум}$ може характеризуватися трьома випадками:

- дефіцит іонів лактокальцію у TRC_M та, як наслідок, малодинамічний процес утворення альгінат-кальцієвих з'єднань;
- надлишок іонів лактокальцію у TRC_C та, як наслідок, висока кінетика утворення альгінат-кальцієвих сполук;
- кероване створення технологічних сумішей $TRC_{сум}$ з заданим вмістом іонного лактокальцію та прогнозованою кінетикою утворення альгінат-кальцієвих сполук.

Розглянемо та проаналізуємо кінетику процесу перетворення альгінату натрію, особливістю якого є дефіцит Ca_{Lact}^{2+} , тобто вміст Ca_{Lact}^{2+} є лімітованим (3.31), що характерно для TRC_M . Одночасно відсутня можливість підвищити його концентрацію скачкоподібно (без застосування спеціальних заходів).

Джерелом іонів лактокальцію для реакції взаємодії з альгінатом натрію у даному випадку є кальційвміщуючі солі, а також наявний Ca_{Lact}^{2+} , концентрація якого мізерно мала для капсулоутворення, але відповідає умові «концентрація» для проходження реакції заміщення. Це виходить з об'єктивної передумови за співвідношенням мас реагуючих компонентів, тобто законом діючих мас, згідно якого швидкість реакції прямопропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, що в загальному вигляді може бути записано для системи іонів розчинів альгінату натрію та солей лактокальцію:

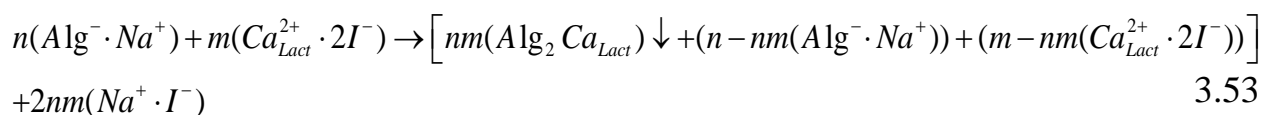
$$V = k \cdot C_{Alg^-}^n \cdot C_{Ca_{Lact}^{2+}}^m, \quad (3.52)$$

де k – константа швидкості реакції;

$C_{Alg^-}^n, C_{Ca_{Lact}^{2+}}^m$ – концентрації вихідних компонентів;

m, n – стехіометричні коефіцієнти.

Запишемо реакцію взаємодії альгінату натрію з іонами лактокальцію у TRC_M , TRC_C або $TRC_{сум}$ (за значень рН вище 6,0) у загальному вигляді:



де $\left[nm(\text{Alg}_2 \text{Ca}_{\text{Lact}}) \downarrow \cdot n - nm(\text{Alg}^- \cdot \text{Na}^+) \cdot m - nm(\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+} \cdot 2\text{I}^-) \right]$ – склад гелю альгінату кальцію за діючих концентрацій $[\text{AlgNa}]$ та розчинного $[\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+} \cdot 2\text{I}^-]$; (3.54)

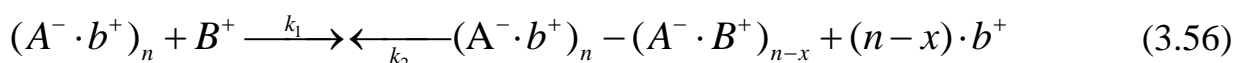
I^- – аніони солей ТРС_м.

Утворення гелів з таким складом можливо за рахунок протікання реакції кооперативного типу лише за умов значень рН ТРС_м близьких до 7,0, що забезпечує практично абсолютну розчинність альгінату натрію, тобто



Співвідношення компонентів у правій частині виразу виходить із поняття молекулярності розчину, тобто від молекулярних концентрацій речовин. Виходячи з фактичного складу мінеральних речовин за розчинністю, можна передбачити, що частка $nm(\text{Alg}_2 \text{Ca}_{\text{Lact}}) \downarrow$ в ТРС_м буде незначною, оскільки концентрація $\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}$ – єдиного учасника, який в ТРС_м здатен до блокування альгінату натрію, є відносно незначною (орієнтовно 4,0...10,0 мг%), а відносна концентрація альгінату натрію у системі – є надлишкова.

Тоді (за значень рН молока, близьких до нейтральних) з врахуванням даних рис. 3.1 та виразів (3.29), (3.30) є очевидним, що запис процесу гелеутворення (утворення відокремленої гелеподібної фази) для альгінату натрію з абсолютною розчинністю за дефіциту $\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}$ можна представити у загальному вигляді:



де $(\text{A}^- \cdot \text{b}^+)_n$ – n -на концентрація альгінату натрію у системі;

B^+ – наявний у ТРС_м іонний лактокальцій за визначеного протиіона;

$(\text{A}^- \cdot \text{b}^+)_n - (\text{A}^- \cdot \text{B}^+)_{n-x}$ – надлишок альгінату натрію у системі.

Аналіз виразу (3.56) свідчить, що за розвитку системи «ТРС_м – розчин альгінату натрію» колоїдна стабільність ТРС_м може бути технологічно керованою у бік її підвищення, а наявність буферної сорбційної ємності у формі надлишку альгінату натрію $(\text{A}^- \cdot \text{b}^+)_n - (\text{A}^- \cdot \text{B}^+)_{n-x}$ є певним стабілізуючим чинником, який як мінімум забезпечує рівність (3.29), а за фактичним потенціалом – рівності (3.35) та (3.36).

Але аналіз виразу (3.56) свідчить, що у правій частині рівняння відсутній надлишок іонів лактокальцію (B^+), що унеможливило його дифузю до речовини $(A^- \cdot b^+)_n$ згідно з законом Фіка, а протікання реакції, що описується (3.56), характеризується як сорбційний ефект речовини $(A^- \cdot b^+)_n$ за сорбційною ємністю. Тому перехід $(A^- \cdot b^+)_n \rightarrow (A^- \cdot B^+)_{n-x}$ буде малодинамічним і практично не буде залежати від концентрації альгінату натрію, а буде залежати лише від концентрації іонів лактокальцію B^+ у системі.

За наявності у ТРС_м відносно низької концентрації Ca_{Lact}^{2+} є очевидним, що процес, який описується виразом (3.56), буде мало динамічним і майже не підлягає інтенсифікації за умови забезпечення стабільної величини значення рН ТРС_м. У технологічному плані інтенсифікація цього процесу можлива тільки за рахунок збільшення поверхні обміну іонами, тому введення альгінату натрію у формі крапель-куль з технологічно мінімальним діаметром, що є обґрунтованим та доцільним.

Проаналізуємо і оцінимо можливість одержання нових харчових форм «гранула» та «капсула» або в ТРС_м, або з використанням ТРС_м як рецептурної складової інкапсулянту з врахуванням здатності альгінату натрію до гелеутворення.

Гелеутворення, тобто виникнення стану $nm(Alg_2 Ca_{Lact}) \downarrow$, з утворенням фізичної поверхні розділу у вигляді куль можливе лише за умови утворення певних концентраційних кількостей гелю та певної кінетики процесу, що згідно закону діючих мас описується поняттям молекулярність розчину. Оцінити ефект виникнення гелів альгінату кальцію при використанні у технологічному потоці ТРС_м як джерела Ca_{Lact}^{2+} , можливо за добутком трьох величин-характеристик, а саме:

C_{AlgNa} – молекулярна концентрація альгінату натрію як концентраційної умови виникнення гелю за характеристикою концентраційна гелю-точка;

$C_{ГК}$ – вміст (масова концентрація) гулурунової кислоти у складі альгінату натрію. Цей показник дозволяє свідомо зробити підбір акцептору, оскільки $\frac{C_{ГК}}{C_{МК}}$, тобто співвідношення масових часток α -L-гулурунової та β -D-манурунової кислот у складі альгінової кислоти визначають його здатність до гелеутворення. За умови $[C_{МК}] \gg [C_{ГК}]$ гелеутворення проходити не буде ($\chi = \frac{C_{ГК}^{2+}}{C_{ГК}}$ – ступень реалізації реакції кооперативного типу, за яким оцінюють кількісні величини завершеності реакції (3.53)).

За умови, що

$$\chi \approx 0, \quad (3.57)$$

система характеризується як розчин альгінату натрію;
за умови, що

$$\chi = 0,1 \dots 0,3, \quad (3.58)$$

система характеризується як загущена система зі складом згідно виразу (3.54);

за умови, що

$$\chi = 0,4 \dots 0,6, \quad (3.59)$$

система характеризується як гель (альгінат кальцію), що забезпечує комплексоутворення зі складом системи $nm(\text{Alg}_2 \text{Ca}_{Lact}) \downarrow$ у переважній масовій концентрації.

З врахуванням кінетики процесу та порядку хімічної реакції, яка дорівнює сумі показників ступенів за концентрацією вихідних речовин в рівнянні (3.52), для сфероподібної структури краплі кінетичний процес капсулоутворення можна об'єктивно виразити із закону діючих мас:

$$-\frac{d[\text{Alg Na}]}{d\tau} = \frac{d[\text{Alg}_2 \text{Ca}_{Lact}]}{d\tau} = k \cdot [\text{Alg}^-] \cdot [\text{Ca}_{Lact}^{2+}]. \quad (3.60)$$

З врахуванням наведеного за невідомої концентрації лактокальцію, вираз (3.60) набуває вигляду:

$$-\frac{d[\text{Alg Na}]}{d\tau} = \frac{d[\text{Alg}_2 \text{Ca}_{Lact}]}{d\tau} = k \cdot [\text{Alg}^-] \cdot \left[C_{\text{Alg}^-} \cdot C_{ГК} \cdot \frac{C_{ГК}}{C_{МК}} \cdot \chi \right], \quad (3.61)$$

$$\text{де} \quad [\text{Ca}_{Lact}^{2+}] = C_{\text{Alg}^-} \cdot C_{ГК} \cdot \frac{C_{ГК}}{C_{МК}} \cdot \chi. \quad (3.62)$$

Рівняння (3.61) визначає мінімальну концентрацію іонів лактокальцію для забезпечення капсулоутворення за умови (3.58) для альгінату з визначеною концентрацією гулурунової кислоти $C_{ГК}$ та її співвідношення до мануронової кислоти у складі альгінової кислоти $\frac{C_{ГК}}{C_{МК}}$, та ступенем заміщення χ .

Практичний сенс виразу $\chi = \frac{C_{ГК}^{2+}}{C_{ГК}}$ зводиться фактично до виникнення випадку, що описується виразом (3.59), тобто величини $\chi = 0,4 \dots 0,6$. Розуміючи, що залишки гулурунової кислоти складають лише частину структури молекули альгінату натрію, але вони відповідають за гелеутворення, тобто фактично виникає ситуація, коли:

$$\chi = \frac{C_{ГК}^{2+}}{C_{ГК}} = [\text{Alg}_2 \text{Ca}_{Lact}]. \quad (3.63)$$

З врахуванням зазначеного вираз (3.63) можна записати як:

$$-\frac{d[AlgNa]}{d\tau} = k \cdot [Alg^-] \cdot \left[C_{Alg^-} \cdot C_{ГК} \cdot \frac{C_{ГК}}{C_{МК}} \cdot [Alg_2Ca_{Lact}] \right]. \quad (3.64)$$

Звідси:

$$[Alg_2Ca_{Lact}] = -\frac{k \cdot [Alg^-] \cdot \left[C_{Alg^-} \cdot C_{ГК} \cdot \frac{C_{ГК}}{C_{МК}} \right]}{\frac{d[AlgNa]}{d\tau}}. \quad (3.65)$$

Аналіз рівняння (3.64) свідчить, що коли одним із компонентів системи є ТРС_м з низьким вмістом іонного лактокальцію (4...10 мг%), молекулярна концентрація якого не відповідає умові (3.63), а при вилученні його із ТРС_м надлишком альгінату натрію вона не компенсується донорською активністю джерел лактокальцію за відсутності умов активації процесів гідролізу малорозчинних солей ТРС_м. При цьому капсулювання як процес не є можливим, оскільки $\chi \approx 0$. Це також може означати, що в ТРС_м відсутні умови гідролізу солей, а швидкість гідролізу за реальних умов є низькою. Оскільки процеси, які описуються виразами (3.21), (3.24) як обов'язковою умовою для розчинення нерозчинних та малорозчинних форм лактокальцію у ТРС_м, відсутні, то швидкість перетворення $AlgNa$ в Alg_2Ca_{Lact} ($\chi \rightarrow max$) буде дуже низькою, що виключає можливість реалізації процесу формування капсул. В цьому випадку кінетичне рівняння перетворень альгінату натрію може бути описане виразом (3.64). Є очевидним, що у цьому випадку швидкість вивільнення Ca_{Lact}^{2+} є величиною постійною за умови, що $V \rightarrow 0$. Тому швидкість перетворення альгінату натрію $-\frac{d[AlgNa]}{d\tau}$ буде повністю залежати від темпів накопичення Ca_{Lact}^{2+} .

За умови $V \rightarrow 0$ добуток (права частина рівняння (3.64)) буде величиною малою за рахунок незначної величини концентрації альгінату натрію, а також інших співмножників і практично не буде залежати від концентрації альгінату натрію, що вноситься в систему. Тому технологічною інтерпретацією рівняння (3.60) як об'єктивною умовою прогнозування процесу капсулоутворення є висновок про неможливість реалізації цього процесу при використанні як формуючого середовища ТРС_м.

В той же час ТРС_м може бути використано для малодинамічного процесу одержання суцільних (за структурою) гелів альгінату натрію, наприклад, у формі гранул у зв'язку з тим, що концентрація іонів лактокальцію на рівні 4,0...10,0 мг% є достатньою для формування відокремленої фази гелю альгінату кальцію під час екструзії у ТРС_м крапель альгінату натрію. За певний технологічний час у малодинамічному режимі масопереносу іонів лактокальцію у відокремлену фазу альгінату натрію пройде формування ізотропного гелю альгінату кальцію. Одночасно буде зростати величина

ентропії у ТРС_м за рахунок виконання умов, що описуються виразами (3.33), (3.34), що, вірогідно, призведе до колоїдної стабілізації ТРС_м.

Із аналізу рівняння (3.65) є очевидним, що капсулоутворення, тобто накопичення $nm(\text{Alg}_2 \text{Ca}_{\text{Lact}}) \downarrow$ за значень рН ТРС_м близьких до 7,0 не є можливим, оскільки технологічний процес прямопропорційно залежить тільки від концентрації $\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}$, тобто $C_{\text{Alg}^-} \cdot C_{\text{ГК}} \cdot \frac{C_{\text{ГК}}}{C_{\text{МК}}} \cdot \chi$; та зворотно пропорційний концентрації альгінату натрію та швидкості його перетворень.

Тому забезпечення капсулоутворення за даних умов залежить від реалізації технологічних заходів, які спрямовано на збагачення системи іонним лактокальцієм, джерелом якого можуть бути зовнішні джерела або малорозчинні солі ТРС_м.

Виявлено, що зміна колоїдного стану лактокальцію визначається як аналітичний факт стану його свіжості, що покладено в основу рекомендацій переробки молока сирого. Аналітично визначено, що цей показник не використовується як ключовий параметр для обґрунтування принципово нових технологій, в тому числі технології капсульованих молочних продуктів.

Автором не виявлено фундаментальних досліджень про джерела $\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}$ та його донорів за різних значень рН в інтервалі $4,0 < \text{pH} < 7,0$ та не встановлено механізми блокування донорських властивостей казеїнаткальцій фосфатного комплексу у присутності різних за розчинністю солей, а також цих же солей у присутності казеїнів. Узагальнюючи наведені аналітичні дані, можна констатувати, що ТРС_м володіє вираженим потенціалом для перетворення альгінату натрію за схемою «золь – гель перехід», але формоутворення капсул можливе лише за наявності умов (3.39–3.420, реалізованих в алгоритмі обґрунтованого технологічного процесу. В інших випадках ТРС_м може бути використане для реалізації процесу гранулоутворення.

Розвиток ТРС_м у бік накопичення $\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}$ та зсуву рН середовища у кислу зону можна вважати закінченим, оскільки джерел потенціалу такого розвитку у цій систем практично не існує, термодинамічна характеристика цього стану описується рівняннями (3.26), (3.27).

Аналіз цих рівнянь свідчить, що ТРС_м закінчило свій розвиток, так як сумарний потенціал відповідає мінімуму і знаходиться у «енергетичній ямі». Це ще раз підтверджує факт, що перехід від стану (3.31) ($C_{(\text{Ca}_{\text{Lact}})_m} + C_{\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}} = 1$) до стану (3.40) ($1 - C_{\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}} = 0$) є термодинамічно витратним (підрозділ 3.2). При цьому «відкрита» система ТРС_м трансформується у ТРС_с, а новий хімічний потенціал $\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}$ ($\mu_{\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}}^0 \cdot C_{\text{Ca}_{\text{Lact}}^{2+}}$) буде ефективним у процесах з меншим рівнем енергії активації хімічних процесів. Використання такого потенціалу можливо

за реалізації термодинамічно (енергетично) вигідних технологічних процесів та з врахуванням молекулярної концентрації Ca_{Lact}^{2+} (вирази (3.52), (3.53)).

Такі випадки (згідно (3.16), (3.24)) технологічно прогнозовані і пов'язані з використанням Ca_{Lact}^{2+} ТРС_c в технологіях, коли ТРС_c є інкапсулянт. Якщо з процесової точки зору ТРС_c надати функції інкапсулянту, а розчину альгінату натрію – функції непереривного прийомного середовища, у яке буде подаватися інкапсулянт у крапельному режимі, то процес утворення гелю альгінату кальцію у вигляді оболонки може бути покладено в основу принципово нового енергетично вигідного технологічного процесу одержання капсульованих харчових продуктів на основі ТРС_c. Його функціональна роль в цьому процесі полягає у тому, ТРС_c є активним донором Ca_{Lact}^{2+} , що природним шляхом накопичувалися в процесі трансформації ТРС_м у ТРС_c під час сквашування. Є очевидним, що технологічним розширенням другого випадку є використання сироватки як джерела Ca_{Lact}^{2+} у суміші з іншими харчовими системами, наприклад з ТРС_м.

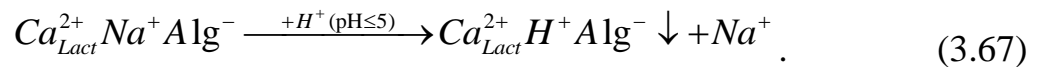
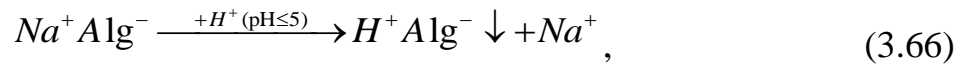
Це є принципово новим трактуванням, оскільки купажування ТРС_м і ТРС_c з виникненням нового ТРС_{сум} з необхідним рівнем концентрації Ca_{Lact}^{2+} , з одного боку, не вплине на колоїдну стабільність ТРС_м, а, з іншого, – фактично збагачує ТРС_{сум} високоефективним потенціалом Ca_{Lact}^{2+} , що дозволить ефективно реалізовувати процес його капсулювання. Це відкриває принципово нові можливості у переробці ТРС_м, а саме його капсулювання без зміни колоїдного стану з утворенням продуктів з високою якістю і новими технологічними властивостями.

З системної точки зору «відкритої» технологічну систему ТРС_м фактично стає можливим перевести у «напівзакриту», а за певних технологічних впливів у «закриту» систему ТРС_{сум} у капсульованій формі, а значить і зі зменшеним впливом збурюючих чинників, тобто з підвищеною керованістю технологічних процесів.

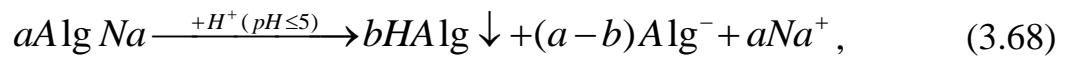
Якщо трактування про необхідність переходу системи із стану (3.31) ($C_{(Ca_{Lact})_m} + C_{Ca_{Lact}^{2+}} = 1$) до стану (3.40) ($1 - C_{Ca_{Lact}^{2+}} = 0$), тобто сквашування молока як енергетично витратного процесу, розглянути і порівняти з ТРС_{сум}, то є очевидним, що переробка останнього у кисломолочний продукт є більш енергетично вигідною, оскільки в останній не здійснюється робота на накопичення Ca_{Lact}^{2+} , а ефективно використовується вже їх накопичений потенціал. Це означає, що для одержання кисломолочних продуктів вона є більш термодинамічно і технологічно вигідною, потребує меншого технологічного часу, зсуває матеріальний баланс у бік збереження вуглеводів молока (лактоза, галактоза, глюкоза), що, вірогідно, призведе до покращення органолептичних показників та харчової цінності продуктів.

Розглянемо розвиток системи «AlgNa – ТРС_c» за умови (3.40). З точки зору аналізу станів солей за цієї умови можна вважати, що в системі за низьких значень рН існують умови максимального (до повного) розчинення міцелярного лактокальцію (3.21). З врахування цього можна вважати, що в системі існує концентраційний надлишок Ca_{Lact}^{2+} . В той же час у системі існує створена розвитком системи висока концентрація протиіонів у формі аніонів.

Одночасно потрібно враховувати, що за низьких значень рН частина розчинного альгінату натрію та неповно заміщеного $NaCa_{Lact}Alg$ може утворювати кислотний гель $H^+ \cdot Alg^-$ за схемою:



В інтервалі $4,0 < pH < 6,0$ склад гелю буде інший, оскільки за таких значень середовища можливий стан:



де $HAlg \downarrow$ – малорозчинна альгінова кислота у формі кислого гелю.

За кількісної компенсації альгінової кислоти у формі кислих гелів можна записати для системи «AlgNa – ТРС_c»:

$$\begin{aligned} & (A^- \cdot b^+)_n + [B_x^+ + (B_1^+ \cdot a_1^-)_y + \dots + (B_i^+ \cdot a_i^-)_i] \xrightarrow{k_1 (pH \leq 5.0)} \leftarrow_{k_3, k_4, \dots, k_i} \\ & [(A^- - H^+ \cdot A^-) \cdot (B^+)_x \cdot (B_1^+)_{y-y_1} \cdot (B_i^+)_{i-i_1}]_{n-(x-x_1) \cdot (y-y_1) \cdot (i-i_1)} + \\ & + (y-y_1) \cdot (B_1^+ \cdot a_1^-) + \dots + (i-i_1) \cdot (B_i^+ \cdot a_i^-) + n \cdot (y-y_1) \cdot a_1^- + n \cdot (i-i_1) \cdot a_i^-, \quad (3.69) \end{aligned}$$

де $H^+ \cdot A^-$ – кислий гель альгінової кислоти;

$(y-y_1) \cdot (B_1^+ \cdot a_1^-) + \dots + (i-i_1) \cdot (B_i^+ \cdot a_i^-)$ – надлишок Ca_{Lact}^{2+} із різних міцелярних форм солей сироватки;

$n \cdot (y-y_1) \cdot a_1^- + n \cdot (i-i_1) \cdot a_i^-$ – протиіони лактокальцію із солей $(B_1^+ \cdot a_1^-)_y + \dots + (B_i^+ \cdot a_i^-)_i$.

Із аналізу рівняння (3.69) є очевидним, що за рахунок надлишку Ca_{Lact}^{2+} у кількостях $(y-y_1) \cdot (B_1^+ \cdot a_1^-) + \dots + (i-i_1) \cdot (B_i^+ \cdot a_i^-)$ ТРС_c може використовуватися для одержання капсульованих систем не тільки самостійно, а й у складі ТРС_{сум}.

Одночасно технологічно є зрозумілим, що перенесення Ca_{Lact}^{2+} в зону контакту з альгінатом натрію забезпечується дифузією згідно закону Фіка. З цього виходить, що постійно повинен бути концентраційний градієнт Ca_{Lact}^{2+} , не зважаючи на його кількість, що зв'язано з альгінатом кальцію згідно (3.53).

Під час контрольованого сквашування TRC_M проходять зміни відповідно (3.39), які перетворюють його, на систему, яка описується станами (3.39), (3.40), (3.44) [242]. З врахуванням особливостей технологічного процесу, а також складу та властивостей TRC_M , у якому йде процес сквашування під дією заквасочних культур, проаналізовано можливість реалізації процесу капсулоутворення для організації нових технологічних процесів. Розглянемо випадок станів TRC_M , які відповідають рівнянням (3.39), (3.40), (3.44) як системи для капсулоутворення. Аналіз проводили із передумов:

- в системі (інкапсулянті) є достатня за концентрацією кількість Ca_{Lact}^{2+} для капсулоутворення по відношенню до концентрації альгінату натрію в прийомному середовищі;
- концентрація Ca_{Lact}^{2+} в прийомному середовищі не знижується за внесення інкапсулянту;
- значення рН інкапсулянту таке, що в момент контакту з прийомним середовищем кислий гель $HAlg \downarrow$ виникає зі швидкістю значно меншою, ніж гель $(Alg_2 Ca_{Lact}) \downarrow$.

Аналіз проводили, виходячи із умов перетворення розчину альгінату натрію, в який крапельно водиться інкапсулянт. Виходячи з закону збереження мас та концентрації Ca_{Lact}^{2+} у TRC_M , рівняння кінетики перетворення альгінату натрію в загальному вигляді описується виразом (3.60), а під дією збиткових концентрацій лактокальцію, виходячи з рівняння (3.52) – рівнянням (3.70).

$$-\frac{d[Alg Na]}{d\tau} = \frac{d[Alg_2 Ca_{Lact}]}{d\tau} = k \cdot V^{1/2} \cdot [Alg^-] \cdot \frac{[C_{Lact}^{2+}]}{[C_{Lact}^{2+}] + k[Alg^-]}, \quad (3.70)$$

де V – швидкість реакції, що залежить від порядку реакції, тобто суми показників ступенів за концентрації вихідних речовин в рівнянні (70).

Такий запис є закономірним, оскільки концентрація є надлишковою, а введення альгінату натрію – це технологічний параметр, що також не є обмеженим. Відповідно концентрація лактокальцію не може миттєво корегуватися технологічними параметрами.

Сенс співвідношення $\frac{[C_{Lact}^{2+}]}{[C_{Lact}^{2+}] + k[Alg^-]}$ зводиться до того, що він характеризує ступінь перетворення альгінату натрію, що залежить від швидкості $-\frac{d[Alg Na]}{d\tau}$ за визначеної концентрації Ca_{Lact}^{2+} .

Оскільки швидкість V у рівнянні (3.52) відноситься до всього періоду перебігу технологічного процесу, який характеризується на різних стадіях вираженими відхиленнями від середньої \bar{V} , то це рівняння справедливе лише для умови $V=const$. У ТРС_м (з точки зору накопичення Ca_{Lact}^{2+}) процес є малодинамічним, і, характеризуючи швидкість, більш справедливим є вираз $V \rightarrow 0$. Тому за цих умов для визначення середньої швидкості усього технологічного процесу необхідно розрахувати інтеграл:

$$\bar{V}_{(Ca_{Lact})_m \rightarrow Ca_{Lact}^{2+}} = \frac{1}{\tau_n} \int_0^{\tau_n} V(\tau) \cdot dt, \quad (3.71)$$

де $\bar{V}_{(Ca_{Lact})_m \rightarrow Ca_{Lact}^{2+}}$ – середня швидкість переходу лактокальцію з міцелярного у іонний стан;

τ_n – повний час перебігу процесу накопичення іонного лактокальцію із міцелярного.

Аналіз рівняння (3.71) свідчить, що за низької концентрації Ca_{Lact}^{2+} , що характерно для ТРС_м (тобто в період лінійного накопичення Ca_{Lact}^{2+} за відсутності в системі кислот, а також за надлишку в системі альгінату натрію), умов для накопичення $(Alg_2 Ca_{Lact}) \downarrow$ не існує, так як зміна концентрацій Ca_{Lact}^{2+}

для ТРС_м $\frac{d[Ca_{Lact}^{2+}]}{d\tau} = 0$. Тому:

$$-\frac{d[Ca_{Lact}^{2+}]}{d\tau} = \frac{d[Alg_2 Ca_{Lact}]}{d\tau} \approx 0. \quad (3.72)$$

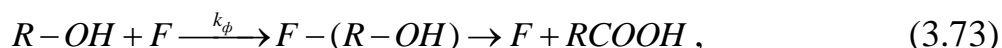
Це означає, що гіпотетично в початковий період додавання ТРС_м в альгінат натрію (за любых концентрацій альгінату натрію) швидкість накопичення Ca_{Lact}^{2+} в ТРС_м буде дорівнювати швидкості його зв'язування і, навіть, за умови $[Alg Na] \square [Ca_{Lact}^{2+}]$ не призведе до капсулоутворення.

Проаналізуємо випадки динамічного накопичення Ca_{Lact}^{2+} та ситуації, коли стан системи інкапсулянт відповідає умовам (3.39), (3.40) і ці умови створено або попередньою контрольованою технологічною дією (наприклад, сквашуванням), або змішуванням ТРС зі станом (3.31) та (3.39) з виникненням прогнозованої за концентрацію Ca_{Lact}^{2+} системи (3.44).

Інтенсивне накопичення Ca_{Lact}^{2+} за низьких значень рН, що характерно для процесів сквашування молока, достатньої кількості глюкози, галактози та лактози (у загальному випадку $R-OH$) та наявності ферменту F . Вміст Ca_{Lact}^{2+} за концентрацією може бути високим і не є лімітованим для реакції хелатоутворення, в загальному випадку, і капсулоутворення – в

технологічному сенсі. В цьому випадку процес інтенсивного накопичення Ca_{Lact}^{2+} в загальному вигляді можна описати виразами (3.73), (3.74).

За умови інтенсивного процесу з достатньою за концентрацією кількістю кислоти $RCOOH$ (молочної) синхронно протікають процеси розчинення міцелярних солей TRC_M з накопиченням достатньої за полярністю кількості Ca_{Lact}^{2+} . Процес накопичення Ca_{Lact}^{2+} необхідно розглядати як лінійний, оскільки ферментоліз лактози, а значить і накопичення кислоти $RCOOH$ за сталих умов є лінійним процесом.



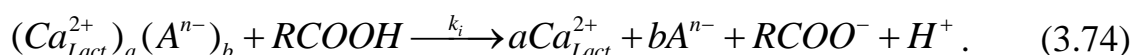
де $R-OH$ – субстрат (гідрокарбонати);

F – фермент;

$F-(R-OH)$ – фермент-субстратний комплекс;

$RCOOH$ – кислота молочна.

Тоді для міцелярного лактокальцію та протионів перетворення в загальному вигляді будуть описуватися рівнянням:



Дія кислот на міцелярний комплекс настільки інтенсивна, що в кінцевому варіанті весь лактокальцій системи стає іонним aCa_{Lact}^{2+} . Це може означати, що практично весь альгінат натрію може переходити в альгінат кальцію, оскільки концентрація Ca_{Lact}^{2+} перевищує необхідну критичну концентрацію для капсулоутворення, а реакція хелатоутворення є домінантною в цьому випадку. При цьому умови капсулоутворення як технологічного процесу є достатніми.

Цю гіпотезу можна сформулювати наступним чином: за наявності достатньої кількості субстратів (вирази (3.73), (3.74)) та високої активності ферментів в системі швидкість хелатоутворення (3.70) буде дорівнювати сумі швидкостей гідролізу кальцій фосфатних комплексів (3.73) та розчинення міцелярних солей лактокальцію (3.75).

Оскільки накопичення Ca_{Lact}^{2+} за своєю сутністю є двоетапним процесом, то процес капсулоутворення буде визначатися сумою швидкостей гідролізу вуглеводів TRC_M та накопичення Ca_{Lact}^{2+} за його вивільнення зі зв'язаних станів під дією накопиченої кислоти. Згідно закону взаємодії мас сума швидкостей як швидкість зміни концентрації альгінату натрію можна описати як:

$$(V_{зидр} + V_{(Ca_{Lact})_m \rightarrow Ca_{Lact}^{2+}}) = 2 \cdot k \cdot \tau [Alg^-]^2. \quad (3.75)$$

Звідки:

$$[Alg^-] = \frac{(V_{зидр} + V_{(Ca_{Lact})_m \rightarrow Ca_{Lact}^{2+}})^{1/2}}{(2 \cdot k \cdot \tau)^{1/2}}. \quad (3.76)$$

Виходячи з закону взаємодії мас:

$$-\frac{d[Alg Na]}{d\tau} = \frac{d[Alg_2 Ca_{Lact}]}{d\tau} = k \cdot [Alg^-] \cdot [Ca_{Lact}^{2+}], \quad (3.77)$$

підставимо розрахункове значення $[Alg^-]$ та отримуємо:

$$-\frac{d[Alg Na]}{d\tau} = \frac{d[Alg_2 Ca_{Lact}]}{d\tau} = k \cdot \frac{(V_{зидр} + V_{(Ca_{Lact})_m \rightarrow Ca_{Lact}^{2+}})^{1/2}}{(2 \cdot k \cdot \tau)^{1/2}} \cdot [Ca_{Lact}^{2+}]. \quad (3.78)$$

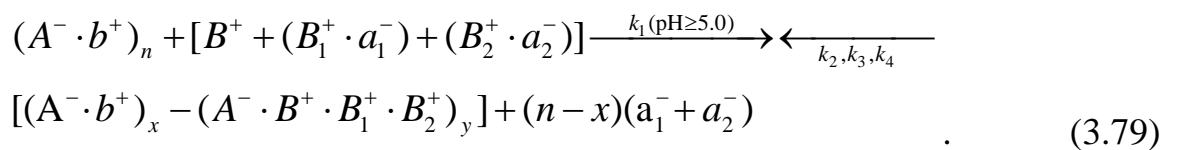
Рівняння (3.78) доводить, що швидкість зміни концентрації альгінату натрію (або ж накопичення Alg_2Ca) у даному випадку не залежить від концентрації останнього, а залежить лише від концентрації Ca_{Lact}^{2+} (права частина рівняння (3.78)). Із цього виходить можливість та технологічна доцільність забезпечення накопичення Ca_{Lact}^{2+} в ТРС_м, ТРС_с, ТРС_{сум}, як ключового чинника організації принципово нового процесу переробки ТРС_м шляхом його капсулювання в розчинах альгінату натрію.

Накопичення Ca_{Lact}^{2+} в реальному технологічному процесі може бути забезпечено за рахунок:

- накопичення Ca_{Lact}^{2+} у концентраціях, достатніх для капсулоутворення, унаслідок перебігу ферментативних процесів;
- внесення в ТРС Ca_{Lact}^{2+} із зовнішніх джерел;
- комбінацією двох вищезазначених випадків.

Вибір напрямів залежить від стратегії та тактики побудови технологічного процесу та переробки ТРС_м в цілому. З точки зору реалізації технологій одержання капсульованих молочних продуктів виникає дві стадії, які виходять із розуміння достатньої кількості Ca_{Lact}^{2+} для капсулювання:

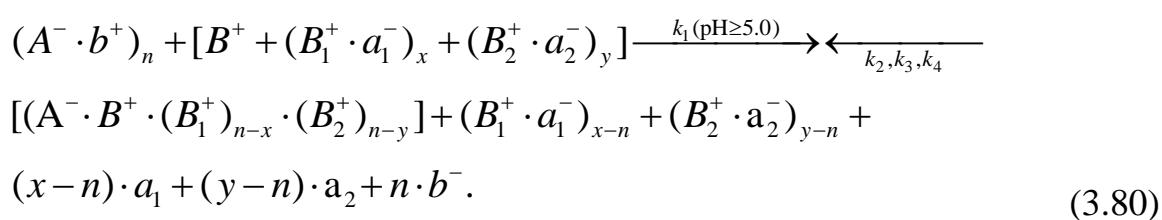
- в технології одержання капсульованих молочних продуктів задіяна така концентрація альгінату натрію, яка забезпечить кількісний надлишок його відносно Ca_{Lact}^{2+} за стехіометричних співвідношень. Тоді:



За цих умов виникає капсульований продукт, а з точки зору термодинамічної характеристики виникає система з найвищим рівнем ентропії за

рахунок відсутності у системі Ca_{Lact}^{2+} і солей-донорів для його утворення $[B^+ + (B_1^+ \cdot a_1^-) + (B_2^+ \cdot a_2^-)]$, а надлишок альгінату натрію $[(A^- \cdot b^+)_x - (A^- \cdot B^+ \cdot B_1^+ \cdot B_2^+)_y]$ характеризується низьким хімічним потенціалом, не здатним вплинути на технологічну та термодинамічну стабільність кінцевих продуктів. За такого складу оболонка капсул буде характеризуватися низькою проникністю як зі сторони інкапсулянту у зовнішнє середовище, так і навпаки;

– в технології капсульованих продуктів ТРС_c у вигляді інкапсулянту за концентрацією має кількісний надлишок Ca_{Lact}^{2+} , а також характеризується наявністю солей-донорів Ca_{Lact}^{2+} . Тоді схема взаємодії з розчином альгінату натрію буде мати вигляд:



Із аналізу наведеної схеми можна передбачити, що за достатньої кількості альгінату натрію процес капсулоутворення буде характеризуватися високою динамікою. Одночасно, не зважаючи на наявність в системі хімічного потенціалу у вигляді концентраційного надлишку іонів лактокальцію $(B_1^+ \cdot a_1^-)_{x-n} + (B_2^+ \cdot a_2^-)_{y-n}$ та значної концентрації протиіонів (аніонної природи), у системі не існує рушійних сил для виведення її із рівноваги за існуючих значень рН. Стінки капсули (гель альгінату кальцію) будуть характеризуватися пористістю та анізотропією.

Таким чином, розгляд ТРС_m як субстанції, яка може суттєво змінювати свої потенціали, а значить, і співвідношення ентальпії та ентропії, дозволило сформулювати нові принципи стабілізації його властивостей, а визначення закономірностей виникнення нових потенціалів – розглянути можливість його використання у принципово нових технологіях, які базуються на реалізації цих потенціалів під час взаємодії з іншими речовинами. Насамперед, це відноситься до взаємодії з іонотропними полісахаридами, наприклад, альгінатом натрію, який здатен до взаємодії з Ca_{Lact}^{2+} . В свою чергу молочна сировина здатна в широких межах змінювати частки нерозчинного та розчинного лактокальцію у своєму складі, особливо в процесах, пов'язаних з його ферментацією.

3.4 Інноваційний задум технологій напівфабрикатів на основі молочної сировини, одержаних шляхом реалізації потенціалу лактокальцію

В умовах сьогодення все сильніше відчувається вплив інновацій на розвиток харчової індустрії. Досягти комерційних переваг за рахунок більш низької (порівняно з конкурентами) ціни вже неможливо, тож важливим є розуміння інноваційної стратегії довгострокового розвитку підприємств харчової промисловості як інтегрованої моделі їх діяльності. Вищезначене повною мірою розповсюджується й на виробництво харчової продукції з молочної сировини.

Фундаменталізація уявлень про виникнення та реалізацію потенціалу лактокальцію, динамічну рівновагу міцелярного та іонного лактокальцію, розробка моделі утворення альгінат-лактокальцієвих комплексів (підрозділи 3.1...3.3) є теоретичним підґрунтям створення технологій на основі молочної сировини. Прикладні аспекти розробки та впровадження нової продукції базуються на реалізації інновації, які забезпечують конкурентоспроможність продукції на національному та світовому продовольчих ринках. Проте інновації – це не тільки практичне використання науково-технічних розробок та винаходів, а й перетворення в продуктах, процесах, маркетингу, організації (табл. 3.1) [233].

Таблиця 3.1

Інноваційний задум нових продуктів – напівфабрикатів на основі молочної сировини, одержаних шляхом реалізації потенціалу лактокальцію

| Індикатори інноваційності | Характеристика інновацій |
|---------------------------|---|
| 1 | 2 |
| Маркетингові | Досягаються шляхом створення та просування нової продукції, яка порівняно з продуктами конкурентами (за їх наявності) володіє стійкими конкурентними перевагами; формування нових ринків та каналів збуту продукції в Україні та інших державах (продукція має високий експортний потенціал); запровадження різних цінових стратегій з урахуванням споживчих властивостей продукції та цільового сегменту; забезпечується креативним дизайном, зручною споживчою тарою (bag-in-box та інші) |
| Процесні | Проявляються за реалізації принципів ресурсозбереження (використання вторинної молочної сировини – молоко знежирене, сироватка молочна), уніфікації технологічних операцій, індустріального виробництва |

| 1 | 2 |
|--------------|---|
| Продуктові | Базуються на консервативних та радикальних (відповідно мають та не мають аналогів на споживчому ринку) інноваціях. Радикальні інновації забезпечуються шляхом управління потенціалом лактокальцію в ТРС _м , ТРС _с , ТРС _{сум} . Досягаються за рахунок багатофункціонального технологічного призначення, тривалих строків зберігання, варіабельної харчової цінності та калорійності, сталих показників якості та безпечності |
| Технічні | Базуються на застосуванні типового та унікального технологічного обладнання (ліній) |
| Екологічні | Досягаються зменшенням навантаження на навколишнє середовище за рахунок залучення в технологічний цикл виробництва вторинної молочної сировини (сироватка) |
| Food service | Досягаються як розвиток міжгалузевої кооперації «молочна промисловість – ресторанний бізнес» та реалізації бізнес-процесів B2B (кінцевий споживач – ЗРГ різних форматів) та B2C (кінцевий споживач – пересічний громадянин через роздрібну торговельну мережу) Проявляються в підвищенні ефективності функціонування сегменту Food service (використання напівфабрикатів дозволяє зменшити виробничі та збільшити торгові площі, здійснити виробництво продукції за скороченим технологічним циклом) |
| Соціальні | Реалізуються шляхом поліпшення структури білкового харчування населення, задоволення споживачів у продуктах функціонального та спеціального (низькокалорійні, високобілкові) призначення Базуються на відповідності сучасним трендам харчування – снєкіфікація, фітнефіакція, спортифікація Досягаються скороченням тривалості приготування їжі, вивільнення часу для навчання, відпочинку тощо |

Відповідно інноваційного задуму нової продукції продуктові інновації спрямовано на раціональне використання молочної сировини, в тому числі вторинних молочних ресурсів (молоко знежирене, сироватка), поліпшення структури харчового раціону населення, задоволення споживачів у продуктах функціонального та спеціального (низькокалорійні, для фітнес-харчування, високобілкові та інші) призначення. Процесні інновації передбачають використання різноманітних способів обробки молочної сировини у технологічному потоці – сорбція-десорбція, іонообмін, фракціонування,

модифікація основних складових молока з наступним їх комбінуванням між собою.

Реалізація інноваційного задуму базується на наступних положеннях:

– молоко сире, повною мірою й як TPC_M , є складною природною системою з достатньо упорядкованою структурою;

– виробництво молока питного пов'язано зі збереженням його унікальної природної структури та складу (3.31) – (3.34);

– технологія продуктів молочних та кисломолочних, в тому числі напівфабрикатів для ЗРГ, базується на керованій зміні природної структури TPC_M (3.40, 3.41);

– ефективність технологій напівфабрикатів з молочної сировини поряд з іншими показниками може бути оцінено ступенем збереження харчового потенціалу готової продукції відносно вихідної сировини (3.40), (3.44), (3.78);

– при обґрунтуванні способів та інтенсивності впливу на TPC_M повинно бути враховано та використано його внутрішні потенціали, й перш за все потенціал іонного лактокальцію (3.21), (3.24), (3.74);

У інноваційному задумі технологій напівфабрикатів також враховано, що комплекс технологічних заходів з обґрунтування, розробки та виробництва нової продукції відповідає світовому рівню наукових розробок, а одержані нові продукти будуть – соціальному запиту споживачів. Під соціальним запитом до харчових продуктів мається на увазі їх роль у формуванні харчового статусу споживачів, вплив на здоров'я та добробут нації, готовність споживачів сплачувати за високоякісне харчування як соціальну послугу та свідоме інвестування у розвиток індустрії харчування для майбутніх поколінь.

Соціальна відповідальність науковців харчової індустрії та автора даного дослідження полягає у свідомому впровадженні у харчову індустрію технологічних та організаційних заходів, які гарантовано забезпечують створення харчових продуктів та систем харчування, що відповідають сучасним вимогам нутріциології, купівельної спроможності споживачів. Інвестиційна привабливість нових технологій базується на розвитку міжгалузевої кооперації «молочна промисловість – ЗРГ» за такими напрямками:

– впровадження принципово нових технологічних підходів та технічного оснащення відповідно до вимог виробничого менеджменту. Вищезначене базується на результатах фундаментальних досліджень в області харчової хімії, харчових технологій, процесів та апаратів харчових виробництв, матеріалознавства, проектування, конструювання, підготовці інженерних та адміністративних кадрів. Цей напрям пов'язано зі значним фінансуванням, результатом його функціонування є виникнення більш організованих цілісних харчових систем та структурна перебудова харчових підприємств та логістичних систем;

– удосконалення існуючих технологій (систем, ланцюгів) переробки молочної сировини, що пов'язано з більш ефективним використанням харчової сировини за рахунок її поглибленої переробки з утворенням продукції з додатковою вартістю. Такий підхід є менш коштовним і супроводжується реалізацією еволюційних стадій розвитку харчової індустрії;

– поєднання двох вищезначених напрямів на еволюційних принципах розвитку, що дозволить залучити до реалізації локальні інноваційні наукові та технологічні досягнення. В умовах обмеженого фінансування розвитку він є найбільш оптимальним.

Узагальнюючи результати теоретичного обґрунтування технологій напівфабрикатів на основі молочної сировини, які викладено в підрозділах 3.1...3.3, розроблено інноваційний задум нової продукції (табл. 3.1), який відзеркалено в аналітичній схемі переробки молока (рис. 3.2).

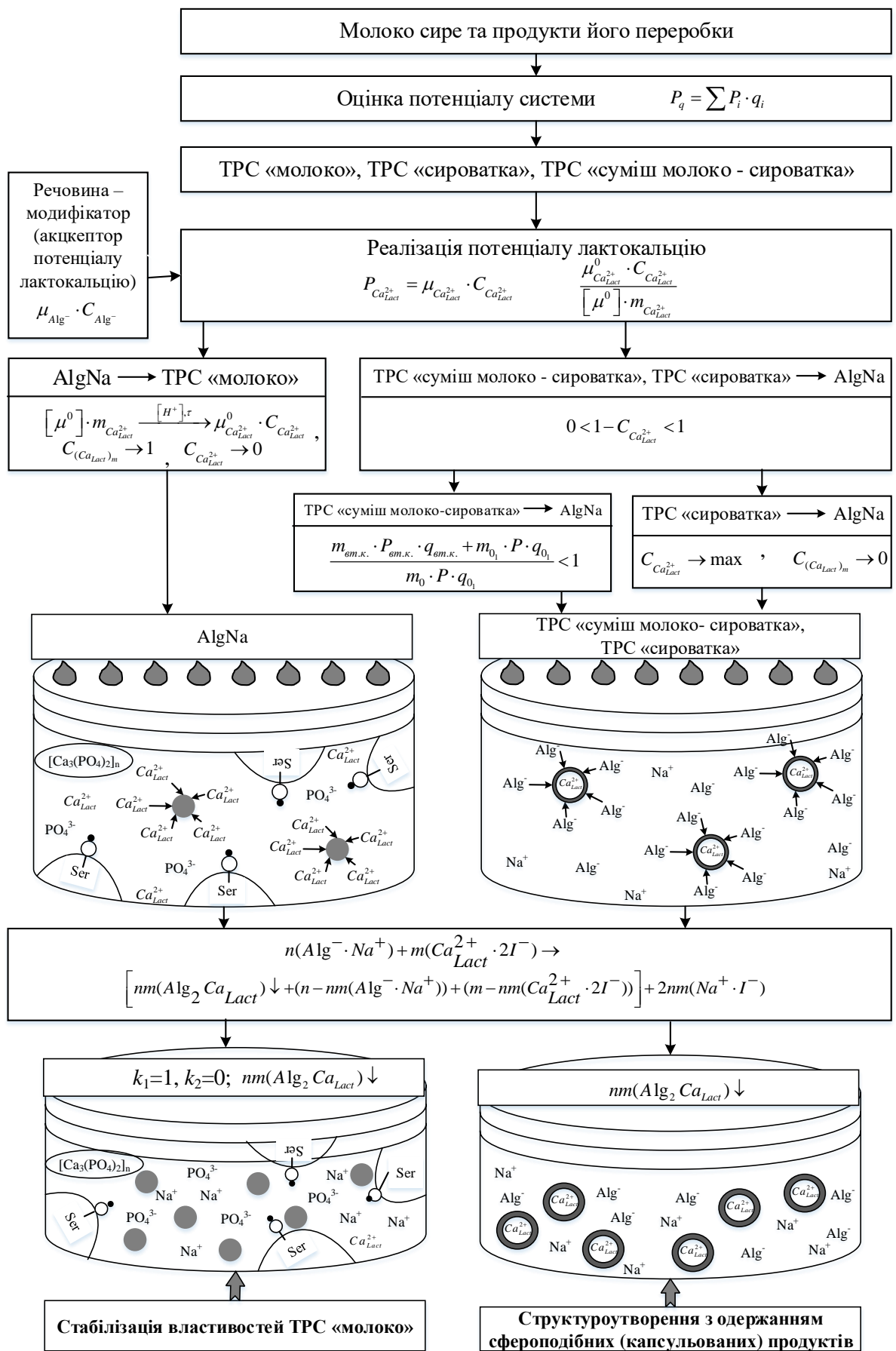


Рис. 3.2. Схема переробки молока з врахуванням потенціалу лактокальцію

ВИСНОВКИ

1. Узагальнено інформацію щодо термодинамічних аспектів реалізації потенціалів харчових систем крізь призму сучасних уявлень про перетворення основних складових молока як поліфазної системи у технологічному потоці виробництва харчової продукції. Визначено закономірності біохімічних та хімічних перетворень складових молока, які ґрунтуються на теоретичних положеннях харчових дисперсних систем, та є основоположними при моделюванні, науковому обґрунтуванні та розробці технології напівфабрикатів на основі молочної сировини.

2. Аналітично досліджено роль кальцію в забезпеченні термодинамічної рівноваги молока як сировини. Не виявлено інформації щодо використання технологічних та термодинамічних потенціалів молока, в т.ч. потенціалу лактокальцію для забезпечення колоїдної стабільності харчових систем на основі молочної сировини та одержання структурованих сфероподібних продуктів.

3. Науково обґрунтовано виникнення та розвиток нового науково-практичного напрямку зі створення стабілізованих та структурованих сфероподібних напівфабрикатів, одержаних шляхом реалізації потенціалу лактокальцію TRC_m , TRC_c та TRC_{sum} . Доведено доцільність уведення поняття «технологічне рідке середовище», яке дозволяє здійснити ідентифікацію молочної сировини (молоко сире та молоко знежирене – TRC_m , сироватка молочна – TRC_c та їх суміші – TRC_{sum}) як складної за складом, станом та структурою системи та є методологічним підґрунтям організації наукових досліджень; це дозволило розширити науково-практичне уявлення про роль хімічних, термодинамічних та технологічних потенціалів TRC , у тому числі сольової системи, в побудові та реалізації сучасних технологічних процесів.

4. З урахуванням основних положень термодинаміки розглянуто теоретичні передумови виникнення потенціалу лактокальцію в технологічному потоці переробки молочної сировини. Доведено, що TRC_m , TRC_c та TRC_{sum} можуть бути використано як технологічне рідке середовище із визначеними за співвідношеннями величинами ΔG , ΔH та ΔS , у яких або з якими можливо виконувати нові технологічні операції, що здатні зрушити новий ентальпійний чинник TRC за потенціалом іонного лактокальцію у ентропійний.

5. Розроблено та перевірено на адекватність феноменологічну модель динамічної рівноваги міцелярного та іонного лактокальцію в межах технологічного ланцюга $TRC_m \rightarrow TRC_c$, яка базується на нормуванні співвідношення іонного лактокальцію та лактокальцію у складі

малорозчинних кальційвміщуючих солей $\left(\frac{\mu_{Ca^{2+}}^0 \cdot C_{Ca^{2+}}}{[\mu^0] \cdot m_{Ca^{2+}}} \right)$. Доведено, що

реалізація моделі динамічної рівноваги дозволяє оцінити потенціали ТРС_м, ТРС_с та ТРС_{сум} щодо можливості утворення структурованих сфероподібних напівфабрикатів у вигляді капсул та/ чи гранул й перевести «відкриті» технологічні системи у частково «закриті» технологічні системи в технологічному потоці переробки молочної сировини.

6. Теоретично доведено закономірності кінетики перетворення міцелярного лактокальцію в іонний, науково обґрунтовано умови утворення альгінат-лактокальцієвих комплексів. Доведено, що основними чинниками, які впливають на структуроутворення з утворенням фізичної сфероподібної поверхні розділу, є обґрунтовані концентрації альгінату натрію, іонного лактокальцію, рН систем та інші.

7. Теоретично доведено, що за багатоваріантності створення ТРС з прогнозованим вмістом іонного лактокальцію та кінетикою утворення альгінат-кальцієвих сполук з урахуванням реалізації комплексного підходу до переробки молочної сировини базовими є ТРС, характерними ознаками яких є дефіцит іонного лактокальцію у ТРС_м, збиток іонного лактокальцію у ТРС_с чи кероване створення ТРС_{сум}. З урахуванням закономірностей розвитку систем ТРС_м, ТРС_с, ТРС_{сум} теоретично доведено та науково обґрунтовано умови одержання принципово нових стабілізованих та структурованих сфероподібних напівфабрикатів.

8. Розроблено інноваційний задум технологій напівфабрикатів на основі молочної сировини, одержаних шляхом реалізації потенціалу лактокальцію. Визначено індикатори інноваційності, суть інновацій та шляхи їх реалізації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dickinson E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions // *Soft Matter*. 2008. Vol. 4. № 5. P. 932–942.
2. Horne D. S. Casein micelle structure and stability // *Milk Proteins (Second Edition)*, 2014. P. 169–200.
3. Dalgleish D. G., Corredig M. The structure of the casein micelle of milk and its changes during processing // *Annual review of food science and technology*. 2012. Vol. 3. P. 449–467.
4. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 268 с.
5. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. С. 18–199.
6. Шукин Е. Д. Развитие учения П. А. Ребиндера о факторах сильной стабилизации дисперсных систем // *Коллоид. журн.* 1997. Т. 59. №2. С. 270–284.
7. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
8. Uriev N. V. Physicochemical dynamics of disperse systems // *Russian chemical reviews*. 2004. Vol. 73. № 1. С. 37–58.
9. Урьев Н.°Б., Талейсник М. А. Пищевые дисперсные системы (физико-химические основы интенсификации технологических процессов). М.: Агропромиздат, 1985. 296 с.
10. Гуляев-Зайцев С. С., Кононович Н. Г., Ильяшенко Т. И., Полищук Г. Е. Взбитые молочные десерты и способы их изготовления: Обзорная информация М.: АгроНИИТЭИММП, 1987. 32 с.
11. Горбатова К. К., Гунькова П. И. Биохимия молока и молочных продуктов: учеб. 4-е изд., перераб. и доп. СПб.: ГИОРД, 2010. 336 с.
12. Зубченко А. В. Физико-химические основы технологии кондитерских изделий: Учебник. 2-е издание. Воронеж, 2001. 389 с.
13. Інноваційні технології виробництва харчової продукції масового споживання: монографія / за заг. ред. П. П. Пивоварова. Х.: ХДУХТ, 2011. 444 с.
14. Гринченко О. А. Научное обоснование и разработка технологии кулинарной продукции с использованием полуфабрикатов функциональных композиций на основе полисахаридов: дис. ... докт. техн. наук: 05.18.16. Х., 2005. 380 с.
15. Горальчук А. Б. Наукове обґрунтування технологій напівфабрикатів збивних для кулінарної та кондитерської продукції з поліфазною структурою: дис. ... докт. техн. наук: 05.18.16. Х.: ХДУХТ, 2016. 374 с.

16. Im-Emsap W., Paeratakul O., Siepmann J. Disperse systems // *Modern pharmaceutics*. 2002. P. 237–285.
17. Matijevic E., Good R. J. (ed.). *Surface and colloid science*. Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 12.
18. Данилова Е. А., Гусев А. М., Домкин К. И. Классификация дисперсных систем и влияние размеров частиц на некоторые свойства // *Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»*. 2011. Т. 2.
19. Takeo M. Disperse systems // *Digital Encyclopedia of Applied Physics*. 2003. P. 1–13.
20. Attwood D. Disperse systems // *Aulton's Pharmaceutics E-Book: The Design and Manufacture of Medicines*. 2013. P. 62.
21. Тепел Альфред. *Химия и физика молока* // Пер. с нем. Фильчакова С. А. СПб.: Профессия, 2012. 832 с.
22. Абиев Р. Ш., Бибик Е. Е. *Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия–С* // СПб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. 324 с.
23. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62.
24. McClements D. J. Theoretical analysis of factors affecting the formation and stability of multilayered colloidal dispersions // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. № 21. P. 9777–9785.
25. Tsioulpas A., Lewis M. J., Grandison A. S. Effect of minerals on casein micelle stability of cows' milk // *Journal of Dairy Research*. 2007. Vol. 74. № 2. P. 167–173.
26. Faka M. et al. The effect of free Ca²⁺ on the heat stability and other characteristics of low-heat skim milk powder // *International Dairy Journal*. 2009. Vol. 19. № 6. P. 386–392.
27. Frenkel D. Why colloidal systems can be described by statistical mechanics: some not very original comments on the Gibbs paradox // *Molecular Physics*. 2014. Vol. 112. № 17. P. 2325–2329.
28. Гиббс Дж. В. *Термодинамика. Статистическая механика*. М.: Наука, 1982. 584 с.
29. Панфилов В. А. *Диалектика пищевых технологий* // *Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья*. 2004. № 6. С. 17 – 22.
30. Квасников И. А. *Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем*. М.: МГУ, 1987. 559 с.
31. Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных системах*. М.: Мир, 1979. 512 с.
32. Рубин А. Б. *Термодинамика биологических процессов*. М.: МГУ, 1984. 290 с.

33. Блюменфельд Л. А. Информация, термодинамика и конструкция биологических систем // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 7. С. 88–92
34. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
35. Rizvi S. S. Thermodynamic properties of foods in dehydration. Engineering Properties of Foods, Third Edition. CRC Press, 2014. P. 261–348.
36. Hooyman G. J., De Groot S. R., Mazur P. Transformation properties of the onsager relations // Physica. 1954. Vol. 21. № 1–5. P. 360-366.
37. Miller D. G. The Onsager relations; experimental evidence // Foundations of Continuum Thermodynamics. Palgrave, London, 1973. P. 185–214.
38. Rebouillat S., Ortega-Requena S. Potential applications of milk fractions and valorization of dairy by-products: a review of the state-of-the-art available data, outlining the innovation potential from a bigger data standpoint // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2015. Vol. 6. № 03. P. 176.
39. Bijl E., Huppertz T., van Valenberg H., & Holt C. A quantitative model of the bovine casein micelle: ion equilibria and calcium phosphate sequestration by individual caseins in bovine milk // European Biophysics Journal, 2018. P. 1–15.
40. Kumosinski T.F., Uknalis J., Cooke P.H. & Farrell Jr, H. M. Correlation of refined models for casein submicelles with electron microscopic studies of casein // LWT-Food Science and Technology, 1996. Vol. 29(4)/ P. 326–333.
41. Горбатова К. К. Химия и физика молока: учебник для вузов. СПб.: ГИОРД, 2004. 288 с.
42. Шалыгина А. М., Калинина Л. В. Общая технология молока и молочных продуктов: учебник для вузов. М.: Колос, 2007. 200 с.
43. Крусь Г. Н., Храпцов А. Г., Волокитина З. В., Карпычев С. В. Технология молока и молочных продуктов // под ред. Шалыгиной А. М. М.: КолосС, 2006. 455 с.
44. Богатова О. В., Догарева Н. Г. Химия и физика молока: учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 137 с.
45. Якубчак О. М. Физические и биохимические свойства молока // Молочное дело, 2005. № 12. С. 36–37.
46. Miller G.D., Jarvis J.K., McBean L.D. The importance of milk and milk products in the diet. Handbook of dairy foods and nutrition. Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2006. P. 1–53.
47. Spreer E. Milk and dairy product technology // Routledge, 2017. 477 p.
48. Niir B. Modern Technology Of Milk Processing & Dairy Products. 4th Ed. // NIIR PROJECT CONSULTANCY SERVICES, 2013. 550 p.
49. Dos Reis Coimbra J. S., Teixeira J. A. Engineering aspects of milk and dairy products. CRC Press, 2009. 275 p.

50. Fox P. F. Milk proteins: general and historical aspects // *Advanced Dairy Chemistry 1—Proteins*. Springer US, 2003. P. 1–48.
51. McKenzie H. (ed.). *Milk Proteins V1: Chemistry and molecular biology*. Elsevier, 2012.
52. Fox P. F., Guinee T. P., Cogan T. M., McSweeney P. L. *Chemistry of milk constituents // Fundamentals Of Cheese Science*. Springer, Boston, MA, 2017. P. 71–104.
53. Lucey J. A., Horne D.S. Milk salts: technological significance // *Advanced Dairy Chemistry*. Springer, New York, NY, 2009. P. 351–389.
54. Uniacke-Lowe T, Fox P. F. Equid milk. *Encyclopedia of Dairy Sciences*. Vol 3, 2nd edn. Academic, Oxford, 2011. P. 518–529.
55. O'mahony J. A., Fox P. F. Milk proteins: Introduction and historical aspects // *Advanced dairy chemistry*. Springer, Boston, MA. 2013. P. 43–85.
56. Farrell Jr H. M., Jimenez-Flores R., Bleck G. T., Brown E. M., Butler J. E., Creamer L. K., Swaisgood H. E. Nomenclature of the proteins of cows' milk – Sixth revision // *Journal of dairy science*. 2004. Vol. 87. № 6. P. 1641–1674.
57. Fox P. F, Brodkorb A. The casein micelle: historical aspects, current concepts and significance // *International Dairy Journal*. 2008. Vol. 18. № 7. P. 677–684.
58. Fox P. F., McSweeney P. L. H. *Advanced dairy chemistry*. Vol. 1, *Proteins*. P. A. Kluwer Academic/Plenum, 2003.
59. Horne D. S. Casein interactions: casting light on the black boxes, the structure in dairy products // *International Dairy Journal*. 1998. Vol. 8. № 3. P. 171–177.
60. Wong N. P. *Fundamentals of dairy chemistry // Springer Science & Business Media*, 2012. 534 p.
61. Huppertz T., Fox P.F. & Kelly A.L. The caseins: Structure, stability, and functionality // *In Proteins in Food Processing (Second Edition)*, 2018. P. 49–92.
62. Walstra P. Casein sub-micelles: do they exist? // *International Dairy Journal*. 1999. Vol. 9. № 3–6. P. 189–192.
63. Veloso A.C., Teixeira N. & Ferreira I.M. Separation and quantification of the major casein fractions by reverse-phase high-performance liquid chromatography and urea–polyacrylamide gel electrophoresis: Detection of milk adulterations // *Journal of Chromatography A*, 2002. Vol. 967(2). P. 209–218.
64. Просеков А. Ю., Курбанова М. Г. Анализ состава и свойств белков молока с целью использования в различных отраслях пищевой промышленности // *Техника и технология пищевых производств*. 2009. № 4.
65. Матушкина Е. В. Характеристика каппа-казеина как фракции молочного белка // *Аграрный вестник Урала*. 2014. № 9. С. 38–40.
66. Осинцев А. М. Теоретические и экспериментальные исследования коагуляции молока: дис. ... докт. техн. наук. Кемерово, 2007. 332 с.

67. Гуньков С. В. Влияние технологических свойств молока на выход и качество творога: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2006. 158 с.
68. Fox P. F. et al. Dairy Chemistry and Biochemistry. Second Edition. Springer International Publishing, 2015. 584 p.
69. Broyard C., Gaucheron F. Modifications of structures and functions of caseins: a scientific and technological challenge // Dairy Science & Technology. 2015. Vol. 95. № 6. P. 831–862.
70. Алексеева Н. Ю. Современная номенклатура белков молока // Молочная промышленность. 1983. № 4. С. 27–31.
71. Dalgleish D. G. On the structural models of bovine casein micelles – review and possible improvements // Soft Matter. 2011. Vol. 7. № 6. P. 2265–2272.
72. Holt C., Horne D.S. The hairy casein micelle: Evolution of the concept and its implications for dairy technology // Netherlands Milk and Dairy Journal. 1996. Vol. 50. P. 85–111.
73. Paquin P., Britten M., Laliberte M.-F., Boulet M. Interfacial properties of milk casein proteins // ACS Symposium series-American Chemical Society (USA). 1987. P. 677–686.
74. Home D. S., Parker T. G., Dalgleish D. G. Casein micelles, polycondensation and fractals // Food Colloids. 1989. № 75. P. 400–405.
75. Dalgleish D. G. Casein micelles as colloids: Surface structure and stabilities // Journal of dairy science. 1998. Vol. 81. № 11. P. 3013–3018.
76. Holt C. An equilibrium thermodynamic model of the sequestration of calcium phosphate by casein micelles and its application to the calculation of the partition of salts in milk // Journal of Dairy Science. 2013. Vol. 96 (10). P. 421–434.
77. Horne D. S. Casein micelle structure: models and muddles // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2006. Vol. 11. № 2–3. P. 148–153.
78. De Kruif C. G., Holt C. Casein micelle structure, functions and interactions // Advanced Dairy Chemistry – 1 Proteins. Springer, Boston, MA. 2003. P. 233–276.
79. Dalgleish D. G., Spagnuolo P. A., Goff H. D. A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field-emission scanning electron microscopy // International Dairy Journal. 2004. Vol. 14. № 12. P. 1025–1031.
80. El'chaninov V. V. Present day knowledge about casein micelles structure // Молочная промышленность. 2011. № 3. С. 77–78.
81. Farrell Jr H. M., Malin E. L., Brown E. M., Qi P. X. Casein micelle structure: What can be learned from milk synthesis and structural biology? // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2006. Vol. 11. № 2–3. P. 135–147.
82. Kumosinski T. F., King G., Farrell H. M. An energy-minimized casein submicelle working model // Journal of protein chemistry. 1994. Vol. 13. № 8. P. 681–700.

83. De Kruif C. G., Huppertz T., Urban V. S., Petukhov A. V. Casein micelles and their internal structure // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 171. P. 36–52.
84. Morr C. V. Physico-chemical basis for functionality of milk proteins // *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsber.* 1983. Vol. 35. № 3. P. 330–344.
85. Schmidt D.G. Colloidal aspects of casein // *Netherlands Milk and Dairy Journal*. 1980. Vol. 34. № 1. P. 42–64.
86. Walstra P. On the stability of casein micelles // *Journal of Dairy Science*. 1990. Vol. 73. № 8. P. 1965–1979.
87. Lucey J. A. The relationship between rheological parameters and whey separation in milk gels // *Food Hydrocolloids*. 2001. Vol. 15. № 4–6. P. 603–608.
88. Lucey J. A. Formation and physical properties of milk protein gels // *Journal of Dairy Science*. 2002. Vol. 85. № 2. P. 281–294.
89. Fox P. F., Uniacke-Lowe T., McSweeney P. L. H., O'Mahony J. A. *Chemistry and biochemistry of cheese // Dairy Chemistry and Biochemistry*. Springer International Publishing, 2015. P. 499–546.
90. Xu Y. et al. Effect of calcium sequestration by ion-exchange treatment on the dissociation of casein micelles in model milk protein concentrates // *Food Hydrocolloids*. 2016. Vol. 60. P. 59–66.
91. Dybing S.T., Bhaskar G.V., Dunlop F.P., Fayerman A.M., Whitton M.J. Modified milk protein concentrates and their use in making gels an dairy products. Patent WO/2002/082917.
92. Bhaskar G. V. Dairy product and process. U.S. Patent Application No. 12/439,471, 2010.
93. Bhaskar G. V., Gao H., Donk R. K. Dairy product and process : заяв. пат. 13810161 США. 2013.
94. Харитонов В. Д., Агаркова Е. Ю., Будрик В. Г. Актуальные пути повышения качества и безопасности молока // *Переработка молока*. 2010. № 10. С. 26–27.
95. Плотнікова Р. В. Технологія напівфабрикатів десертної продукції на основі молока знежиреного з регульованим складом сольової системи : дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16. Х.: ХДУХТ, 2014. 183 с.
96. Mittal V. A. et al. Influence of calcium depletion on iron-binding properties of milk // *Journal of dairy science*. 2015. Vol. 98. № 4. P. 2103–2113.
97. McMahon D. J., Oommen B. S. Casein micelle structure, functions, and interactions // *Advanced dairy chemistry*. Springer, Boston, MA, 2013. P. 185–209.
98. Van Vliet T., Lakemond C. M. M., Visschers R. W. Rheology and structure of milk protein gels // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2004. Vol. 9. № 5. P. 298–304.

99. O'Connell J. E., Fox P. F. The two-stage coagulation of milk proteins in the minimum of the heat coagulation time-pH profile of milk: Effect of casein micelle size // *Journal of dairy science*. 2000. Vol. 83. № 3. P. 378–386.
100. O'Connell J. E., Fox P. F. Heat-induced coagulation of milk // *Advanced Dairy Chemistry–1 Proteins*. Springer, Boston, MA, 2003. P. 879–945.
101. Харитонов В. Д., Евдокимов И. А., Алиева Л. Р. Тенденции развития технологий переработки молока // *Молочная промышленность*. 2003. № 10. С. 5–8.
102. Phadungath C. The mechanism and properties of acid-coagulated milk gels // *Songklanakarin J. Sci. Technol*. 2005. Vol. 27. № 2. P. 433–448.
103. Lucey J. A., Singh H. Acid coagulation of milk // *Advanced Dairy Chemistry–1 Proteins*. Springer US, 2003. P. 1001–1025.
104. Lucey J. A. Acid Coagulation of Milk // *Advanced Dairy Chemistry*. Springer New York, 2016. P. 309–328.
105. Le Bon Ch., Nicolai T., Durand D. Kinetics of aggregation and gelation of globular proteins after heat-induced denaturation. *Macromolecules*. 1999. Vol. 32. № 19. P. 6120–6127.
106. Castillo M., Lucey J. A., Payne F. A. The effect of temperature and inoculum concentration on rheological and light scatter properties of milk coagulated by a combination of bacterial fermentation and chymosin. Cottage cheese-type gels // *International Dairy Journal*. 2006. Vol. 16. № 2. P. 131–146.
107. Остроумов Л. А., Бобылин В. В. Основные закономерности формирования мягких кислотно-сычужных сыров // *Сыроделие*. 1999. № 1. С. 21.
108. St-Gelais D., Haché S. Effect of β -casein concentration in cheese milk on rennet coagulation properties, cheese composition and cheese ripening // *Food Research International*. 2005. Vol. 38. № 5. P. 523–531.
109. Lucey J. A., Tamehana M., Singh H., Munro P. A. Rheological properties of milk gels formed by a combination of rennet and glucono- δ -lactone // *Journal of Dairy Research*. 2000. Vol. 67. № 3. P. 415–427.
110. Walstra P., Geurts T. J., Walstra P., & Wouters, J.T. *Dairy science and technology* // CRC press, 2005. 445 p.
111. Шингарёва Т. И., Скапцова Н. А. Исследование возможности использования восстановленного молока при производстве белковых продуктов способом термокислотной коагуляции // *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2010. № 38 (2). С. 213–218.
112. Hyslop D. B. Enzymatic coagulation of milk // *Advanced Dairy Chemistry–1 Proteins*. Springer, Boston, MA, 2003. P. 839–878.
113. Gastaldi E., Pellegrini O., Lagaude A., de la Fuente B. T. Functions of added calcium in acid milk coagulation // *Journal of food science*. 1994. Vol. 59. № 2. P. 310–312.

114. O'Connell J. E., Saracino P., Huppertz T., Uniake T., De Kruif C. G., Kelly A. L., Fox P. F. (2006). Influence of ethanol on the rennet-induced coagulation of milk // *Journal of dairy research*. 2006. Vol. 73. № 3. P. 312–317.

115. Афанасьева Е. О. Совершенствование термостатного способа производства йогурта: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04. Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2015.

116. Мироненко И. М., Сиденко Ю. А. Исследование динамики рН и ионного кальция при формировании кислотных сгустков // *Актуальные проблемы техники и технологии переработки молока: сборник научных трудов с международным участием; вып. 13 / под ред. А. А. Майорова. Барнаул: АЗБУКА, 2015. С. 122–130.*

117. Смирнова И. А., Гралевская И. В., Штригуль В. К., Смирнов Д. А. Исследование способов коагуляции молока с целью формирования микропартикулятов белков молока // *Техника и технология пищевых производств*. 2012. № 3 (26).

118. Иванова С. А. Стохастическая модель кислотной коагуляции в дисперсных системах обезжиренного молока // *Техника и технология пищевых производств*. 2010. № 3 (18).

119. Забодалова Л. А., Паткуль Г. М. (1982). Исследование процесса структурообразования при кислотной коагуляции белков молока // *XXI Международный молочный конгресс*. 1982. Т. 1.

120. Назаров П. В. Порог кислотной коагуляции как один из физико-химических параметров исследования молока // *Приволжский научный вестник*. 2016. № 6 (58).

121. Остроумов Л. А., Осинцев А. М., Смирнова И. А., Глушаков М. А., Чеботарев А. Л. Феноменологическая модель термокислотной коагуляции белков обезжиренного молока // *Техника и технология пищевых производств*. 2011. № 1 (20).

122. Осинцев А. М., Брагинский В., Чеботарев А. Л., Осинцева М. А., Сырцева А. П. Исследование термокислотной коагуляции молока термографическим методом // *Техника и технология пищевых производств*. 2013. № 4 (31).

123. Асташенко Е. Б., Осинцев А. М., Остроумова Т. Л. Компьютерное моделирование кислотной коагуляции молока // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2007. № 3. С. 62–63.

124. Banon S., & Hardy, J. Study of acid milk coagulation by an optical method using light reflection // *Journal of dairy research*, 1991. Vol. 58(1). P. 75–84.

125. O'Connell J. E., Fox P. F. The two-stage coagulation of milk proteins in the minimum of the heat coagulation time-pH profile of milk: Effect of casein micelle size // *Journal of dairy science*. 2000. Vol. 83. № 3. P. 378–386.
126. Cross K. J. et al. Physicochemical characterization of casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate nanocomplexes // *Journal of Biological Chemistry*. 2005. Vol. 280. № 15. P. 15362–15369.
127. Lewis M. J. The measurement and significance of ionic calcium in milk—a review // *International Journal of Dairy Technology*. 2011. Vol. 64. № 1. P. 1–13.
128. Udabage P., McKinnon I. A. N. R., Augustin M. A. N. N. Mineral and casein equilibria in milk: effects of added salts and calcium-chelating agents // *Journal of Dairy Research*. 2000. Vol. 67. № 3. P. 361–370.
129. Singh H. Heat stability of milk // *International Journal of Dairy Technology*. 2004. Vol. 57. № 2–3. P. 111–119.
130. Huppertz T., Kelly A. L., Fox P. F. Effects of high pressure on constituents and properties of milk // *International Dairy Journal*. 2002. Vol. 12. № 7. P. 561–572.
131. Мироненко И. М., Чорей Е. В., Жарков Р. В., Сухоруков М. В. Роль кальция при переработке молока // *Сыроделие и маслоделие*. 2008. № 3. С. 27–28.
132. Lin S. H. C., Leong S. L., Dewan R. K., Bloomfield V. A., Morr C. V. Effect of calcium ion on the structure of native bovine casein micelles // *Biochemistry*. 1972. Vol. 11. № 10. P. 1818–1821.
133. Pandalaneni K., Amamcharla J. K., Marella C., & Metzger, L.E. Influence of milk protein concentrates with modified calcium content on enteral dairy beverage formulations: Physicochemical properties // *Journal of dairy science*, 2018. P. 9714–9724.
134. De Kort E., Minor M., Snoeren T., Van Hooijdonk T., Van der Linden E. Effect of calcium chelators on heat coagulation and heat-induced changes of concentrated micellar casein solutions: the role of calcium-ion activity and micellar integrity // *International Dairy Journal*. 2012. Vol. 26. № 2. P. 112–119.
135. Dumpler J., Kieferle I., Wohlschläger H., Kulozik U. Milk ultrafiltrate analysis by ion chromatography and calcium activity for SMUF preparation for different scientific purposes and prediction of its supersaturation // *International Dairy Journal*. 2017. Vol. 68. P. 60–69.
136. De Kort E., Minor M., Snoeren T., Van Hooijdonk T., Van Der Linden E. Calcium-binding capacity of organic and inorganic ortho- and polyphosphates // *Dairy Science and Technology*. 2009. Vol. 89. № 3–4. P. 283–299.
137. Da Costa C. P., Okruszek A., Sigel H. Complex formation of divalent metal ions with uridine 5'-O-thiomonophosphate or methyl thiophosphate: comparison of complex stabilities with those of the parent phosphate ligands // *ChemBioChem*. 2003. Vol. 4. № 7. P. 593–602.

138. Martin C. J., Evans W. J. Phytic acid-metal ion interactions. II. The effect of pH on Ca (II) binding // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1986. Vol. 27. № 1. P. 17–30.
139. Philippe M., Le Graet Y., Gaucheron F. The effects of different cations on the physicochemical characteristics of casein micelles // *Food Chemistry*. 2005. Vol. 90. № 4. P. 673–683.
140. Stewart A. F. et al. Complete nucleotide sequences of bovine α 2- and P-casein cDNAs: comparisons with related sequences in other species // *Molecular biology and evolution*. 1987. Vol. 4. № 3. P. 231–241.
141. Юкало В. Г. Білки казеїнового комплексу коров'ячого молока та продукти їх протеолізу за дії ферментів молочнокислих бактерій: автореф. дис. ... докт. біол. Наук: 03.00.04. Львів: УААН, 2007. 21 с.
142. Kinsella J. E., Morr C. V. Milk proteins: physicochemical and functional properties // *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*. 1984. Vol. 21. № 3. P. 197–262.
143. Kinsella J. E., Whithead D. M. Modification of milk proteins to improve functional properties and applications // *XXII Intern. Dairy Congress*. 1986. P. 791–804.
144. Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., & McSweeney P.L. Chemistry of milk constituents. In *Fundamentals of Cheese Science* // Springer, Boston, MA, 2017. P.71–104.
145. Anema S.G. Role of colloidal calcium phosphate in the acid gelation properties of heated skim milk // *Food Chemistry*. 2009. Vol. 114. № 1. P. 161–167.
146. Corredig M., Dalgleish D. G. Effect of temperature and pH on the interactions of whey proteins with casein micelles in skim milk // *Food Research International*. 1996. Vol. 29. № 1. P. 49–55.
147. Philippe M., Le Graët Y., Gaucheron F. The effects of different cations on the physicochemical characteristics of casein micelles // *Food Chemistry*. 2005. Vol. 90. № 4. P. 673–683.
148. Guo C. et al. Casein precipitation equilibria in the presence of calcium ions and phosphates // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003. Vol. 29, № 4. P. 297–307.
149. Huppertz T. *Chemistry of the Caseins* // *Advanced dairy chemistry* . Springer, Boston, MA, 2013. PP. 135–160.
150. Famelart M. H., Le Graet Y., Raulot K. Casein micelle dispersions into water, NaCl and CaCl₂: physicochemical characteristics of micelles and rennet coagulation // *International Dairy Journal*. 1999. Vol. 9. № 3–6. P. 293–297.
151. Faka M. et al. The effect of free Ca²⁺ on the heat stability and other characteristics of low-heat skim milk powder // *International Dairy Journal*. 2009. Vol. 19. № 6–7. P. 386–392.

152. Holt C. Structure and stability of bovine casein micelles // *Advances in Protein Chemistry*. 1992. Vol. 43. P. 63–151.

153. Dickinson E., Golding M. Influence of calcium ions on creaming and rheology of emulsions containing sodium caseinate // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. Vol. 144, № 1–3. P. 167–177.

154. Dorea J.G. Calcium and phosphorus in human milk // *Nutrition Research*. 1999. Vol. 19. № 5. P. 709–739.

155. McSweeney S. L., Mulvihill D. M., O'Callaghan D. M. The influence of pH on the heat-induced aggregation of model milk protein ingredient systems and model infant formula emulsions stabilized by milk protein ingredients // *Food Hydrocolloids*. 2004. Vol. 18. № 1. P. 109–125.

156. Auty M. A. E. et al. The application of microscopy and rheology to study the effect of milk salt concentration on the structure of acidified micellar casein systems // *Food Hydrocolloids*. 2005. Vol. 19. № 1. P. 101–109.

157. Schrader K., Buchheim W., Morr C. V. High pressure effects on the colloidal calcium phosphate and the structural integrity of micellar casein in milk // *Food/Nahrung*. 1997. – Vol. 41. № 3. P. 133–138.

158. Renhe I.R. T., Indris L.M., & Corredig M. Effect of calcium chelators on heat stability and heat-induced changes of milk microfiltered concentrates // *International Dairy Journal*, 2018. Vol. 82. *PP.* 4-10.

159. Roig M. J. et al. Calcium bioavailability in human milk, cow milk and infant formulas - comparison between dialysis and solubility methods // *Food Chemistry*. 1999. Vol. 65. № 3. P. 353–357.

160. Schmitt M. et al. Effect of temperature on the salt balance of milk studied by capillary ion electrophoresis // *Journal of Chromatography A*. 1993. Vol. 640. № 1–2. P. 419–424.

161. Коваленко Д. Н. Новые методы анализа молочных продуктов // *Молочная промышленность*. 2008. № 3. С. 43–46.

162. Кочубей-Литвиненко О. В. и др. О воздействии электроискровых разрядов на свойства молочной сыворотки // *Импульсные процессы в механике сплошных сред : материалы IX Международной научной конференции*, 2011. Н.: НАН, 2011. С. 227–230.

163. Пашинский В. А., Дубодел И. Б., Кривовязенко Д. И. Энергоэффективная технология электрокоагуляции белков // *Экологический вестник*. 2010. С. 101.

164. Чабанова О. Б., Недобійчук Т. В., Могилянська Н. О., Скрипніченко Д. О. Вплив способів отримання харчового казеїну на розчинність // *Харчова наука і технологія*. 2010. № 2. С. 87–90.

165. Гринченко Н., Тютюкова Д., Пивоваров П. Модифікація структури та функціонально-технологічних властивостей казеїну: наукові та прикладні аспекти // *Харчова наука та технологія*. 2017. Т. 11. № 1. С. 57–68.

166. Губанова А. О., Кулікова О. В., Нікорич В. З. Використання моделі міцели для підвищення рівня знань з електрики в процесі вивчення фізики у ВНЗ // Збірник наукових праць Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка. Серія педагогічна. 2012. № 18.

167. Ménard O. et al. Buffalo vs. cow milk fat globules: Size distribution, zeta-potential, compositions in total fatty acids and in polar lipids from the milk fat globule membrane // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 120. № 2. P. 544–551.

168. Bouzid H. et al. Impact of zeta potential and size of caseins as precursors of fouling deposit on limiting and critical fluxes in spiral ultrafiltration of modified skim milks // *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 314. № 1-2. P. 67–75.

169. Chen B., & O'Mahony J.A. Impact of glucose polymer chain length on heat and physical stability of milk protein-carbohydrate nutritional beverages // *Food chemistry*. 2016. Vol. 211. PP. 474–482.

170. Курьянова Н. Х. Физические свойства молока // *Наука в современных условиях: от идеи до внедрения*. 2014. № 1. С. 340–343.

171. Дымар О.В. Научное обоснование и разработка технологий комплексного использования продуктов переработки молока: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.18.04. Минск: ВНИИМП, 2016. 46 с.

172. Gao R. et al. Accurate determination of the Ca^{2+} activity in milk-based systems by Ca-ISE: Effects of ionic composition on the single Ca^{2+} activity coefficient and liquid junction potentials // *Food chemistry*. 2011. Vol. 129. № 2. P. 619–623.

173. Lucey J. A. et al. Effect of heat treatment on the physical properties of milk gels made with both rennet and acid // *International Dairy Journal*. 2001. Vol. 11. № 4. P. 559–565.

174. Torikata Y., Ishihara J., Yano T. Protein coagulation through reversible and irreversible bindings of calcium // *Agricultural and Biological Chemistry*. 1987. Vol. 51. № 3. P. 707–714.

175. Udabage P., McKinnon I.R., Augustin M. A. Effects of mineral salts and calcium chelating agents on the gelation of renneted skim milk // *Journal of Dairy Science*. 2001. Vol. 84. № 7. P. 1569–1575.

176. Gao R. et al. Modelling ion composition in simulated milk ultrafiltrate (SMUF). I: Influence of calcium phosphate precipitation // *Food chemistry*. 2010. Vol. 122. № 3. P. 700–709.

177. Tanaka M. et al. Relation of calcium activity in milk and milk production of holstein cows in hot season // *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*. 2011. Vol. 24. № 10. P. 1372–1376.

178. Донская Г. А. Влияние ионообменной обработки на состав молока и молочных продуктов // М.: ЦНИИТЭИмясомолпром СССР. 1979. 27 с.

179. Танащук С., Савченко О., Ніколайчук А. Застосування іонообмінних смол // Харчова і переробна промисловість. 2006. № 2. С. 23–25.
180. Храмов А. Г. Применение ионного обмена в молочной промышленности // М.: ЦНИИТЭИмясомолпром СССР. 1972. 45 с.
181. Соколова Л. И. Применение ионообменных процессов для повышения термостабильности молока: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 15.18.04. М.: Москва, 1975. 21 с.
182. Ольшанова К. М. Применение ионитов в пищевой промышленности // М.: ГОСИНТИ, 1961. 28 с.
183. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В.°С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., 1960. 356 с.
184. Гельферих Ф. Иониты. М., 1962. 490 с.
185. Панфилова Н. Е. Ионитное молоко: (отраслевое консультирование. Технологии) [Электронный ресурс] // Молоко и здоровье. Минск: Ураджай, 1972. Режим доступа: <http://www.agro.sakha.ru>.
186. Шапошникова З. Б. Применение солевых форм ионитов для изменения солевого состава и свойств молока: канд. дисс. техн. пищ. ин-т–Киев, 1954. 25 с.
187. Дымар О.°В. Модификация физико-химических характеристик молочного сырья методами ионного обмена и гель-фильтрации: Монография. Минск: РУП «Институт мясомолочной промышленности», 2013. 55 с.
188. Донская Г. А., Дрожжин В. М. Ионообменные процессы в переработке молока // Молочная промышленность. 2008. № 7. С. 50–51.
189. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes. Elsevier, 2004. Vol. 9. 345 p.
190. Noble R. D., Stern S. A. (Ed.). Membrane separations technology: principles and applications. Elsevier, 1995. Vol. 2. 713 p.
191. Brans G. et al. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges // Journal of Membrane Science. 2004. Vol. 243. № 1–2. P. 263–272.
192. Pouliot Y. Membrane processes in dairy technology—From a simple idea to worldwide panacea // International Dairy Journal. 2008. Vol. 18. № 7. P. 735–740.
193. Mayer H. K., Heidler D., Rockenbauer C. Determination of the percentages of cows', ewes' and goats' milk in cheese by isoelectric focusing and cation-exchange HPLC of γ - and para- κ -caseins // International Dairy Journal. 1997. Vol. 7. № 10. P. 619–628
194. Колесникова С. Н. Фосфатная болезнь молока [Электронный ресурс] / <http://www.nextonmarket.com/articles/read/914>.
195. Федушинов П. А. Использование системы Будал 935 // Продукты & Ингредиенты. 2007. С. 63–67.

196. Постнова И. В. Формирование и физико-химические свойства гомогенных альгинатных гелей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М.: РГБ, 2003. 146 с.
197. Johnson F. A., Craig D. Q., Mercer A. D. Characterization of the block structure and molecular weight of sodium alginates // *Journal of pharmacy and pharmacology*. 1997. Vol. 49. № 7. P. 639–643.
198. Soares J. P. et al. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt // *Eclética Química*. 2004. Vol. 29. № 2. P. 57–64.
199. Sellimi S. et al. Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed // *International journal of biological macromolecules*. 2015. Vol. 72. P. 1358–1367.
200. Bhattarai N. et al. Alginate based nanofibrous scaffolds: Structural, mechanical, and biological properties // *Advanced Materials*. 2006. Vol. 18. № 11. P. 1463–1467.
201. Augst A. D., Kong H. J., Mooney D. J. Alginate hydrogels as biomaterials // *Macromolecular bioscience*. 2006. Vol. 6. № 8. P. 623–633.
202. Усов А. И., Чижив О. С. Химическое исследования водорослей. М.: Знание, 1988. 48 с.
203. Rees D. A. Structure conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks // *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 1969. Vol. 24. P. 267–332.
204. Fisher F. G. Die Polyuronsauren der braunalgen Kolenhydrate der Aigen // Part I. *Z. Physiol. Chem.* 1955. P. 186–203.
205. Haug A., Larsen B. A study on the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis // *Proceedings of the Fifth International Seaweed Symposium, Halifax, August 25–28, 1965*. 1966. P. 271–277.
206. Haug A. et al. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid // *Acta Chem Scand*. 1967. Vol. 21. P. 691–704.
207. Haug A. et al. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates // *Acta Chem Scand*. 1967. Vol. 21. № 3. P. 768–778.
208. Penman A., Sanderson G. R. A method for the determination of uronic acid sequence in alginates // *Carbohydrate Research*. 1972. Vol. 25. № 2. P. 273–282.
209. Atkins E. D. T., Mackie W., Smolko E. E. Crystalline structures of alginic acids // *Nature*. 1970. Vol. 225. № 5233. P. 626.
210. Morris E. R., Rees D. A., Thom D. Characterization of polysaccharide structure and interactions by circular dichroism: order–disorder transition in the calcium alginate system // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1973. № 7. P. 245–246.
211. Grant G. T. et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model // *FEBS letters*. 1973. Vol. 32. № 1. P. 195–198.

212. Шматенко О. П. Наукове обґрунтування хімічних методів отримання кальцій-натрію альгінату для потреб військової медицини: автореф. дис ... канд. фармацевт. наук: 15.00.02. Київ. мед. акад. післядиплом. освіти ім. П. Л. Шупика. К., 2004. 21 с.
213. Пивоваров Є. П. Технологія драгледоподібної десертної продукції з використанням систем крохмаль-функціональний полісахарид: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16. Х.: ХДУХТ, 2003. 157 с.
214. [Гринченко Н. Г.](#) Технологія реструктурованих напівфабрикатів на основі рибної сировини: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16. Х.: ХДУХТ, 2005. 20 с.
215. Рябець О. Ю. Технологія аналогу ікри чорної з використанням альгінату натрію: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16. Х.: ХДУХТ, 2008. 19 с.
216. Пестіна Г.О., Пивоваров Є.П. Структурномеханічні властивості гелів альгінату натрію, одержаних у присутності CaCO₃ та D-глюконо-δ-лактону // Вестник НТУ «ХПІ». 2005. № 26. С. 125 – 132.
217. Пивоварова О. П. Технологія напівфабрикатів реструктурованих на основі печериць: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.16. Х.: ХДУХТ, 2009. 20 с.
218. Донская Г. А., Дрожжин В. М., Гривкова А. И. Избирательные сорбенты растительного происхождения для очистки молока от стронция // Молочная промышленность. 1998. № 1. С. 31–32.
219. Papageorgiou S. K. et al. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* // Journal of Hazardous Materials. 2006. Vol. 137. № 3. P. 1765–1772.
220. Deze E. G. et al. Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ ion sorption // Chemical engineering journal. 2012. Vol. 209. P. 537–546.
221. Mata Y. N. et al. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus* // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 163. № 2–3. P. 555–562.
222. Сафонова О.Н., Перцевой Ф.В., Гринченко О.А. и др. Системные исследования технологий переработки продуктов питания. Харьков: ХГУПТ, 2000. 199 с.
223. Tsenkova R., Atanassova S., Itoh K., Ozaki Y., & Toyoda K. Near infrared spectroscopy for biomonitoring: Cow milk composition measurement in a spectral region from 1,100 to 2,400 nanometers // Journal of animal science, 2000. Vol. 78(3). P. 515–522.
224. Ahmad S. et al. Effects of acidification on physico-chemical characteristics of buffalo milk: A comparison with cow's milk // Food Chemistry. 2008. Vol. 106. № 1. P. 11–17.

225. Ye A. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications—a review // *International journal of food science & technology*. 2008. Vol. 43. № 3. P. 406–415.
226. Martin C. R. Review of infant feeding: key features of breast milk and infant formula // *Nutrients*. 2016. Vol. 8. № 5. P. 279.
227. Шатнюк Л. Н. и др. Обогащение молочных продуктов: научное обоснование, нормативная база, практические решения // *Молочная промышленность*. 2010. № 10. С. 34–39.
228. Tromp R. H. Et al. On the mechanism of stabilisation of acidified milk drinks by pectin // *Food Hydrocolloids*. 2004. Vol. 18. № 4. P. 565–572.
229. Livney Y. D. Milk proteins as vehicles for bioactives // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2010. Vol. 15. № 1. P. 73–83.
230. Голинько О. Н. Кисломолочная продукция: проблемы использования пробиотиков // *Продукты & Ингредиенты*. 2005. № 8. С. 28–29.
231. Смирнова Е. А., Кочеткова А. А. Рынок функциональных молочных продуктов // *Молочная промышленность*. 2011. № 2. С. 63–67.
232. Cassandro M. et al. Genetic aspects of milk coagulation properties in dairy cattle // *Poljoprivreda*. 2007. Vol. 13. № 1. P. 30–34.
233. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. Т. 5.
234. де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. Рипол Классик, 2013.
235. Гиббс Д. Термодинамические работы. Рипол Классик, 2013.
236. N. Grynchenko Development a Theoretical Model for Intensification of Technological Processes for Manufacturing Dairy Products // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 1/11 (91). P. 22–32.
237. Стан та перспективи розвитку ринку харчових інгредієнтів України / О. О. Гринченко, М. О. Янчева, Н. Г. Гринченко, Р. В. Плотнікова // *Продукты & Ингредиенты*. 2013. № 3 (100). С. 10–12.
238. Актуальні проблеми використання мікроінгредієнтів в технології харчової продукції / О. О. Гринченко, М. О. Янчева, Н. Г. Гринченко, Б. Б. Ботштейн, О. П. Неклеса, Р. В. Плотнікова, Л. В. Кричківська // *Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности: Сборник материалов I Международной научно-практической конференции, 10-13 июня, 2013 г. Х., 2013. С. 256-261.*
239. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: Роль ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 376 с.
240. Кяйвярйнен А. И. Динамическое поведение белков в водной среде и их функции. Л.: Наука: Ленингр. отд-ние, 1980. 271 с.

241. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Изд. 2-е, пер. и доп. Л.: Химия, 1976. 328 с.

242. Гринченко Н. Г. Перспективні напрямки регулювання функціонально-технологічних властивостей молока / Н. Г. Гринченко, Д. О. Тютюкова // Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості : Міжнар. наук.-практ. конф., 8-10 листопада 2016 р. : [програма і матеріали]. / Нац. ун-т харч. технологій. К.: НУХТ, 2016. С. 64–65.

243. Тютюкова Д. О, Гринченко Н. Г., Пивоваров П. П., Гринченко О. О. Аналіз технологій продукції з сиру кисломолочного як передумова інноваційного задуму нової продукції // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. / [редкол. : О. І. Черевко (відпов. ред.) та ін.]. Харків : ХДУХТ, 2017. Вип. 1 (25). С. 103–117.

Наукове видання

ГРИНЧЕНКО Наталя Геннадіївна

ГРИНЧЕНКО Ольга Олексіївна

ПИВОВАРОВ Павло Петрович

ПОГОЖИХ Микола Іванович

**НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВФАБРИКАТІВ
НА ОСНОВІ МОЛОЧНОЇ СИРОВИНИ,
ОДЕРЖАНИХ ШЛЯХОМ РЕАЛІЗАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ
ЛАКТОКАЛЬЦІЮ**

Монографія

ТОМ 1.

**РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА МОЛОЧНИХ
ПРОДУКТІВ**

За авторською редакцією

План 2023 р., поз. 20 / ____

Підп. до друку __.__.2023. Формат 60×84 1/16. Папір офсет. Друк офс.
Ум. друк. арк. 6,1. Тираж 300 прим.
